UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DA SÉRIE $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$

por

CLÁUDIA ADRIANA DA SILVA

Universidade Federal de Sergipe
Cidade Universitária "Prof. José Aloísio de Campos"
São Cristóvão - Sergipe - Brasil

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DA SÉRIE $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$

CLÁUDIA ADRIANA DA SILVA

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Física pela Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Pós-Graduação em Física, Área Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Nelson O. Moreno Salazar

SÃO CRISTÓVÃO

2012

Dedicatória

Dedico a Deus
e a minha família

Agradecimentos

A realização deste trabalho só foi possível devido a colaboração, auxílio e amizade de muitas pessoas. Expressar formalmente a gratidão que dedico a elas, não é uma tarefa fácil. Gostaria eu, que a minha imperfeição não acarretasse em omições ou injustiças no agradecimento as estas pessoas que me auxiliaram durante esta longa caminhada. Quero agradecer a todos aqueles que fizeram parte desta realização.

Primeiramente, agradeço a Deus, por escutar as minhas orações e me conceder coragem e ânimo para enfrentar os obstáculos da vida.

Agradeço ao meu orientador, professor Nelson, por aceitar o desafio da minha orientação. Agradeço principalmente por acreditar em mim e por me presentear com sua confiança e amizade.

Os amigos desta caminhada foram muitos, agradeço a todos que me apoiaram com sua amizade. Porém, de uma maneira especial, pela participação direta neste trabalho, eu quero gradecer:

ao Jonas que me incentivou ao primeiro passo, agradeço pelo auxílio e pelas palavras de incentivo;

ao Benjamim, que esteve presente desde o início, agradeço por compartilhar as angústias, dividir as vitórias e por muitas vezes compartilhar as lágrimas.

ao Marcos Cleisson por ter sido o ombro amigo em quem sempre pude confiar, agradeço pelos valorosos conselhos e por tanto ter me ajudado com o trabalho prático e com as discussões. Agradeço por todas as vezes que me disse: "seu trabalho é muito interessante". Agradeço pela orientação nos momentos em que mais precisei.

Ao amigos de longe, que ficaram no Rio Grande do Sul, agradeço pelo incentivo virtual. Agradeço principalmente à Naura e ao Vinicius, amigos de longa data e que para sempre amigos serão. Agradeço pelo seu carinho.

Agradeço imensamente à minha família. Aos meus irmãos pelo incentivo moral, pelo carinho e pelo auxilio finaceiro quando foi necessário. Principalmente agradeço ao meus pais que mesmo com lágrimas nos olhos, por ver a filha partir, sempre me apoiaram a

seguir em frente e me auxiliaram com o pouco que tinham, mas que para mim foi muito.

Agradeço, de maneira especial ao meu namorado Leonardo, pelo seu amor, carinho, atenção e cuidado nas horas mais difíceis. Mas principalmente agradeço pela paciência.

Agradeço também a Unijuí e aos professores do DeFEM pela formação. De maneira especial, agradeço aos professores Hélio Bonadimann e Nelson Toniazzo e ao laboratorista Pedro. Agradeço por sua amizade e incentivos.

Agradeço ao povo sergipano, pela acolhida.

Agradeço aos professores do DFI da UFS pela formação.

Agradeço também aos funcionários e técnicos do DFI UFS.

Agradeço à Unicamp e em especial ao professor Kleber Pirota por conceder o uso do magnetômetro VSM para algumas medidas de alta temperatura. Agradeço também aos alunos do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas, em especial a Fani e a Lenina pela acolhida e auxilio com as medidas.

Aradeço ao apoio financeiro da CAPES com a concessão da bolsa de estudos.

Sumário

Lista de Figuras **vi**

Lista de Tabelas **xiv**

Resumo **xv**

Abstract **xvi**

1 Introdução **1**

2 Aspectos Gerais **4**

2.1 Compostos da família das perovskitas 4

2.1.1 Propriedades Estruturais 6

2.2 Propriedades magnéticas da matéria 10

2.2.1 Diamagnetismo 12

2.2.2 Paramagnetismo 13

2.2.3 Ferromagnetismo 15

2.2.4 Antiferromagnetismo 18

2.2.5 Ferrimagnetismo 19

2.2.6 Reorientação de spin 20

2.2.7 Efeito Magnetocalórico(EMC) 22

2.3 Método Rietveld de refinamento 24

3 Detalhes Experimentais **28**

3.1 Método de reação de combustão 28

3.1.1 Síntese das amostras pelo método de combustão 31
3.2 Rota cerâmica (reação de estado sólido) 34
3.2.1 Síntese da amostra $SmMnO_3$ por reação de estado sólido 35
3.3 Caracterização Estrutural 35
3.4 Caracterização Magnética 36

4 Resultados **38**
4.1 Resultados estruturais 38
4.1.1 Identificação dos padrões de difração de Raios x 39
4.1.2 Refinamento dos padrões de difração pelo método Rietveld 43
4.2 Resultados magnéticos 48
4.2.1 Amostras com transição magnética acima da temperatura ambiente 60
4.2.2 Amostras com transição magnética abaixo da temperatura ambiente 80
4.2.3 $SmMnO_3$: um caso de memória magnética 90
4.3 Discussões gerais 102

5 Conclusões e Perspectivas **110**

6 Referências Bibliográficas **112**

Apêndice A – Métodos Experimentais **117**
A.1 Difratometria de Raios X 117
A.2 Magnetometria 121

Apêndice B – Publicações **126**

Lista de Figuras

2.1 Estrutura de perovskita ideal simples cúbica. 7

2.2 Representação alternativa da estrutura de perovskita ideal simples cúbica . 7

2.3 Estrutura de perovskita dupla cúbica 8

2.4 Esquema do efeito Jahn-Teller no Mn^{3+} 10

2.5 Esquema vetorial do acoplamento spin-órbita. (BUSCHOW, BOER, 2003) 12

2.6 Configuração dos momentos magnéticos no estado paramagnético. 13

2.7 Representação do inverso da susceptibilidade dependente da temperatura para um paramagneto ideal. 15

2.8 Representação do alinhamento dos spins em material ferromagnético. . . . 15

2.9 Representação do fenômeno da histerese magnética. 16

2.10 Representação do fenômeno da formação de domínios magnéticos 16

2.11 Representação do inverso da susceptibilidade e da magnetização dependentes da temperatura para um ferromagneto. 17

2.12 Representação simplificada do ordenamento dos spins em uma célula unitária do antiferromagneto YMn_2Ge_2, próxima do zero absoluto. 18

2.13 Representação esquemática da T_N de um antiferromagneto. 19

2.14 Representação da organização dos momentos magnéticos do ferrimagneto $GdCo_5$. (BUSCHOW, BOER, 2003) 19

2.15 Representação do comportamento da susceptibilidade e do inverso da susceptibilidade de um ferrimagneto com a temperatura. (BUSCHOW, BOER, 2003) 20

2.16 Representação de eixo-fácil, cone-fácil e palno fácil de acordo com a configuração de K_2 e K_2. Retirado do livro de R. M. WHITE (2006) 21

2.17 Diagrama de variação de Entropia *vs.* Temperatura. Retirado de Souza (2010). 23

3.18 Processo de síntese por reação de combustão. a) Solução aquosa contendo os reagentes de partida em agitação magnética com 100°C. b) Formação do gel. c) Início do processo na chapa quente, o gel entra em ebulição. d) Início do processo de combustão, presença de fumaça de gases quentes. e) Início da formação da chama. f) Ápice da chama. g) Estágio final da chama e h) Formação da esponja. 33

4.19 Padrões de difração das amostras da série $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$, com x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, e 0.5. Identificação de acordo com padrão do $SmFeO_3$, ICSD 01-086-1330. Os índices dos planos cristalinos estão indicados acima dos picos. 40

4.20 Padrões de difração das amostras da série $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$, com x = 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, e 1. Identificação de acordo com padrão do $SmMnO_3$, ICSD 01-086-1330. Os índices dos planos cristalinos estão indicados acima dos picos. 41

4.21 Padrão de difração das amostras com dopagem de 0% a 50 %. Evidência dos picos de difração da família de planos {112} e {200}. É possível evidenciar o deslocamento dos picos para alto ângulo com o aumento da concentração de Mn. 42

4.22 Evidência dos picos de difração da família de planos {112} e {021}. 43

4.23 Variação do parâmetro de rede a em função da concentração de Mn. 45

4.24 Variação do parâmetro de rede b em função da concentração de Mn. 45

4.25 Variação do parâmetro de rede c em função da concentração de Mn. 46

4.26 Variação do volume da célula unitária em função da concentração de Mn. . 47

4.27 Variação do tamanho da partícula em função da concentração de Mn. . . . 48

4.28 Magnetização em função da temperatura para a série $RFeO_3$. A curva representada pela letra e corresponde à $R = Sm$. Retirado de Treves (1965). 49

4.29 Estrutura cristalográfica ortorrombica *Pbnm* (na primeira figura). Estrutura magnética dos íons na rede (na figura do centro). Estrutura magnética Γ_2. Retirado de Lee *et al* (2011). 50

4.30 Magnetização como função da temperatura para o composto $SmFeO_3$. Dados obtidos com simulação DFT. Retirado de Lee *et al* (2011). 51

4.31 Magnetização em função da temperatura para o $SmFeO_3$. No detalhe da figura podemos observar o fenômeno de magnetização reversa. Retirada de Lee *et al* (2011) 52

4.32 Em (a) temos a magnetização espontânea como função da temperatura, os triângulos cheios representam o $SmMnO_3$. Em (b), podemos observar a anisotropia da susceptibilidade magnética DC, medida para os três eixos cristalográficos. Retirado de Mukhin *et al* (2004), ... 53

4.33 Na escala à esquerda da figura temos a magnetização em função da temperatura. No lado direito temos dados de XMCD dependentes da temperatura. As linhas cheias representam medidas de magnetização em função da temperatura para diferentes campos. Os triângulos e quadrados abertos são medidas nas bordas K do manganês e L_3 do Samário, respectivamente, enquanto que os círculos abertos são a soma dos dois sinais de XMCD. Figura retirada de Jung et al. (2010) 54

4.34 Magnetização em função da temperatura para amostras da série $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$. Podemos perceber na figura o deslocamento da T_{comp} para baixas temperaturas. Retirado de Ivanov (2003). 56

4.35 Medidas de magnetização em função da temperatura do composto $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$, com concentrações de 10%, 20% e 30%. Retirado de Bouziane *et al.*(2005). 58

4.36 Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFeO_3$. No detalhe da figura temos a derivada da magnetização. As linhas pontilhadas indicam a temperatura critica (T_C) e a temperatura de reorientação de spin (T_{RS}). 60

4.37 Inverso da susceptibilidade molar em função da temperatura para a amostra $SmFeO_3$. 61

4.38 Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFeO_3$. Recorte da região de baixas temperaturas da curva de magnetização. A derivada da curva está sobreposta a mesma. 63

4.39 Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFeO_3$. Os campos magnéticos aplicados nas medidas foram: *a)* 100 Oe, *b)* 1000 Oe, *c)* 10 kOe, *d)* 20 kOe e *e)* 30 kOe. 64

4.40 Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$ na curva de cor preta. Sobreposta, temos a derivada da magnetização, em vermelho. A linha pontilhada indica a temperatura em que a magnetização atinge o valor máximo, região na qual poderia estar ocorrendo uma reorientação de spin. 65

4.41 Susceptibilidade e inverso da susceptibilidade em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$. A linha em rosa indica o ajuste da lei de Curie - Weiss. 66

4.42 Magnetização em função do campo magnético para a amostra $SmFe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$. A temperatura de medida foi 303 K. No detalhe da figura temos uma ampliação da região de baixos campos onde podemos evidenciar a remanência e a coercividade. 67

4.43 Magnetização em função do campo magnético medida em 433 K. O detalhe da figura mostra a região de baixos campos. 67

4.44 Magnetização de saturação em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$. 68

4.45 Magnetização remanente em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$. 68

4.46 Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.8}Mn_{0.2}O_3$. Sobreposta a curva de magnetização, com pontos azuis, temos a derivada da magnetização. 69

4.47 Magnetização em função do campo magnético para a amostra $SmFe_{0.8}Mn_{0.2}O_3$. A temperatura de medida foi 303 K. No detalhe da figura, destacamos a região de baixos campos. 70

4.48 Magnetização em função do campo magnético medida em 403 K. A região de baixos campos está destacada no detalhe da figura. 71

4.49 Campo coercivo em função da temperatura de medida para a amostra $SmFe_{0.8}Mn_{0.2}O_3$. 71

4.50 Magnetização remanente em função da temperatura de medida para a amostra $SmFe_{0.8}Mn_{0.2}O_3$. Assim como ocorre com o campo coercivo, é evidente que a magnetização remanente, também, diminui com o incremento da temperatura. 72

4.51 Magnetização de saturação em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.8}Mn_{0.2}O_3$. 72

4.52 Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$. O campo magnético usado na medida foi 1000 Oe. A derivada da magnetização, em azul, está sobreposta a mesma. 73

4.53 Susceptibilidade e inverso da susceptibilidade dependentes da temperatura. O ajuste da lei de Curie - Weiss está indicado com a linha laranja. A linhas pontilhadas indicam as temperaturas criticas T_C e T_{C2}. 75

4.54 Magnetização em função do campo magnético para amostra $SmFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$. A temperatura de medida foi 303 K. 76

4.55 Magnetização em função do campo magnético medida em 443 K. No detalhe da figura, enfatizamos a região de baixos campos. 76

4.56 Campo coercivo dependente da temperatura para a amostra $SmFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$. Observamos o decréscimo dos valores com o aumento da temperatura. . . . 77

4.57 Magnetização remanente dependente da temperatura para a amostra $SmFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$. Observamos o decréscimo dos valores com o aumento da temperatura, com exceção do ponto em 443 K. 77

4.58 Magnetização de saturação dependente da temperatura para a amostra $SmFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$. É evidente o decréscimo dos valores com o incremento da temperatura, exceto em 443 K. 78

4.59 Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.6}Mn_{0.4}O_3$. 79

4.60 Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.5}Mn_{0.5}O_3$. Na linha pontilhada temos a marcação de T_{RS}, em 223K, onde ocorre o máximo de um pico na magnetização. No detalhe, a derivada da magnetização. 81

4.61 Magnetização como função do campo magnético para a amostra $SmFe_{0.5}Mn_{0.5}O_3$. A temperatura de medida foi 303K. 82

4.62 Magnetização como função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.4}Mn_{0.6}O_3$. O campo magnético para a medida foi 100 Oe. No detalhe da figura a derivada da magnetização como função da temperatura. 83

4.63 Susceptibilidade e inverso da susceptibilidade como função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.4}Mn_{0.6}O_3$. Na linha em azul, temos o ajuste da região paramagnética com a lei de Curie - Weiss. 84

4.64 Magnetização como função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.3}Mn_{0.7}O_3$. A medida foi efetuada em 100 Oe. A lina pontilhada demarca o máximo do pico da magnetização em T'. No detalhe da figura a derivada da magnetização em função da temperatura. 85

4.65 Susceptibilidade e inverso da susceptibilidade como função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.3}Mn_{0.7}O_3$. A linha em azul é o ajuste da região paramagnética com a lei de Curie - Weiss. A linha pontilhada demarca a T_N, obtida com a derivada da magnetização. 86

4.66 Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.2}Mn_{0.8}O_3$. A medida foi realizada com campo magnético de 100 Oe. A linha pontilhada demarca a temperatura máxima do pico da magnetização em T^+. A derivada da magnetização está no detalhe da figura. 87

4.67 Susceptibilidade e inverso da susceptibilidade para a amostra $SmFe_{0.2}Mn_{0.8}O_3$. A linha preta demarca o ajuste da lei de Curie - Weiss e o pontilhado indica a temperatura de Neél. 88

4.68 Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.1}Mn_{0.9}O_3$. A medida foi realizada com campo magnético de 100 Oe. A derivada da magnetização está no detalhe da figura. 89

4.69 Susceptibilidade e inverso da susceptibilidade em função da temperatura para o composto $SmFe_{0.1}Mn_{0.9}O_3$. A linha em azul representa o ajuste da região paramagnética com a lei de Curie - Weiss. A linha pontilhada em rosa indica a T_N. 90

4.70 Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmMnO_3$, nos modos ZFC e FCC. O campo magnético aplicado foi de 3500 Oe. As linhas pontilhadas indicam a posição do máximo dos picos da magnetização. O detalhe da figura mostra a irreverssibilidade das curvas. A curva da linha preta sobreposta é a derivada da magnetização FCC. 91

4.71 Susceptibilidade e inverso da susceptibilidade como função da temperatura para o composto policristalino $SmMnO_3$ com campo magnético externo aplicado de 3500 Oe. A linha pontilhada indica a Temperatura de Neél. . . 92

4.72 Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmMnO_3$ para os diferentes campos de medida variando de 100 Oe até 70 kOe. As duas setas em destaque, mostram o comportamento de dois picos com o aumento do campo magnéticos aplicado. 93

4.73 Evolução, em função do campo, da posição do máximo do pico, abaixo da T_N das curvas FC da amostra $SmMnO_3$. Os pontos foram observados nas curvas experimentais e a linha em verde é o ajuste de uma função exponencial. 94

4.74 Variação da entropia do sistema $SmMnO_3$ devido a aplicação de um campo magnético. As linhas pontilhadas marcam a posição dos picos em relação à temperatura. 96

4.75 Curvas ZFC da amostra $SmMnO_3$ medidas sob as mesmas condições de campo e protocolo de medida. A linha pontilhada indica a posição da T_N. . 97

4.76 Curvas ZFC da amostra $SmMnO_3$ medidas com campo de 500 Oe e protocolo de medida com aplicação de campo oscilante na região paramagnética. A linha pontilhada indica a posição da T_N. 98

4.77 Magnetização em função do campo magnético para a amostra $SmMnO_3$. As temperaturas de medida foram 2 K, 30 K e 70 K. 99

4.78 Magnetização em função do campo magnético para a amostra $SmMnO_3$. As temperaturas de medida foram 10 K e 40 K e o protocolo foi ZFC. . . . 101

4.79 Magnetização em função da temperatura para a série $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$, com x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3 e 0.4. 103

4.80 Magnetização em função da temperatura para a série $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$, com x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 e 0.9. 104

4.81 Momento efetivo obtido do ajuste da lei de Curie - Weiss em função da concentração de Manganês. 107

4.82 Diagrama de fase proposto para a série de amostras $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$. . . . 109

A.1 Produção de Raios X a nível atômico 117

A.2 Intensidade da radiação emitida no decaimento dos elétrons em função do comprimento de onda. Cada curva se refere a uma voltagem aplicada, em que maiores intensidades correspondem a maiores voltagens. 118

A.3 Figura de difração observada por Laue quando incidiu um feixe de Raios X em um cristal. 119

A.4 Lei de Bragg aplicada a nivel planar 120

A.5 Difratômetro da Rigaku, pertencente ao DFI da UFS 120

A.6 Esquema dos componentes de um tubo de Raios X convencionalmente usado em difratômetros. a)Anodo. b)Saída de Raios-X c)Vácuo. d)Filamento de Tungstênio. e)Vidro. f)Recipiente metálico de focalização. g)Janela de Berílio. h)Alvo metálico. i) Refrigerador. j)Fonte de energia do filamento. k)Elétrons acelerados 121

A.7 Magnetômetro localizado no DFI da UFS, usado para as medidas que compõem este trabalho. 122

A.8 Esquema do magnetômetro SQUID típico, contendo os seu principais componentes: 1) Suporte de amostra; 2) Mecanismo para girar a amostra; 3) Mecanismo para o transporte da amostra; 4) Visor; 5) Sensor de nível de Hélio; 6) Magneto supercondutor; 7)Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8) Cápsula do sensor SQUID; 9) Gabinete de Dewar; 10) Dewar; 11) Impressora; 12) Fonte do Magneto; 13) Controlador de temperatura; 14) Gabinete; 15) Unidade de distribuição de potência; 16) Controlador Geral; 17) Unidade de controle de fluxo de gás; 18) Computador; 19) Monitor. Fonte: adaptado de MPMS-5 System Manual, 1990. 123

Lista de Tabelas

1 Materiais produzidos por reação de combustão (U = uréia, CH = carbohidrazida, ODH = oxalildihidrazida, GLY = glicina, CA = ácido cítrico, PAA = ácido poli acrílico, HY = hidrazina, MA = metal acetato). 29

2 Reagentes utilizados na síntese de reação de combustão 32

3 Reagentes usados no processo de reação de estado sólido 35

4 Comparação dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária observados no padrão do $SmFeO_3$ 44

5 Comparação dos parâmetros de rede do $SmMnO_3$ e do volume da célula unitária com os dados extraídos do refinamento das medidas experimentais 44

6 Magnetização remanente (M_r) e campo coercivo (H_c) do $SmMnO_3$ para as diferentes temperaturas de medida. 102

7 Constante de Curie obtida e constante de Curie esperada para as diferentes concentrações de Manganês. As concentrações que não tem valor indicado não foram ajustadas. 106

8 Momento efetivo obtido e momento efetivo esperado em função da concentração da dopagem de Manganês. As concentrações que não constam valores não foram ajustadas. 108

Resumo

Neste trabalho foram sintetizadas amostras da série $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$, em que $1 \geq x \geq 0$ com variação de $x = 0.1$. Nosso principal objetivo foi a caracterização estrutural e magnética dos compostos. Pela primeira vez, que seja de nosso conhecimento, estas amostras foram obtidas pelo método de reação de combustão, com o qual alcançamos sucesso na obtenção das fases únicas policristalinas, as quais foram confirmadas com a técnica de difratometria de raios X. As medidas de difração foram realizadas em temperatura ambiente com um difratômetro da Rigaku que possui geometria Bragg - Brentano. A caracterização estrutural indica que a inserção de Manganês no lugar do Ferro causa mudanças significativas nos parâmetros de rede, mas permanecendo o volume constante. Estes dados foram obtidos através do refinamento dos padrões usando o método Rietveld. Para a caracterização magnética, usamos a técnica de magnetometria dc. As medidas de magnetização em função da temperatura e magnetização em função do campo magnético foram realizadas num intervalo de temperatura de 2K à 700K e num intervalo de campo de $-7T \leq H \leq 7T$, respectivamente, sendo que foram usados um magnetômetro MPMS com detecção SQUID e um magnetômetro VSM. O ordenamento magnético das amostras em que $0 \leq x \leq 0.3$ e $x = 1$ é reportado na literatura para ser antiferromagnético, em que as temperaturas críticas (T_C) dos extremos da série concordam com nossos dados (670 K para o $SmFeO_3$ e 57 K para o $SmMnO_3$). Para as amostras intermediárias, há uma redução de T_C com o incremento do Manganês, devido ao enfraquecimento nas interações magnética causadas pela inserção do íon. Outra característica importante que ressaltamos na magnetização em função da temperatura é uma coexistência de fases. Observamos características de uma segunda transição magnética, abaixo de T_C, que pode ser associada a reorientação de spin (RS), como já é conhecida no $SmFeO_3$, em que a RS ocorre com a mudança do eixo fácil de magnetização (em $T = 480K$). Para as amostras intermediárias, no intervalo $0 \leq x \leq 0.6$, é possível que esta propriedade se mantenha e que também seja dependente da dopagem, porém os dados não são ainda suficientes para uma afirmação categórica. Em temperaturas abaixo de T_C, observamos que a adição de Manganês no sistema causa mudanças significativas na curva de magnetização em função da temperatura, a qual evolui de características típicas do magnetismo governado pelo Ferro para características típicas de amostras ricas em Manganês. Com os resultados da magnetização propomos um diagrama de fase, no qual indicamos a dependência de T_C e da possível T_{RS} com o incremento da dopagem. Porém, fica claro que as perspectivas do trabalho apontam para a complementação, tanto do conhecimento das propriedades magnéticas e cristalograficas, como de outras propriedades físicas que possam ser exploradas.

Palavras-chaves: Reorientação de spin, antiferromagnetismo, transição de fase.

Abstract

In this work we synthesized sample of the series $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$, in which $1 \geq x \geq 0$ whit variation of $x = 0.1$. Our main objective was the structural and magnetic characterization of the compounds. First, to the best of our knowledge, these samples were obtained by the combustion reaction method, with which we achieve success in obtaining unique polycrystalline phases, which were confirmed by the technique X-ray diffraction . The diffraction measurements were realized at room temperature with Rigaku diffractometer having Bragg - Brentano geometry. The structural characterization indicates that the inclusion of Manganese in place of the Ion causes significant changes in network parameters, but the volume remaining constant. These data were obtained through the refinement of patterns using Rietveld method. For the magnetic characterization, we use the technique of DC magnetometry. The magnetic measurements as a function of temperature measurements as a function of magnetization and the magnetic field were performed in a temperature range of 2K to 700K and magnetic field range of $-7T \leq H \leq 7T$, respectively, using the MPMS magnetometer with SQUID detection and VSM magnetometer. The magnetic ordering of the sample $0 \leq x \leq 0.3$ and $x = 1$ is reported in the literature for antiferromagnetic, the critic temperature (T_C) of the ends of series agree with our data (670K for $SmFeO_3$ and 57K for $SmMnO_3$). To the intermediate sample, there is a reduction of T_C with the increase of Manganese, due to weakening of the magnetic interactions caused by the insertion of the ion. Another important characteristic we emphasize in magnetization as a function of the temperature is a coexistence of the phases. We observed characteristics of a second magnetic transition, below of T_C, that which can be re-associated with spin reorientation (SR), as is already known in $SmFeO_3$, in which the SR occurs by changing the easy axis of magnetization (em $T = 480K$). To the intermediate samples, in the range $0 \leq x \leq 0.6$, is possible that this property is maintained and is also dependent of the doping, but data are not sufficient for a statement categorically. In temperatures below of T_C, we observed that addition of Manganese in system cause significant changes in the magnetization curve as a function of temperature, which evolves from typical characteristics of magnetism governed by iron for typical samples Manganese-rich. With the results of magnetization we propose a phase diagram, in which indicate the dependency of T_C and of the possible T_{SR} as increased of doping. But it is clear that the prospects of work point to the complementation of study of the magnetic and crystallographic property and other physics property which can be explored.

Key Words: Spin reorientation, antiferromagnetism, phase transition.

1 Introdução

O homem desenvolve e aperfeiçoa tecnologias, algumas delas com objetivo de obter conforto e melhor suprir suas necessidades, dentre elas, a comodidade, a facilidade de acesso. No século XX teve início a Revolução Tecnológica que prosseguiu no século XXI e nos acompanha até os dias atuais, impulsionando a humanidade na busca do aperfeiçoamento tecnológico.

Em poucas décadas que se passaram, já não conseguimos imaginar como nossos antepassados viviam, pois sem energia elétrica o cotidiano era regido por necessidades como a luz do dia e se deparava com empecílhios tão simples como a conservação dos alimentos.

A ciência e seus subprodutos tecnológicos tornaram o homem independente dos ciclos naturais. O homem moderno parece incapaz de viver sem a tecnologia que o cerca, sem os confortos e facilidades proporcionados por ela.

Entretanto, tão logo nos acostumamos com as novas tecnologias, passamos a fazer uso de suas comodidades sem nos preocuparmos com os efeitos causados ao meio em que vivemos. Paralelamente às facilidades, apresentam-se, também, os efeitos que essa Revolução Tecnológica nos deixa. Ao mesmo tempo em que o ser humano sente a necessidade de melhorar suas condições de vida, ele esquece, ou ignora, que muitas vezes está prejudicando o próprio planeta.

A consciência de que os recursos que suportam nosso modo de vida são finitos só foi despertada quando estes estavam à beira de um colapso, porém, felizmente, na última década, as pessoas começaram a adquirir esta consciência e colocando-a em prática, passaram a exigir tecnologias menos poluentes e mais eficientes levando ao questionamento de algumas tecnologias existentes.

Um exemplo que está passando por renovações é a refrigeração. Uma tecnologia que permitiu ao homem armazenar alimentos por longos períodos e também alterou seu relacionamento com o ambiente através da climatização. Porém, o sistema de refrigeração baseado no ciclo de compresão e descompressão de gases tem gerado muitas discussões e

críticas, principalmente, porque os gases usados como refrigerantes neste processo, os CFC e HCFC, são nocivos a camada de ozônio, que é atualmente uma das grandes preocupações ambientais. Além dos gases utilizados por esta tecnologia, outro fator importante, gerador de críticas está relacionado a ineficiência do processo termomecânico.

Impulsionadas por estas limitações, em torno de uma tecnologia de uso tão corriqueiro, pesquisas têm sido desenvolvidas em diferentes frentes de atuação, sendo que uma das mais promissoras é a refrigeração magnética, baseada no Efeito Magnetocalórico (EMC).

Além de tecnologias baseadas no EMC, muita outras vêm sendo repensadas e aperfeiçoadas com êxito. Muitas das pesquisas visam, entre outras coisas, contribuir para a diminuição da degradação dos recursos naturais do planeta. Em outro sentido, também, temos a busca por inovações que melhorem os processos e tornem-os cada vez mais confiáveis. Nesta linha podemos citar as tecnologias, cada vez mais avançadas, ligadas à eletrônica.

As pesquisas em gravação magnética são um bom exemplo que se encaixa naquelas que visam a otimização, agilidade e confiabilidade de processos que já são utilizados. Baseada na propriedade que o cabeçote de gravação tem de gerar um campo magnético em resposta a um campo elétrico, essa tecnologia vem sendo aprimorada com a descoberta da magnetorresistência gigante. Desde a sua descoberta, à 16 anos, a magnetorresistência gigante vem sendo aplicada na área de gravação e com isso surge uma nova área comandada pela Física do magnetismo, a chamada *spintrônica*.

Otimizando o processo e procurando reduzir as perdas energéticas na produção e distribuição de eletricidade, pesquisas com materiais magnéticos doces vêm sendo desenvolvidas. Estes materiais são caracterizados por baixa coercividade e alta permeabilidade magnética, e vêm sendo usados em motores, geradores e transformadores.

Até mesmo uma das formas mais antigas de aplicação do magnetismo, os ímãs permanentes, são objetivo de pesquisas em inovação tecnológica, pois esta área tem papel importante na tecnologia moderna, sendo aplamente usados em dispositivos eletromagnéticos, como: motores, geradores, dipositivos acústicos, agulhas magnéticas, em equipamentos de medicina nuclear, marcapassos, em instrumentos científicos, dentre mais um vasto campo de aplicações.

O que percebemos é que o magnetismo está presente tanto em tecnologias simples como também em tecnologias mais complexas. Naturalmente, que enquanto fenômeno físico, diretamente ligado à aplicações tecnológicas, o magnetismo, vem despertando cada

vez mais o interesse da ciência. Muitas pesquisas são desenvolvidas puramente por interesse acadêmico e podem resultar em contribuições tecnológicas interessantes. Esta motivação permeia o presente trabalho que tem como objetivo principal o estudo das propriedades estruturais e magnéticas da série de compostos $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$.

A estrutura do trabalho considera a seguinte descrição:

O segundo capítulo, entitulado *Aspectos Gerais* é dedicado a um breve estudo dos aspectos teóricos envolvidos no entendimento dos resultados do trabalho. As seções que compõe o capítulo abrangem o estudo das propriedades estruturais e magnéticas e também um breve estudo do método de refinamento Rietveld. Conceitos básicos são abordados e alguns modelos são descritos. A teoria apresentada neste capítulo é a base de análise dos resultados descritos nos capítulos subsequentes.

No terceiro capítulo, o qual é entitulado *Detalhes Experimentais*, descrevemos os aspectos práticos envolvidos na produção e caracterização das amostras. Uma breve revisão dos métodos de síntese antecede a descrição do preparo, em seguida comentamos, brevemente, as técnicas utilizadas na caracterização, pois maiores detalhes encontram-se sucintamente no Apêndice A.

O capítulo seguinte é dedicado aos resultados. Primeiramente nos referenciamos aos resultados da análise estrutural da série em questão. Medidas de Difratometria de Raios X (DRX) são apresentadas e analisadas. Os dados de DRX foram refinados segundo o método Rietveld. Em seguida tratamos dos resultados de Magnetização, discutindo, principalmente, aspectos referentes à transição de fase magnética.

Após os capítulos dos resultados, encontram-se a bibliografia e os apêndices. O Apêndice A é dedicado á descrição das principais técnicas que foram usadas para estudar esta série de compostos. Em ordem de apresentação, temos a Difratometria de Raios X e a Magnetometria. O Apêndice B é dedicado aos trabalhos publicados durante o mestrado, frutos desta dissertação.

2 Aspectos Gerais

Neste capítulo apresentamos alguns aspectos teóricos pertinentes ao melhor entendimento do trabalho. Inicialmente, descrevemos com mais detalhes a família das perovskitas a qual pertencem os compostos em estudo. Em seguida, discutiremos aspectos relacionados ao magnetismo e refinamento Rietveld.

2.1 Compostos da família das perovskitas

O Titanato de Cálcio $CaTiO_3$, foi descoberto nos montes Urais pelo geólogo Gustav Rose em 1839 e teve o nome perovskita atribuído em homenagem ao mineralogista Russo Count Lev Alexevich von Perovski, a partir de então, esta nomenclatura é usada para referenciar uma variedade de compostos que possuem a estrutura cristalográfica semelhante ao $CaTiO_3$.

Para os compostos com fórmula estequiométrica ABO_3, temos uma subclasse dos óxidos de metais de transição que pertencem a família das perovskitas e são chamados óxidos de perovskita. Estes óxidos, que incluem isolantes, semicondutores, metais e supercondutores, são interessantes pela variedade de fenômenos que exibem.(WOLFRAM e ELLIATIOGLU, 2006).

O interesse inicial pelo estudo desses materiais foi motivado por suas propriedades óticas, elétricas e magnéticas. Comercialmente, compostos como o $CaTiO_3$ (LIU, ZHAO, CHEN, 2006) ou outros, de elementos terras raras, como $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ (KIM et al, 2004), têm sido muito aplicados na fabricação de eletrodos (HANSEN et al, 2001), no desenvolvimento de MLCC (Multilayer Ceramic Capacitor) e ressonadores dielétricos para comunicações por microondas. (HU et al. 2000).

Atualmente uma das áreas em que as perovskitas têm sido muito aplicadas é a catálise. Alguns trabalhos na área ambiental têm mostrado a versatilidade desta família de compostos contendo metais de transição Co e Mn. (CIMINO et al, 2002).

Os compostos tipo $RAlO_3$ (R= terras raras) representam uma interessante classe de materiais fosforescentes que podem ser ativados na faixa do ultravioleta afastado (300-420nm) e/ou na de radiação azul. Tal propriedade possibilita a aplicação destes materiais como dispositivos de estado sólido emissores de luz, uma nova geração de lâmpadas como fonte alternativa de iluminação.

O $EuAlO_3$ (HIRATA, RAMOS, McKITTRICK, 2005), com estrutura cristalina ortorrômbica, revela propriedades luminescentes não usuais, o que leva com que seja possível sua aplicação em lâmpadas de estado sólido. Este material apresenta a propriedade da conversão ascendente de radiação infravermelha em luz visível (up-conversion luminiscence).

Outra área de interessante aplicação são as células a combustível de óxido sólido (SOFC) usadas como um dispositivo conversor de energia, por causa de sua alta eficiência e caráter não poluente, sendo assim estas células são uma das mais promissoras formas alternativas para obtenção de energia elétrica.

Os compostos $LaCrO_3$ (BOHÓRQUES, 2006), $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ e $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (OHTANI et al, 2000) foram alguns dos materiais que apresentaram condições de boa resistência a ambientes tanto oxidantes como redutores em altas temperaturas, sendo assim ideal para aplicação nesta tecnologia (SOFC).

Paralelamente, ainda relacionadas a SOFC, surgiram pesquisas que buscam materiais que possam operar nas mesmas condições químicas porém em temperaturas mais baixas. Neste aspecto, destacam-se compostos baseados em $LaGaO_3$ e em Ferro. Bons exemplos são: $La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,85}Mg_{0,15}O_{3-\delta}$ (CONG et al, 2003), e $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ (BASU et al, 2004); que operam em temperaturas na faixa de 500 °C a 800°C, facilitando a aplicação em escala industrial.

As perovskitas também são aplicavéis na área de sensores de gás que operam com o princípio de que a absorção de gás na superficie do material alteram suas propriedades, geralmente ópticas ou elétricas. Alguns, como $LaFeO_3$ (LANTTO et al, 2004), $SmFeO_3$, $LaCoO_3$ (DI BORTOLOMEO et al, 2000), $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (BERGER et al, 2004) têm sido estudados nesta área devido a seus altos níveis de condutividade iônica e eletrônica.

Outra subclasse da família das perovskitas são as chamadas perovskitas duplas, que são representadas pela fórmula estequiométrica $A_2B'B"O_6$. Esta fórmula é derivada da fórmula geral ABO_3, que caracteriza as perovskitas simples.

O composto La_2CoMnO_6 tem sido empregado como material precursor na combustão

catalítica do Metano e também como material para dispositivos eletrônicos, entre eles capacitores e dispositivos a base de materiais ferroelétricos, ou como dispositivos eletroquímicos de condução iônica.

Para aplicação, as perovskitas duplas despertaram interesse, inicialmente, com a família de compostos A_2FeMoO_6 com A = Ca, Sr e Ba, com a descoberta da magnetorresistência colossal (CMR). Para campos baixos e com elevada temperatura de transição magnética, o composto Sr_2FeMoO_6 (KOBAYASHI et al, 1998) mostra um comportamento *half-metalic*, tornando-o interessante para a recente *spintrônica* (VENKATESAN et al, 2002). Os compostos Ba_2FeMoO_6, Ca_2FeReO_6 apresentam propriedades semelhantes (SZOTECK et al, 2004).

Os filmes finos supercondutores desta família também têm boa aplicação, é o caso dos compostos $NdBa_2SbO_6$, $DyBa_2ZrO_{5,5}$(MADUEÑO, LANDÍNEZ, ROA-ROJAS, 2006) (SAJITH, KIRIAN, KOSHY, 1997), $LaBa_2HfO_{5,5}$ (JOHN et al, 1997). As melhores propriedades desses compostos se devem, em parte, pela sua estabilidade química nas temperaturas de deposição necessárias para obter os filmes supercondutores, o que faz com que as propriedades dos mesmos sejam otimizadas.

Assim como as perovskitas simples, as duplas também estão sendo aplicadas na catálise, como é o caso da família A_2FeMoO_6 (FALCÓN, 2004). A aplicação em sensores também pode ser interessante, pois estes compostos geralmente demonstram propriedades elétricas essenciais na detecção de gases específicos.

Os compostos perovskitas são interessantes para várias áreas de pesquisa, fato que motiva este trabalho em estudar as propriedades magnéticas de uma série desta família. Tal investigação, inicialmente apenas por interesse acadêmico, pode trazer muitas contribuições para as pesquisas de aplicação, que possam fazer uso das propriedades que aqui serão apresentadas.

2.1.1 Propriedades Estruturais

A estrutura cristalográfica ideal dos óxidos perovskita simples tem simetria cúbica e pertence ao grupo espacial cúbico *Pm3m*. O átomo B se localiza no centro da célula unitária, envolto por um octaedro de oxigênios enquanto que os átomos A ocupam os oito vértices de cada célula. Esta estrutura está representada na Figura 2.1.

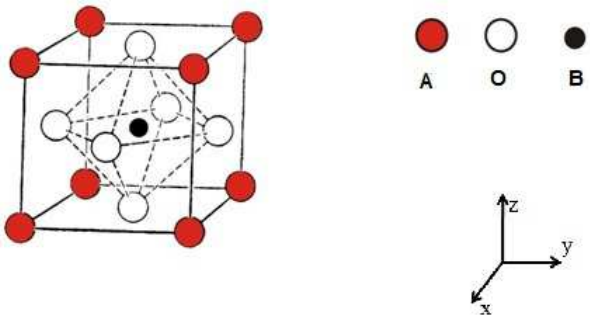


Figura 2.1: Estrutura de perovskita ideal simples cúbica.

Outra forma de descrever esta estrutura ideal, é como um conjunto de octaedros constituídos de seis átomos de oxigênios em volta de uma átomo B, que tipicamente é um metal de transição. Nesta perspectiva, os átomos A estão envoltos por oito octaedros contendo, cada qual, um átomo B no centro. Esta estrutura está representada na Figura 2.2.(PÉREZ, 2000)

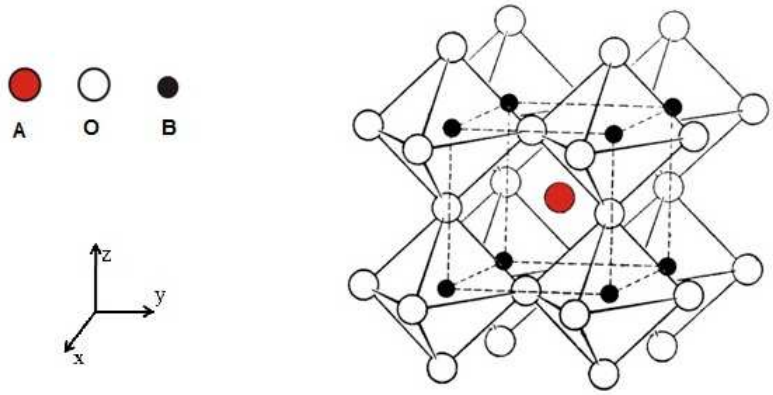


Figura 2.2: Representação alternativa da estrutura de perovskita ideal simples cúbica

A estrutura da perovskita dupla deriva da simples, sendo que neste caso, os sítios B octaedricamente coordenados, são ocupados por dois tipos de cátions B' e B", que podem ter diferença em carga ou tamanho. Quando o ordenamento de B' e B" é perfeito, uma subestrutura análoga a do NaCl é observada, como mostra a Figura 2.3

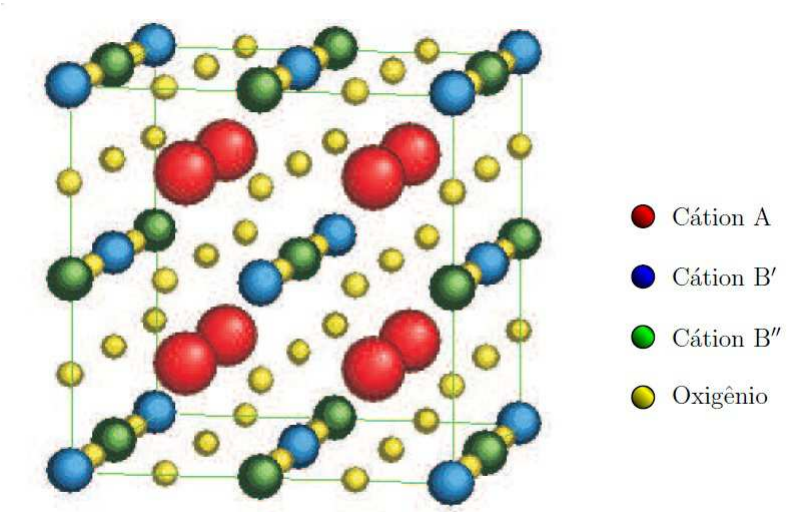


Figura 2.3: Estrutura de perovskita dupla cúbica

Para cátions A grandes, a superestrutura é cúbica de face centrada, e pode ser descrita pelo grupo espacial F*d-3m*. Para cátions A menores, existe uma inclinação progressiva dos octaedros B'O_6 e B"O_6, levando a distorções da superestrutura, com simetria tetragonal, ou ainda monoclínica.

De forma geral, a primeira condição fundamental para a formação de uma perovskita é a eletroneutralidade, ou seja, a soma das cargas dos íons A e B deve ser igual ao total de cargas dos ânions O. Além desta condição, há as possíveis distorções estruturais da simetria cúbica ideal para outras, em virtude de basicamente três processos conhecidos que ocorrem com os octaedros: *tilting*, efeito de distorção e deslocamentos dos cátions dentro dos mesmos.(PÉREZ, 2000) O primeiro mecanismo é causado quando variamos o raio iônico do sítio A, enquanto que o segundo é gerado pelo efeito *Jahn-Teller*.

No primeiro caso, o *tilting*, a diferença nos tamanhos dos raios iônicos dos elementos constituintes leva a uma deformação da rede cristalina, desviando-a para a formação de outras simetrias, sendo mais comuns a ortorrômbica e a romboédrica. Estas distorções na rede induzem as perovskitas à diversas propriedades que tornam estes materiais práticos para aplicações tecnológicas.

Como os raios iônicos interferem diretamente na estrutura destes compostos, é de esperar que se tenha uma relação entre os raios dos elementos que constituem a estrutura. Esta relação é dada através de um fator de tolerância *t'*, calculado num sistema perovskita ABO_3 pela expressão:

$$t' = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}\,(r_B + r_O)} \tag{2.1}$$

em que r_A, r_B e r_O, são os raios iônicos dos elementos A, B e O, respectivamente.

Quando os íons têm tamanho ideal, como ocorre na simetria cúbica, este fator tem valor um, ou muito próximo dele. Quando o fator *t'* é diferente da unidade ocorrem as distorções. Este fator de tolerância, constitui uma das condições para a formação de estrutura tipo perovskita. A literatura é conflitante a respeito disto, diferentes autores propõe faixas de estabilidade um pouco distintas. Para valores no intervalo $0,89\langle t'\langle 1,02$ há formação da estrutura perovskita, sendo que, se *t'* tiver valor próximo da unidade pode haver uma leve rotação do octaedro BO_6 levando a composição da simetria romboédrica. Porém, se *t'* tiver valor mais afastado da unidade surge a estrutura ortorrômbica(JUNQUEIRA, 2004).

Quando estamos analisando uma perovskita dupla a equação do fator de tolerância precisa ser modificada, pois devemos considerar que existem dois íons distintos ocupando as posições B' e B". Neste caso temos:

$$t' = \frac{\mathrm{r_A}+\mathrm{r_O}}{\sqrt{2}\left[\frac{\mathrm{r_{B'}}+\mathrm{r_{B''}}}{2}+\mathrm{r_O}\right]} \tag{2.2}$$

Ao incluir elementos com diferentes raios iônicos nesta estrutura, surgem forças atuantes sobre as ligações B-O e A-O. Se o fator de tolerância *t'* for menor do que a unidade, as forças são de compressão sobre as ligações B-O e de tração sobre as forças A-O. Porém se o mesmo tiver valor maior do que a unidade o processo se inverte (JUNQUEIRA, 2004).

Além dos tamanhos dos raios iônicos, distorções estruturais podem ocorrer pelo chamado efeito *Jahn Teller*. De forma geral, este efeito minimiza a energia do íon que possue estados degenerados, juntamente ao efeito de campo cristalino.

Se o estado fundamental do campo cúbico do cátion B é um estado orbital e_g duplamente degenerado, então os orbitais t_{2g} estão cheios ou semi-cheios. Jahn e Teller (CASTLEMAN,2009) mostraram que se não há perturbações disponíveis para remover a degenerescência do estado orbital fundamental, então, haverá uma distorção local e espontânea para uma simetria menor. Tal fenômeno ocorre abaixo da temperatura de transição $T_{trans} < T_{fus}$, em que T_{fus} é a temperatura de fusão.

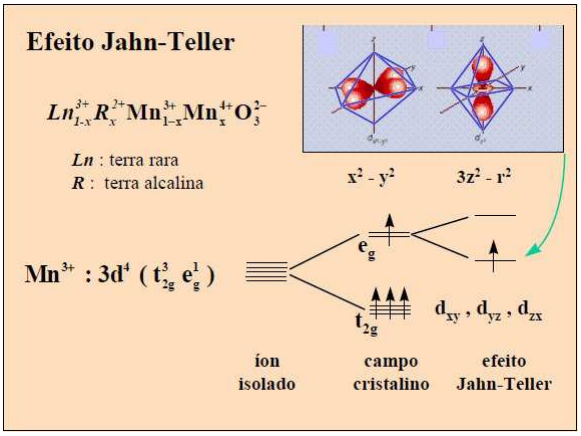


Figura 2.4: Esquema do efeito Jahn-Teller no Mn^{3+}

Na Figura 2.4 mostramos um esquema do efeito *Jahn-Teller* no íon Mn^{3+}. Quando o íon está isolado, os orbitais d são degenerados, o campo cristalino levanta a degenerescência parcialmente e agora os níveis t_{2g} e e_g são tripla e duplamente degenerados, respectivamente. O efeito *Jahn-Teller* levanta a degenerescência dos níveis e_g e isto vai se refletir como uma distorção do octaedro. Para informações mais detalhadas do efeito *Jahn-Teller* ver CASTLEMAN (2009).

2.2 Propriedades magnéticas da matéria

Os diversos materiais existentes na natureza respondem de formas distintas a aplicação de um campo magnético externo. Esta diversidade de comportamentos depende da configuração eletrônica dos átomos presentes no material, com o que os momentos magnéticos estão diretamente relacionados.

A origem dos momentos magnéticos é quântica, porém um análogo clássico pode ser considerado quando levamos em conta o movimento do elétron em seu orbital, assim como uma corrente elétrica passando por uma espira infinitesimal. Ao percorrer sua órbita circular, o elétron tem momento magnético proporcional ao momento angular. Esta relação pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\overrightarrow{\mu} = \left(\frac{-\mathrm{e}}{2\mathrm{m}}\right) \overrightarrow{\mathrm{L}} \tag{2.3}$$

A mecânica quântica mostra que o momento angular é quantizado em unidades de $\hbar (constantedePlank = \hbar = 1,04 \times 10^{-34} Js)$, além de definir os níveis de energias que podem ser ocupados pelos elétrons, de forma que os estados de energia são caracterizados

por um conjunto de números quânticos, n, l, ml, ms, sendo respectivamente:

- número quântico principal, n: define o tamanho e a energia da órbita do elétron. Pode assumir valor inteiros ($n = 1, 2, 3, \ldots, n$).
- número quântico de momento angular, l: descreve o momento angular do movimento orbital do elétron e define os sub-níveis de energia(s, p, d, f, ...). Pode assumir valores inteiros (l= 0,1,2,..., $n-1$).
- número quântico magnético, m_l: descreve a componente do momento angular orbital ao longo de uma direção particular, geralmente a direção do campo magnético aplicado. Possui valores inteiros (m_l= $l, l-1, \ldots, 0, \ldots, -l+1, -l$)
- número quântico de spin, m_s: descreve a componente do spin do elétron ao longo de uma direção particular, quase sempre a direção do campo magnético aplicado. Possui valores semi-inteiros(m_s= $\pm\frac{1}{2}$)

Considerando que o momento angular orbital total seja $\overrightarrow{\mathrm{L}} = \sum_{\mathrm{i}} \overrightarrow{\mathrm{l_i}}$, na forma quântica, associado a ele temos um momento magnético, expresso por:

$$\overrightarrow{\mu}_{\mathrm{L}} = -\frac{|\mathrm{e}|}{2\mathrm{m}}\hbar\mathrm{L} = -\mu_{\mathrm{B}}\overrightarrow{\mathrm{L}}. \tag{2.4}$$

Sendo o momento angular total de spin expresso por $\overrightarrow{\mathrm{S}} = \sum_{\mathrm{i}} \overrightarrow{\mathrm{s_i}}$, associado a ele, temos um momento magnético na forma:

$$\overrightarrow{\mu}_{\mathrm{S}} = -\mathrm{g_e}\frac{|\mathrm{e}|}{2\mathrm{m}}\hbar\overrightarrow{\mathrm{S}} = -\mathrm{g_e}\mu_{\mathrm{B}}\overrightarrow{\mathrm{S}}, \tag{2.5}$$

onde o fator g_e é chamado de fator giromagnético e vale aproximadamente 2 para o elétron.

A interação spin-órbita, acopla as resultantes do momento angular de spin $\overrightarrow{S}$ e do momento angular orbital $\overrightarrow{L}$, formando o momento angular total $\overrightarrow{J}$:

$$\overrightarrow{\mathrm{J}} = \overrightarrow{\mathrm{L}} + \overrightarrow{\mathrm{S}} \tag{2.6}$$

Os momentos magnéticos $\overrightarrow{\mu_L} = -\mu_B\overrightarrow{L}$ e $\overrightarrow{\mu_S} = -g_e\mu_B\overrightarrow{S}$ precessam ao redor de $\overrightarrow{J}$ de forma que o momento total $\overrightarrow{\mu}_{tot} = \overrightarrow{\mu}_L + \overrightarrow{\mu}_S$ não é colinear com $\overrightarrow{J}$, como pode ser

visto na Figura 2.5, em que podemos ainda observar a origem da grandeza $\overrightarrow{\mu}_J$ ($\overrightarrow{\mu}_J = \overrightarrow{\mu}_{tot} \cos\theta = -g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$).

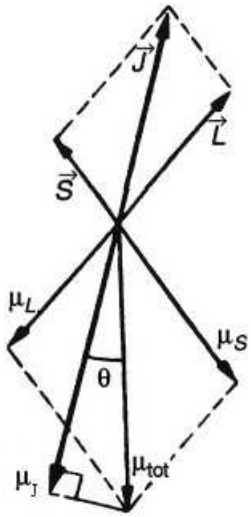


Figura 2.5: Esquema vetorial do acoplamento spin-órbita. (BUSCHOW, BOER, 2003)

Podemos calcular o momento magnético de um átomo que está no seu estado fundamental aplicando as conhecidas Regras de Hund. As características magnéticas são provenientes das camadas semi-preenchidas.

Quando aplicamos um campo magnético externo em um material, este material responde a presença do campo. Esta resposta é caracterizada pela susceptibilidade magnética

$$\chi = \frac{\Delta \mathrm{M}}{\Delta \mathrm{H}} \tag{2.7}$$

em que H é o campo magnético externo aplicado, χ é a susceptibilidade e M é a magnetização. Em geral χ é uma função do campo magnético e da temperatura.

É pelas caracteristicas dessa funçâo resposta ao campo aplicado que caracterizamos o magnetismo do material. Os tipos de resposta mais conhecidos são o Diamagnetismo, o Paramagnetismo e os ordenamentos Antiferromagnético, Ferromagnético e Ferrimagnético.

2.2.1 Diamagnetismo

A resposta diamagnética é caracterizada quando a susceptibilidade tem sinal negativo, ou seja, o material responde com magnetização contrária ao campo. Todos os materiais têm uma componente diamagnética, mas em geral ela é muito pequena em comparação

com os ordenamentos magnéticos e acaba sendo desconsiderada.Uma classe de materias em que o diamagnetismo não é desprezado são os supercondutores.

O diamagnetismo não tem momentos magnéticos permanentes e pode ser explicado pela variação do momento orbital dos elétrons induzida pela ação de um campo magnético (Lei de Lenz).

2.2.2 Paramagnetismo

Materiais paramagnéticos possuem momentos magnéticos intrínsecos que sem a presença de campo magnético externo possuem direçâo aleatória de acordo com a agitação térmica. Uma representação desta situação pode ser visualizada na Figura 2.6.

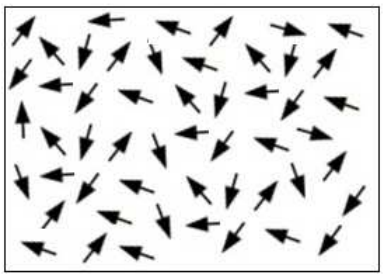


Figura 2.6: Configuração dos momentos magnéticos no estado paramagnético.

Sabendo que o momento magnético resultante do material é a soma vetorial dos momentos individuais de cada átomo, ao considerarmos a aleatoriedade do sistema, a resultante para o caso paramagnético será nula ou muito pequena.

Mais formalmente, um material paramagnético pode ser visto como um sistema de N partículas magnéticas idênticas com momento angular total J e momento magnético $\overrightarrow{\mu}_J$. As partículas não interajem entre si e somente a contribuição da interação de cada partícula com o campo magnético é adicionada à hamiltoniana do sistema. Para generalização, consideramos H como o campo magnético aplicado em uma direção especifica z.

$$\widehat{\mathrm{H}} = -\mu_{\mathrm{J_z}}\mathrm{H} \tag{2.8}$$

Os autovalores desta hamiltoniana são:

$$\mathrm{E_m}= -\mathrm{g_J}\mu_\mathrm{B}\mathrm{m_j}\mathrm{H}, \qquad \mathrm{m_j}= \mathrm{J}, \mathrm{J}-1, ..., -\mathrm{J}, \tag{2.9}$$

e a magnetização será dada por:

$$M = N\left\langle \mu_{J_z} \right\rangle, \tag{2.10}$$

sobre a qual, aplicando os métodos da mecânica estatística, podemos obter a seguinte expressão:

$$\mathrm{M} = \mathrm{Ng}\mu_\mathrm{B}\mathrm{JB_J(x)}, \tag{2.11}$$

em que $B_J(x)$ é a conhecida função de Brillouin, expressa por:

$$\mathrm{B_J(x)} = \frac{2\mathrm{J}+1}{2\mathrm{J}}\mathrm{coth}\frac{(2\mathrm{J}+1)\,\mathrm{x}}{2\mathrm{J}} - \frac{1}{2\mathrm{J}}\mathrm{coth}\frac{\mathrm{x}}{2\mathrm{J}}, \qquad \mathrm{x} = \frac{\mathrm{gJ}\mu_\mathrm{B}\mathrm{H}}{\mathrm{k_B T}} \tag{2.12}$$

Em altas temperaturas ($T >> 1$), expandindo a função de Brillouin, obtemos uma expressão reduzida para $B_J(x)$, de forma que a susceptibilidade magnética obedeça uma lei chamada Lei de Curie, dada por:

$$\chi = \frac{\mathrm{C}}{\mathrm{T}}, \qquad \mathrm{C} = \frac{\mathrm{Ng}^2\mu_\mathrm{B}{}^2\mathrm{J}(\mathrm{J}+1)}{3\mathrm{k_B}}, \tag{2.13}$$

Assim como a susceptibilidade, também o momento magnético efetivo pode ser expresso em função da contante de Curie.

$$\mu_\mathrm{eff} = \mathrm{g_J}\sqrt{\mathrm{J}(\mathrm{J}+1)}, \qquad \textit{logo} \qquad \mu_\mathrm{eff} = \left(\frac{3\mathrm{k_B C}}{\mathrm{N}\mu_\mathrm{B}{}^2}\right)^{1/2} \tag{2.14}$$

Caracterizamos o paramagnetismo como a dependência linear do inverso da susceptibilidade com temperatura. Para um paramagneto ideal obtemos resposta semelhante ao que pode ser visto na Figura 2.7.

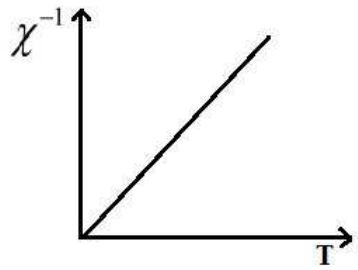


Figura 2.7: Representação do inverso da susceptibilidade dependente da temperatura para um paramagneto ideal.

2.2.3 Ferromagnetismo

Um material ferromagnético tem momentos magnéticos permanentes e apresenta ordenamento espontâneo. Na presença de uma campo magnético externo, responde com susceptibilidade positiva de tal maneira que seus spins se alinham com o campo. Uma representação desta situação pode ser vista na Figura 2.8.

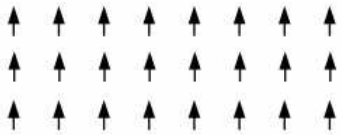


Figura 2.8: Representação do alinhamento dos spins em material ferromagnético.

Um material ferromagnético, no zero absoluto tem o alinhamento completo dos momentos e a magnetização espontânea tem seu máximo valor. Com o incremento da temperatura, os efeitos da agitação térmica passam a ser predominantes e o alinhamento começa a se tornar aleatório.

Esse processo de ordem e desordem tem uma característica bem marcante que é a temperatura de transição, no caso dos ferromagnetos é chamada Temperatura de Curie (T_C). A partir desta temperatura (aumentando a agitação térmica), o material começa a ter a orientação dos momentos cada vez mais aleatória, o que caracteriza o estado paramagnético.

Uma propriedade interessante do ferromagnetismo, a histerese, é observada quando submetemos a matéria a um campo magnético váriavel. O material ferromagnético submetido à estas condições, apresenta irreversibilidade da trajetória da magnetização (em função do campo magnético). Situação que pode ser visualizada na Figura 2.9. Nesta

figura podemos observar as grandezas magnetização remanente M_r e campo coercivo H_c, respectivamente.

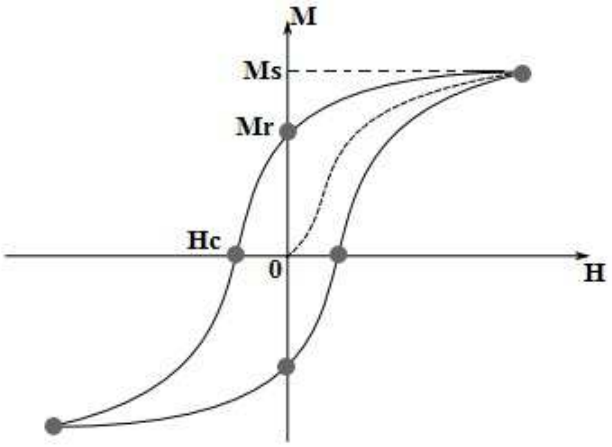


Figura 2.9: Representação do fenômeno da histerese magnética.

Este fenômeno pode ser explicado, como aproximação fenomenológica, se imaginarmos a formação de domínios no interior do material. A aplicação do campo externo leva os dominios a se alinharem na direção de aplicação do campo, gradativamente os domínios alargam-se, com a exclusão das paredes de domínio, até que todo material esteja com os momentos alinhados. Esta situação pode ser visualizada na Figura 2.10.

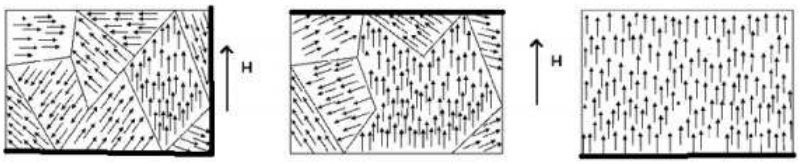


Figura 2.10: Representação do fenômeno da formação de domínios magnéticos

O ferromagnetismo tem no modelo proposto por Weiss em 1907, uma boa explicação fenomenológica. Esta teoria considera que os momentos magnéticos experimentam um campo total na forma;

$$\overrightarrow{\mathrm{H}}_{\mathrm{tot}}=\overrightarrow{\mathrm{H}}+\overrightarrow{\mathrm{H}}_{\mathrm{m}}, \tag{2.15}$$

sendo que $\overrightarrow{\mathrm{H}}_{\mathrm{m}}$ é o campo molecular de Weiss ($\overrightarrow{\mathrm{H}}_{\mathrm{m}} = N_W M$).

Em um processo matemático semelhante ao desenvolvido para o paramagnetismo, podemos encontrar:

$$\chi = \frac{\mathrm{C}}{\mathrm{T}-\Theta_{\mathrm{P}}}, \tag{2.16}$$

Esta é a chamada lei de Curie-Weiss, onde Θ_P ($\Theta_P = \frac{N_W N g^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B}$) é a temperatura de Curie-Weiss, a qual como podemos ver na Figura 2.11, coincide com T_C quando temos um ferromagneto ideal.

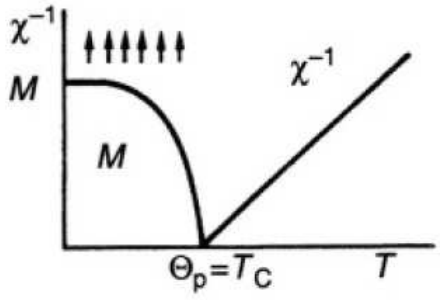


Figura 2.11: Representação do inverso da susceptibilidade e da magnetização dependentes da temperatura para um ferromagneto.

Como modelo fenomenológico, o campo molecular, proposto por Weiss, permaneceu sem explicação física até o advento da Mecânica Quântica, quando então foi possível perceber que o fenômeno físico que está na origem do ordenamento dos íons magnéticos é a interação de troca, uma interação de origem eletrostática resultante da indistinguibilidade dos elétrons (GUIMARÃES, OLIVEIRA, 2009).

Heisenberg, em 1928, propôs um modelo que explica a magnetização espontânea, através desta interação de troca. Considerando um sistema formado por dois elétrons, ele propôs um hamiltoniano da seguinte forma:

$$\widehat{\mathrm{H}} = -2\sum_{\mathrm{i<j}} \mathrm{J_{ij}S_iS_j}, \qquad \mathrm{J_{ij}} = \int \psi_{\mathrm{i}}^{*}(1)\,\psi_{\mathrm{j}}^{*}(2)\,\frac{\mathrm{e}^2}{\mathrm{r}_{12}}\psi_{\mathrm{i}}(2)\,\psi_{\mathrm{j}}(1) \quad \mathrm{d}\tau \tag{2.17}$$

onde o termo J_{ij} é chamado parâmetro efetivo de troca, que pode ter valores positivos, para o caso do alinhamento paralelo dos spins que caracteriza o ferromagnetismo, ou negativo, para o caso do alinhamento antiparalelo dos spins que caracteriza o antiferromagnetismo.

2.2.4 Antiferromagnetismo

Um material que tem ordenamento antiferromagnético, possuem momentos magnéticos intrínsecos e ordenamento espontâneo. Uma maneira simplificada de visualizar o antiferromagnetismo é considerando duas sub-redes magnéticas de forma que, estando no estado ordenado, estas sub-redes tenham seus momentos magnéticos alinhados paralelamente na sub-rede e antiparalelamente entre as sub-redes, assim, no zero absoluto, a magnetização em um antiferromagneto perfeito seria nula. Uma representação deste esquema pode ser visto na figura 2.12.

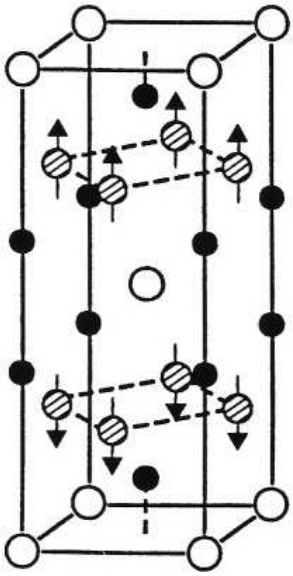


Figura 2.12: Representação simplificada do ordenamento dos spins em uma célula unitária do antiferromagneto YMn_2Ge_2, próxima do zero absoluto.

A descrição teórica do antiferromagnetismo, assim como no ferromagnetismo, pode ser explicada pela teoria de Weiss. Porém, deve-se levar em conta a formação de duas sub-redes, com momentos magnéticos que interagem dentro da sub-rede e entre as sub-redes. Assim temos um campo molecular intra sub-rede (N_1) e inter sub-rede (N_2).

$$\begin{aligned} &\mathrm{M_A}=\tfrac{\mathrm{C'}}{\mathrm{T}}\,(\mathrm{H}+\mathrm{N_1M_A}+\mathrm{N_2M_B}) \\ &\mathrm{M_B}=\tfrac{\mathrm{C'}}{\mathrm{T}}\,(\mathrm{H}+\mathrm{N_2M_A}+\mathrm{N_1M_B}) \end{aligned} \qquad \mathrm{C'}=\mathrm{C_A}=\mathrm{C_B}=\frac{1}{2}\mathrm{C}=\frac{\frac{1}{2}\mathrm{Ng^2J(J+1)}\mu_\mathrm{B}^2}{3\mathrm{k_B}} \tag{2.18}$$

A temperatura de ordenamento magnético é chamada de temperatura de Neél, que não coincide com a temperatura de Weiss Θ_p, a qual tem valor negativo para o antiferro-

magnetismo, como pode ser visto na figura 2.13.

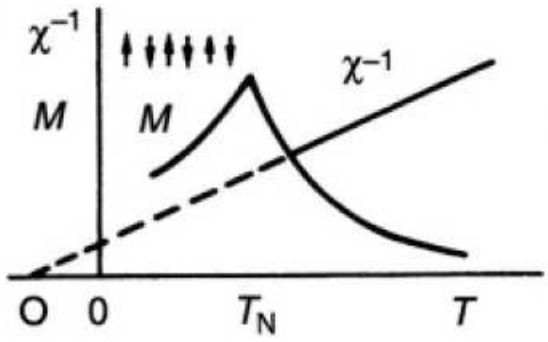


Figura 2.13: Representação esquemática da T_N de um antiferromagneto.

Considerando o modelo de Heisenbeg, o antiferromagnetismo pode ser explicado quando a interação de troca J_{ij} tem valor negativo, de forma que, o alinhamento antiparalelo seja a situação de menor energia do sistema.

2.2.5 Ferrimagnetismo

Um material ferrimagnético pode ser compreendido pela constituição de duas sub-redes, alinhadas antiparalelamente análogo ao antiferromagnetismo. As sub-redes estão ordenadas e são constituídas de momentos magnéticos com intensidades distintas, sendo que a magnetização resultante é favorável ao sentido da sub-rede mais intensa, como ilustrado na Figura 2.14.

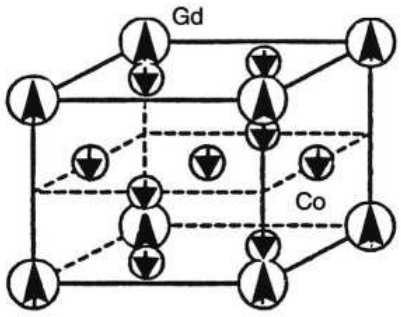


Figura 2.14: Representação da organização dos momentos magnéticos do ferrimagneto $GdCo_5$. (BUSCHOW, BOER, 2003)

A magnetização espontânea, caracteristica do ferrimagnetismo é eliminada acima da temperatura de Curie, passando então ao estado paramagnético, um comportamento que

também é característico dos materiais ferromagnéticos. Quando a temperatura do material está abaixo de T_C, o ordenamento ferrimagnético ganha força. A Figura 2.15 ilustra esta situação através da magnetização e do inverso da susceptibilidade.

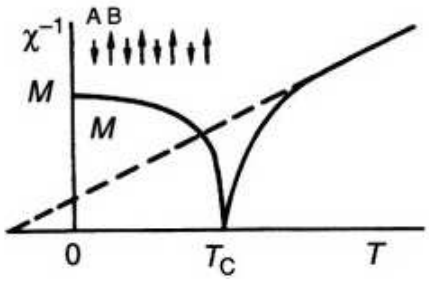


Figura 2.15: Representação do comportamento da susceptibilidade e do inverso da susceptibilidade de um ferrimagneto com a temperatura. (BUSCHOW, BOER, 2003)

A não equivalência da magnitude dos momentos magnéticos das sub-redes pode ter origem nos distintos elementos magnéticos que compões cada sub-rede. Isto conduz a que cada sub-rede tenha uma dependência diferente com a temperatura de tal maneira que a magnetização resultante de um composto ferrimagnético apresenta um complexo comportamento com o aumento da temperatura.

Em materiais ferrimagnéticos podemos ter situações tais que em baixa temperatura uma sub-rede domine a magnetização resultante, enquanto que em alta temperatura a outra sub-rede pode dominar e em outra temperatura as duas podem ter intensidades iguais, resultado em uma magnetização nula.

Assim como os ferromagnéticos, os ferrimagnéticos também apresentam histerese magnética quando submetidos a uma variação de campo magnético. Com boa aproximação, esses materiais podem substituir os ferromagnéticos em algumas aplicações.

2.2.6 Reorientação de spin

Quando tratamos de um sólido magnético, podemos expressar sua energia magnética em função do ângulo da magnetização, usando para isto as constantes de anisotropia. A expressão mais simples para a energia de anisotropia de um sólido com volume V é dada por:

$$E_a = K_1 V sen^2\theta \tag{2.19}$$

em que V é o volume do magneto e K_1 é a constante de anisotropia uniaxial de primeira ou segunda ordem.

Alguns materiais magnéticos exibem adicionalmente termos de alta ordem nas constantes de anisotropia, que dependem da simetria do cristal e das contribuições não axiais. Por exemplo, a expressão que considere constantes de anisotropia de quarta ordem pode ser escritas como

$$\frac{E_a}{V} = K_1 sen^2\theta + K_2 sen^4\theta + K'_2 sen^4\theta \cos\theta \tag{2.20}$$

Outro desafio é o eixo de simetria, geralmente desconhecido. Em magnetos com estrutura cristalina uniaxial, o eixo de simetria ($\theta = 0$), corresponde ao eixo cristalográfico c, onde $\theta = \pi/2$ denota o plano basal a-b.

Considerando termos de quarta ordem na anisotropia uniaxial, o termo K dá origem a uma variedade de configurações de spin. Quando K_1 e K_2 são positivos uma anisotropia de eixo fácil ($\theta = 0$) onde $K_1 < 0$ e $K_2 < 0$ produz um plano fácil de anisotropia ($\theta = \pi/2$). Já o magnetismo de cone fácil ocorre quando $K_1 < 0$ e $K_2 > -\frac{1}{2}K_1$ são satisfeitos simultaneamente. Além disto há regiões em que eixo fácil e plano fácil coexistem (WHITE, 2006). A Figura 2.16 representa estas configurações.

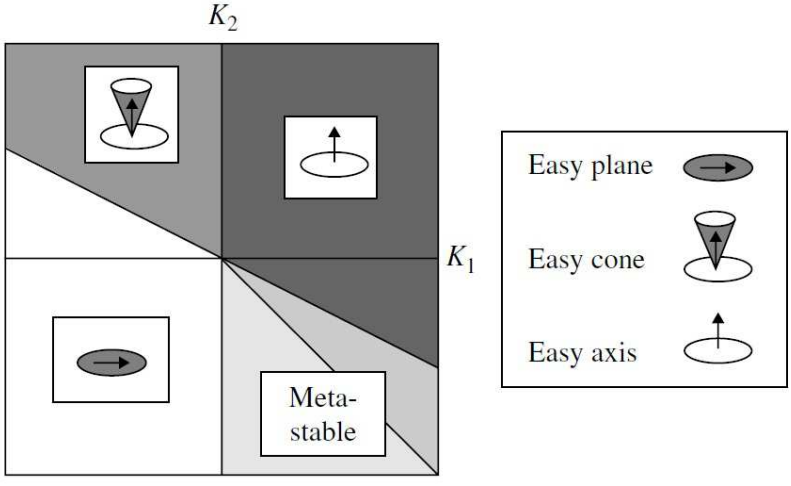


Figura 2.16: Representação de eixo-fácil, cone-fácil e palno fácil de acordo com a configuração de K_2 e K_2. Retirado do livro de R. M. WHITE (2006)

As constantes de anisotropia K_1 e K_2, geralmente possuem dependencias distintas com a temperatura, com isto é possível que as direções de magnetização fácil mudem com a temperatura, neste caso podemos ter uma transição do tipo reorientação de spin, a qual

pode ser desencadeada por uma mudança na temperatura.

Transições de reorientação de spin podem ser dependentes do campo, porém não podem ser confundidas com transições de fase metamagnéticas, tais como transições de alto spin ou baixo spin, porém, envolve mudanças de primeira ordem na magnetização como uma função de parâmetros tais como campo magnético e temperatura. Transições de reorientação de spin refletem competições anisotrópicas, enquanto que transições de fase metamagnéticas são devido à interações de trocas.

2.2.7 Efeito Magnetocalórico(EMC)

Podemos marcar a descoberta do Efeito Magnetocalórico (EMC) no ano de 1881, quando Emil Warburg percebeu que uma amostra de ferro se aquecia quando estava na presença de campo magnético externo.

Esta grandeza é por tanto, caracterizada como o aquecimento ou resfriamento de materiais magnéticos quando submetidos a uma variação de campo magnético externo. Esta propriedade é intrínseca a todos os materiais magnéticos devido ao acoplamento da rede magnética com o campo magnético externo.

Pensemos em um material ferromagnético próximo da sua temperatura de transição magnética. Podemos descrever a entropia total do sistema como a soma de uma contribuição devida à ordem magnética e de uma contribuição devido à rede cristalina, sendo que esta última está diretamente associada à temperatura total do sistema.

A aplicação de um campo magnético faz com que os spins do material se alinhem na direção do campo aplicado, e isso diminui a desordem magnética, ou seja, diminui a entropia magnética. No entanto, se fazemos este processo de forma adiabática a fim de manter constante a entropia total do sistema, então a entropia relacionada à rede do sistema deve aumentar para compensar a diminuição da entropia magnética, logo, o sistema aquece. Quando o campo é removido adiabadicamente, a entropia ligada à desordem magnética aumenta, e consequentemente a entropia ligada à rede diminui, ou seja, o sistema resfria. Os processos de variação de entropia e temperatura descritos são as manifestações do EMC.

A Figura 2.17 mostra um diagrama de Entropia *vs.* Temperatura. Para uma temperatura fixa, quando aplicamos um campo magnético $H > 0$ a entropia do sistema diminui, e a diferença de entropia representada pela seta vertical na Figura 2.17 é a variação isotérmica de entropia.

Ao variarmos adiabaticamente a intensidade do campo magnético de $H > 0$ até $H = 0$ fazemos o processo de sair de uma temperatura mais alta para uma mais baixa. A diferença de temperatura representada pela seta horizontal na Figura 2.17 é a variação adiabática da temperatura.

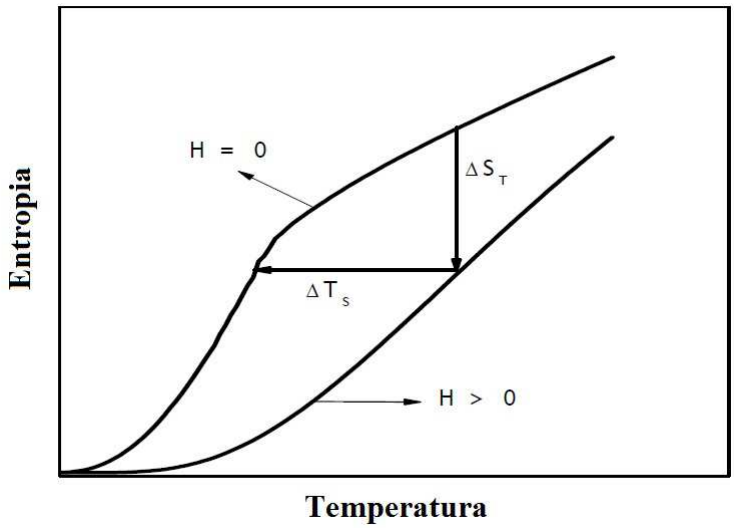


Figura 2.17: Diagrama de variação de Entropia *vs.* Temperatura. Retirado de Souza (2010).

Essas duas duas grandezas, variação isotérmica da entropia e variação adiabática da temperatura que caracterizam o EMC podem ser expressas pelas equações:

$$\Delta S_T\left(T,H\right) = S\left(T,H>0\right) - S(T,H=0), \tag{2.21}$$

$$\Delta T_s\left(T,H\right) = T\left(S,H=0\right) - T(S,H>0). \tag{2.22}$$

Uma das principais grandezas que caracteriza o Efeito Magnetocalórico (EMC) é a Entropia. Quando pensamos em um sólido magnético, a entropia deve ser levada em conta como uma composição de contribuições eletrônicas, da rede e dos spins.

$$\mathrm{S_{tot}(H,T)} = \mathrm{S_e(H,T)} + \mathrm{S_r(H,T)} + \mathrm{S_{mag}}(H,T) \tag{2.23}$$

De uma maneira geral, essas três contribuições podem ser dependentes do campo magnético (H), da temperatura e da pressão, não podendo serem separadas explicitamente. A entropia magnética, porém, é fortemente dependente de H, enquanto a entropia eletrônica pode não depender diretamente deste parâmetro. No entanto, como primeira

aproximação, vamos considerar que o campo afetaria apenas a contribuição da entropia magnética, e S_e e S_r dependeriam apenas da temperatura.

Usando as Relações de Maxwell da Termodinâmica, podemos chegar nas seguintes expressões para Δ_S e Δ_T

$$\Delta \mathrm{S_T} = \int_{\mathrm{H_0}}^{\mathrm{H_1}} \left(\frac{\partial \mathrm{M(T,H)}}{\partial \mathrm{T}} \right)_{\mathrm{H}} \mathrm{dH} \tag{2.24}$$

$$\Delta \mathrm{T}_S = \int_{\mathrm{H_0}}^{\mathrm{H_1}} \frac{T}{C(T,H)} \left(\frac{\partial \mathrm{M(T,H)}}{\partial \mathrm{T}} \right)_{\mathrm{H}} \mathrm{dH} \tag{2.25}$$

Ambos os potenciais termodinâmicos, variação isotérmica de entropia e variação adiabática da temperatura podem ser obtidos de medidas de magnetização $M(T)$. Seu máximo valor ocorre quando $\left(\frac{\partial \mathrm{M}}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{H,p}}$ é máximo, o que normalmente ocorre na temperatura de transição de fase magnética ou temperatura crítica T_c.

2.3 Método Rietveld de refinamento

O método de Rietveld é baseado na construção de um padrão de difração calculado, de acordo com um modelo estrutural. O padrão calculado é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos, como:

- simetria do grupo espacial
- posições atômicas
- posições de ocupação
- parâmetros de rede

O padrão calculado, ao ser ajustado ao padrão observado, fornece dados dos parâmetros estruturais do material. O refinamento é conduzido pela minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração.

Os parâmetros, específicos de cada fase, que variam durante o refinamento são:

- estruturais: posições atômicas, parâmetros da célula unitária, fatores de ocupação, fator de escala, parâmetros de vibração térmica individuais (isotrópicos e anisotrópicos) e parâmetro térmico isotrópico geral.
- não estruturais: parâmetros da largura à meia altura (U, V, W), assimetria, 2θ zero, orientação preferencial e coeficientes da radiação de fundo.

O método de Rietveld é aplicado ao intervalo angular total do padrão de difração, aumentando a precisão dos dados obtidos. O problema de sobreposição de picos é minimizado, permitindo o máximo de extração de informações do padrão de difração.

Os requisitos básicos para o refinamento pelo método de Rietveld são:

- medidas precisas de intensidades dadas em intervalos 2θ
- um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal
- um modelo que descreva a forma, largura e erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg.

O cálculo das intensidades para definir um padrão calculado que melhor se ajuste ao padrão observado é dado pela equação:

$$\mathrm{y_{ic}} = \mathrm{s} \sum_{\mathrm{k}} \mathrm{L_k} |\mathrm{F_k}|^2 \mathrm{f}\,(2\theta_\mathrm{i} - 2\theta_\mathrm{k})\,\mathrm{P_k AS_r} + \mathrm{y_{bi}} \tag{2.26}$$

Em que:

s = fator de escala

K representa os índices de Miller

L_k contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade

P_k é a função de orientação preferencial

A é um fator de absorção

F_k é o fator de estrutura da k-ésima reflexão de Bragg

$f(2\theta_i - 2\theta_k)$ é a função perfil dos picos

S_r é o fator de rugosidade superficial

y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo no i-ésimo passo

O ajuste do padrão de difração calculado ao padrão observado é baseado na aplicação de um método estatístico que minimize os erros durante os ciclos do refinamento. É aplicado o método dos mínimos quadrados. Este método apresenta algumas vantagens como rapidez de resolução e determinação dos erros estatísticos em cada ciclo do refinamento. Entretanto, devido a grande correlação das variáveis envolvidas, o método pode levar a divergência dos valores durante os ciclos do refinamento.

Outro fator que deve ser considerado cuidadosamente durante o ajuste é a forma do perfil dos picos de difração, o qual é dificultado pela forte assimetria e dependência angular da forma. Estas características são geradas pela combinação dos efeitos instrumentais e da amostra.

O ajuste de uma função matemática que defina adequadamente a forma, largura e posições das reflexões de Bragg é uma etapa fundamental na obtenção do padrão calculado.

A partir do ajuste do perfil das reflexões de Bragg, são obtidas as informações mais importantes contidas em um padrão de difração, tais como: altura dos picos de reflexão, posições, largura, forma do decaimento das curvas dos perfis de reflexão e a área integrada.

A função perfil que usamos para refinar as amostras deste trabalho foi a Pseudo-Voigt, que é a convolução de uma função gaussiana e uma lorentziana

$$\mathrm{pV} = \eta \mathrm{L} + (1-\eta)\mathrm{G} \tag{2.27}$$

$$\mathrm{pV} = \eta \frac{\mathrm{C_1}^{1/2}}{\pi \mathrm{H_K}} \left[1 + \mathrm{C_1} \frac{(2\theta_\mathrm{i} - 2\theta_\mathrm{K})^2}{\mathrm{H_K^2}} \right]^{-1} + (1-\eta) \sqrt{\frac{\mathrm{C_0}}{\pi \mathrm{H_K^2}}} \exp\left(\frac{-\mathrm{C_0}\,(2\theta_\mathrm{i} - 2\theta_\mathrm{K})}{\mathrm{H_K^2}} \right) \tag{2.28}$$

Em que o parâmetro η pode ser refinado como função linear de 2θ através das variáveis refináveis NA e NB :

$$\eta - \mathrm{NA} + \mathrm{NB}(2\theta) \tag{2.29}$$

Nesta função perfil de ajuste, a largura a meia altura do pico é dada por:

$$\mathrm{H}^2 = \mathrm{U}\tan^2\theta + \mathrm{V}\tan\theta + \mathrm{W} \tag{2.30}$$

em que U,V e W são parâmetros refináveis.

A quantidade minimizada do ajuste é o resíduo R, definido por:

$$\mathrm{R} = \sum_{\mathrm{i}} \mathrm{w_i}(\mathrm{y_{io}} - \mathrm{y_{ic}})^2 \tag{2.31}$$

Em que: $w_i = 1/y_i$, y_{io} = intensidade observada no i-ésimo passo, y_{ic} = intensidade calculada no i-ésimo passo.

O programa que usamos para refinar as amostras deste trabalho informa alguns fatores de confiança do refinamento, através dos parâmetros:

$$\mathrm{R-p} = \frac{\sum\limits_{i} |\mathrm{y_{oi}} - \mathrm{y_{ci}}|}{\sum\limits_{i} |\mathrm{y_{oi}}|} \tag{2.32}$$

$$R - wp = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_{oi})^2}} \tag{2.33}$$

$$R - wp = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{oi})^2}} \tag{2.34}$$

$$S = \frac{R - wp}{R - expected} \tag{2.35}$$

Em que y_{oi} é a intensidade integrada observada e y_{ci} é a intensidade integrada calculada, N é o número total de pontos observados, P é o número de parâmetros ajustados e C é o número de restrições.

3 Detalhes Experimentais

Neste capítulo, apresentaremos uma breve descrição dos apectos experimentais envolvidos neste trabalho. Primeiramente faremos um estudo dos métodos de síntese, reação de combustão e reação de estado sólido. A seguir será feita a descrição da preparação das amostras caracterizadas neste trabalho, e finalizando o capítulo, descrevemos as técnicas de caracterização.

3.1 Método de reação de combustão

A preparação de amostras utilizando a síntese por reação de combustão tem sido satisfatoriamente aplicada em muitos materiais nanoestruturados, mostrando que esse método é promissor para a obtenção de tais policristalinos. Alguns exemplos são: ferritas, manganitas, cobaltitas, cromitas e titanitas. Dentre as principais características favoráveis, que foram obtidas para estes materiais, podemos citar: pureza, homegeneidade química, forma e tamanho das partículas (COSTA, MORELLI, KIMINAMI, 2003). Na tabela a seguir, adaptada de PATIL, ARUNA e MIMANI (2002), estão listados alguns materiais que foram obtidos por reação de combutão.

Material	Combustível	Tamanho de partícula
Al_2O_3	U	$4\mu m$
Al_2O_3	U	$19nm$
$Al_2O_3ZrO_2$	U	$20-45nm$
$MAL_2O_4(M=MneZn)$	MA+U/CH	13-20nm
$MgAl_2O_4$	U	$20-45nm$
$M/MgAl_2O_4, M=Fe-CO/Ni$	U	$10nm$
Co^{2+}/Al_2O_3	U	$0.2-0.3\mu m$
$Eu^{3+}/Y_3Al_5O_12$	U	$60-90nm$
$Ce_{1-x}Tb_xMgAl_{11}O_{19}$	CH	$10-20\mu m$
M/Al_2O_3, M=Pt, Pd, Ag e Au		$7-10nm$
Pd/Al_2O_3	U	$10-18nm$
CeO_2-ZrO_2	ODH	$18nm$
CeO_2-ZrO_2	GLY	$100\mu m$
$M/CeO_2, M=Pt, Pd, AgeAu$	ODH	$1-2nm$
$Ce_{1-x}Pt_xO_2$	CH	$4-6nm$
$Ce_{1-x}Pr_xO_2$	CH	$3-40nm$
$Ni-YSZ, (ni, CO/Fe/Cu)-YSZ$	U	$\sim 40nm$
$Ln(Sr)MO_3$, M=Fe, Mn e Co	CH/ODH	$20-30nm$
$LaCrO_3$	U	$20nm$
$Y_2O_3-ZrO_2/YSZ$	CH	$59-65nm$
$LiCo_{0.5}M_{0.5}O_2$, (M=Ni, Mg, Mn e ZN)	U	$5-10\mu m$
$MFe_2O_4/BaFe_{12}O_{19}$	ODH	$60-100nm$
$BaTiO_3$	GLY/CA	$18-25nm$
$Pb(Zr,Ti)O_3$	CA	$\sim 60nm$
ZrO_2	GLY	$23nm$
ZnO	U	$>100nm$
ZrW_2O_8	U	$38nm$
Eu^{3+}/Y_2O_3	GLY	$20-30nm$
Eu^{3+}/Y_2O_3	CA	$25nm$
$LiMn_2O_4$ PAA $30-60nm$		
$In_xGa_{1-x}O_3$	HY	$54-160nm$

Tabela 1: Materiais produzidos por reação de combustão (U = uréia, CH = carbohidrazida, ODH = oxalildihidrazida, GLY = glicina, CA = ácido cítrico, PAA = ácido poli acrílico, HY = hidrazina, MA = metal acetato).

A síntese pelo método de reação de combustão, pode ser descrita, de forma simples, como sendo uma solução aquosa, contendo sais dos metais desejados na estrutura do composto, um combustível e/ou um agente complexante, e, dependo das condições que se deseja alcançar, também, é usado um composto para ajustar o pH da solução (o mais comumente usado é a amônia (HNO_3)).

A combinação de nitratos com o combustível provoca a ignição auto sustentável da mistura, porém que permanece por pouco tempo no sistema. Desse processo de queima resulta um pó, que pode ser uma fase única de composto desejado, ou pode ainda ser uma combinação de óxidos metálicos que necessita de posterior tratamento térmico para formação do produto desejado.

É justamente na ignição da mistura que está a principal vantagem no uso desta técnica, pois para muitos casos o calor necessário para induzir a síntese é fornecido pela própria reação exotérmica que ocorre entre os reagentes, isto reduz a energia, que de forma geral em outras técnicas, é necessária de fontes externas. Desta maneira, o sistema não é forçado a permanecer em temperaturas elevadas por longos períodos de tempo, prevenindo assim a sinterização das partículas.

De maneira geral, a síntese de combustão é um método eficiente e rápido para preparação de materiais tipo óxidos, porém uma análise do mecanismo do processo em termos das reações envolvidas deixa claro a complexidade do sistema. As propriedades dos óxidos resultantes, tais como: estrutura, tamanho de cristalito, área superficial, aglomeração, etc, Dependem fortemente dos parâmetros adotados durante o processo, uma situação que não é tão fácil de controlar. (McKITTRICK *et al*, 1999).

O mecanismo da síntese de combustão ainda não é totalmente entendido, provavelmente devido ao curto tempo de duração da chama e ao elevado número de parâmetros que influenciam nesse processo. Várias teorias a respeito desses mecanismos têm sido lançadas, mas recentes estudos verificam que a síntese de combustão é um processo complexo que não pode ser descrito como apenas uma reação. (BIAMINO e BADINI, 2004) (SOUSA *et al*, 1999) (FUMO,MORELLI, SEGADÃES, 1996).

O combustível exerce papel fundamental na reação, porém quando ocorre a queima dos reagentes, qualquer que seja o combustível, há sempre a produção de gases quentes (NO_2, CO_2, O_2, N_2) que favorecem a desagregação do produto final, aumentando sua porosidade (CASTRO, GAYOSO, RODRIGUEZ, 1997). A perda de energia associada à liberação desses gases é a principal fonte de perdas energéticas neste processo.

Vários estudos têm sido realizados para determinar o efeito da quantidade de combustível, observando-se que dependendo do material estudado, a razão molar ureia/cátions ideal é diferente. Esses estudos são importantes já que a quantidade de combustível reflete diretamente no tempo de duração da chama na combustão, o qual exerce um efeito importante nas características finais do produto. A duração da chama está associada com a natureza do combustível e a razão combustível/oxidante. De forma geral é desejável que este elemento da reação não reaja violentamente, nem produza gases tóxicos (SOUSA *et al*, 1999).

Existem vários combustíveis que são usados neste método, dependendo do material e das propriedades de interesse, etc. Por exemplo, as ferritas têm sido obtidas com grande sucesso de produção, usando este método, no qual a estrutura e estequiometria desejadas são facilmente alcançadas (VERMA, GOEL, MENDIRATTA, 2000) (VERMA *et al*, 1999), sendo que um dos combustíveis mais usados para a preparação de ferritas é a uréia (NH_4CO).

Além do combustível e dos nitratos, outra peça chave do método é o uso de um agente complexante. O papel principal dele é auxiliar os cátions a se organizarem segundo a estequiometria requerida pelo composto. Alguns dos mais usados são ácido cítrico, glicina, PVA e etileno glycol. Alguns estudos recentes demonstram que, no caso das perovskitas, o ácido cítrico é melhor complexante que outros, permitindo um tamanho de partícula menor (WU *et al*, 2006).

Também é um fator importante o ajuste do pH da solução, pois a dissociação do ácido cítrico, assim como a reação complexante entre íons metálicos e o ácido cítrico, são altamente dependentes do pH da solução. Um dos agentes mais usados para esta tarefa é a amônia, outros foram testados, como o glycol, mas não parecem ter efeito sobre a estrutura do material (GUO *et al*, 2004).

3.1.1 Síntese das amostras pelo método de combustão

Todas as amostras da série $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$, foram obtidas pelo método de combustão. Temos conhecimento de que os compostos com $x = 0,\quad 0.1,\quad 0.2,\quad 0.3,\quad e\quad 1$ da série já foram estudados, porém não encontramos, em nossa pesquisa, trabalhos que utilizaram a síntese de reação de combustão para obtenção das amostras. Este foi um dos motivos que levou a utilização deste método de síntese.

Embora alguns parâmetros possam ter variado ligeiramente, de maneira geral, os

procedimentos adotados para a preparação das amostras foram os mesmos. O primeiro passo é a escolha dos reagentes adequados para o processo (os sais dos metais desejados na estrutura e o combustível). Os reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 2.

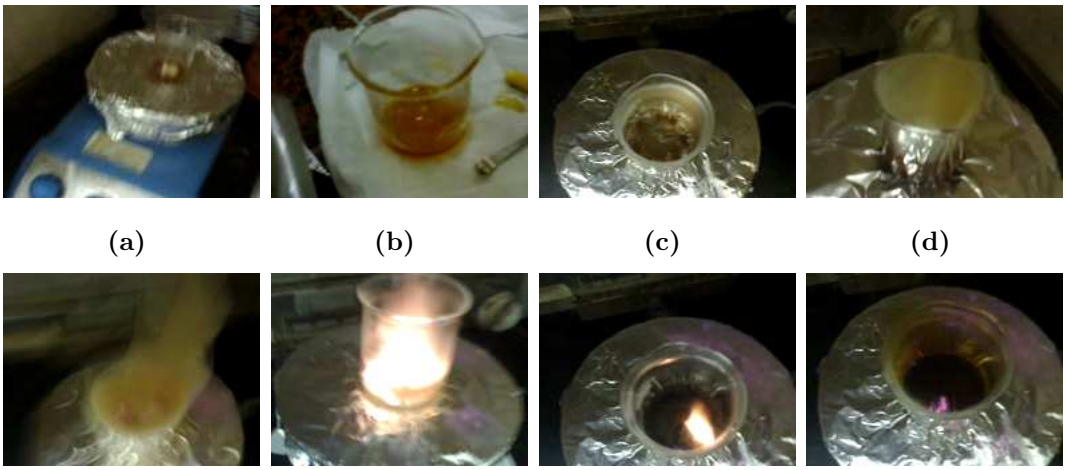
Reagente	Marca	Pureza
Sm_2O_3	Aldrich	$99,99\%$
$Sm(NO_3)_3.6H_2O$	Aldrich	$99,98\%$
$MnCl_2.4H_2O$	Vetec	99%
$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	Vetec	$99,999\%$

Tabela 2: Reagentes utilizados na síntese de reação de combustão

Os regentes mais utilizados são os nitratos, porém nem sempre é possível tê-los à disposição nos laboratórios; por tanto, algumas substituições adequadas podem ser feitas. As condições de trabalho, impuseram que fizessemos a substituição de Nitrato de Manganês pelo Cloreto deste mesmo elemento, além disso, o Nitrato de Samário que possuíamos era em pouca quantidade, por tanto, algumas amostras foram produzidas utilizando Óxido de Samário diluído em Ácido Nítrico.

Escolhidos os reagentes a serem utilizados, foram medidas estequiométricamente as massas, de acordo com a composição desejada, e então cada reagente foi diluído com água destilada, separadamente em um béquer, com a ajuda de um agitador magnético. Os reagentes já diluídos são unidos em um único recipiente (mantido em constante agitação) e é então aplicada uma pequena temperatura, em torno de 100°C para a evaporação do excesso de água.

Após algum tempo, a maior parte da água evapora restando uma solução com aspecto de gel, a qual é transferida para uma chapa quente (em alta temperatura, acima de 500°C) em pouco tempo ocorre a combustão e o resultado é um composto sólido com aspecto esponjoso. Abaixo pode ser observado algumas etapas do processo de síntese.

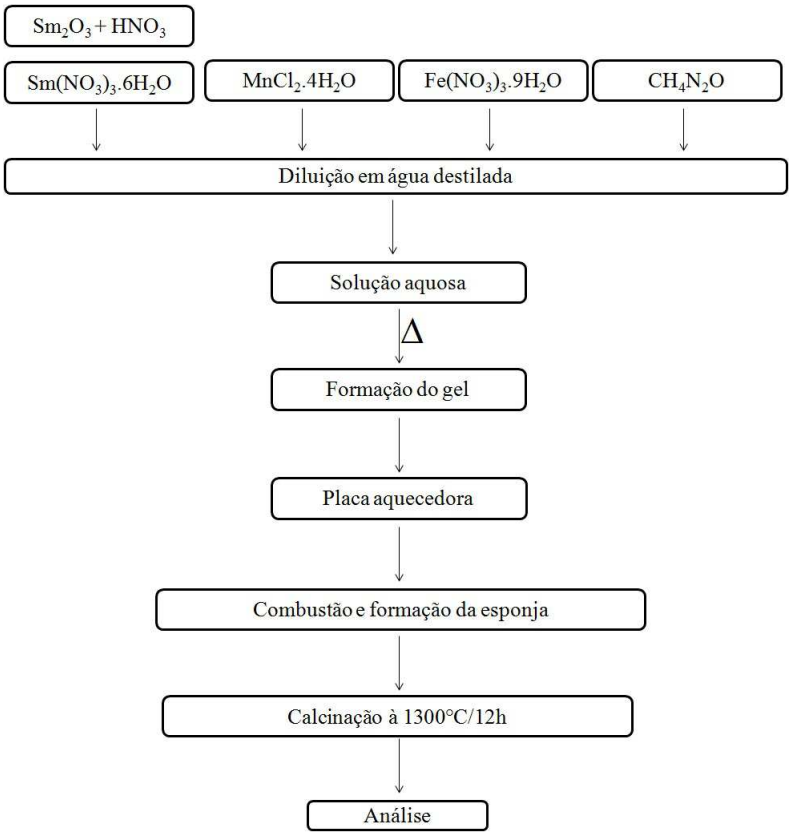


(a) **(b)** **(c)** **(d)**

(e) **(f)** **(g)** **(h)**

Figura 3.18: Processo de síntese por reação de combustão. a) Solução aquosa contendo os reagentes de partida em agitação magnética com 100°C. b) Formação do gel. c) Início do processo na chapa quente, o gel entra em ebulição. d) Início do processo de combustão, presença de fumaça de gases quentes. e) Início da formação da chama. f) Ápice da chama. g) Estágio final da chama e h) Formação da esponja.

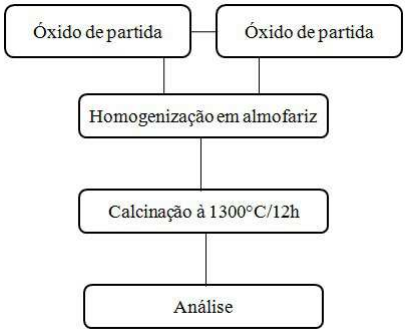
Para as amostras estudadas nesta dissertação, o resultado da combustão ainda não possui formada a fase desejada, por tanto, o produto é macerado em almofariz com a ajuda de um pistilo e levado para tratamento térmico em atmosfera aberta por 12 horas. Pela literatura, já tinhamos conhecimento de que a temperatura de tratamento para as amostras era de 1300°C. Após o tratamento térmico as amostras estão prontas para a caracterização. O diagrama abaixo resume o processo da síntese por combustão.



3.2 Rota cerâmica (reação de estado sólido)

Este método é o mais utilizado atualmente na produção de cerâmicas, mas tem a desvantagem de precisar de uma grande quantidade de energia termica para sinterização, e sobretudo, longos tempos de tratamento. Porém, as cerâmicas obtidas são quase sempre de boa qualidade, o que permite fazer estudos estruturais e microestruturais com confiabilidade.

O método é bastante simples e consiste em misturar e homogeinizar, quantidades estequiométricas dos reagentes desejados, em uma almofariz com auxilio de um pistilo. A mistura é então levada ao forno para sinterização. Após o tratamento térmico a fase deve ter sido formada e a amostra está pronta para análise. O esquema abaixo resume o procedimento adotado para a síntese de amostras pelo método de reação de estado sólido.



3.2.1 Síntese da amostra $SmMnO_3$ por reação de estado sólido

Produzimos apenas a amostra de $SmMnO_3$ usando este método. Alguns testes foram feitos com as demais composições, porém não obtivemos sucesso na obtenção da fase única e também por questões práticas de disponibilidade de reagentes e de tempo não foram realizadas mais tentativas de síntese com o método de reação de estado sólido.

Para obter esta amostra foram misturados e homogeinizados em almofariz quantidades estequiométricas de óxidos de partida de alta pureza. A mistura homogênea resultante foi levada para tratamento térmico em atmosfera aberta à temperatura de 1300°C por 12 horas, posteriormente a amostra foi analisada. Os reagentes usados neste processo estão listados na tabela abaixo.

Reagente	Marca	Pureza
Sm_2O_3	Aldrich	$99,99\%$
Mn_2O_3	Vetec	$99,999\%$

Tabela 3: Reagentes usados no processo de reação de estado sólido

3.3 Caracterização Estrutural

Quando um feixe de Raio X atinge um elétron, ocorre espalhamemento, basicamente de duas formas, por colisão elástica e inelástica. No caso elástico, a onda segue com a mesma fase e energia da onda incidente e direção definida. Já no caso inelástico a onda espalhada não tem direção definida nem mantém a fase e energia da onda incidente. No caso do espalhamento inelástico temos o chamado Efeito Comptom.

Em 1914 Laue deu início ao uso de Raios X para estudar estruturas cristalinas. Ele montou um experimento, incidindo Raio X sobre um cristal, sendo que atrás deste cristal

havia uma chapa fotográfica. Com este experimento, Laue verificou pela primeira vez um padrão de difração.

Observada a difração dos Raios X em cristais, até então com natureza desconhecida, comprovou-se que esta radiação era uma onda. Desde então, os Raios X vêm sendo aplicados no estudo de estruturas cristalinas.

A formação dos picos de difração observados por Laue, são explicados pela lei de Bragg, aplicada a planos cristalinos, a qual indica a condição de difração, que nos diz que haverá um pico, ou interferência construtiva quando:

$$\lambda = 2\text{dsen}\theta \tag{3.1}$$

onde λ é o comprimento de onda incidente, d é a distância entre os planos hkl e θ é o ângulo de incidência do feixe de Raios X.

As amostras usadas neste trabalho foram caracterizadas estruturalmente usando um difratômetro de Raios X da *Rigaku* com alvo de *Cobre* e radiação característica K_α ($\lambda = 1,54\mathring{A}$).

Os padrões que analisamos neste trabalho foram tomados em temperatura ambiente, usando geometria Bragg Bretano com porta amostras giratório e, o que melhora a uniformidade de incidência do feixe sobre a amostra e aleatoridade dos cristalitos do pó. O intervalo de medida usado foi de $\theta = 20^o$ até $\theta = 80^o$. O tubo operava, com diferença de potencial catodo-anodo de $40kV$ e corrente no filamento de $40mA$.

Mais detalhes sobre a técnica de difratometria no apêndica A.

3.4 Caracterização Magnética

As medidas de magnetização apresentadas nesta dissertação foram obtidas usando um magnetômetro comercial, *Magnetic Property Measurement System* (MPMS-XL) da *Quantum Design* pertencente ao Departamento de Física (DFI) da Universidade Federal de Sergipe (UFS). O MPMS é um sistema de alta tecnologia, formado por um conjunto de controladores de sistemas acoplados, amplificadores, detectores e sistemas mecânicos.

A alta sensibilidade do equipamento é devido ao sistema de detecção, baseado na interferometria quântica, devido a um *Superconductor Quantum Interference Device* (*SQUID*). A detecção ocorre com o uso de dois supercondutores fracamente acoplados e separados

por uma pequena camada isolante. Esta configuração é denominada de junção de Josephson.

As medidas foram tomadas em dois modos: magnetização dependente da temperatura e magnetização dependente do campo magnético.

Algumas medidas de magnetização acima da temperatura ambiente foram feitas no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas do Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade de Campinas.

Mais detalhes sobre a técnica de magnetometria encontram-se no apêndice A.

4 Resultados

Neste capítulo, apresentaremos e analisaremos os resultados dos estudos estruturais e magnético da série $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$. Os resultados estruturais foram obtidos com o auxílio da técnica de Difração de Raios X (DRX) e os resultados magnéticos com técnicas de magnetometria DC. Ambas estão sucintamente descritas no apêndice A desta dissertação.

4.1 Resultados estruturais

Todas as medidas foram realizadas em um difratômetro da Rigaku, em temperatura ambiente, em um intervalo 2θ de $20°$ a $80°$, no modo contínuo, com velocidade de varredura de $0,5°$ por minuto e passo de $0,02°$. A radiação usada foi CuK_α.

Durante a preparação das amostras para a realização das medidas de DRX, tomamos o cuidado de macerar bem os pós para evitar que induzíssemos a presença de aglomerados na lâmina. Após este processo, o pó foi fixado sobre uma lâmina de vidro com o auxilio de "graxa de vácuo", sendo que a distribuição ocorreu da forma mais uniforme possível com o objetivo de não induzir algum tipo de orientação preferencial dos cristalitos na lâmina. Estes cuidados foram tomados para não causar nenhum efeito de orientação ou aglomerado adicional ao que naturalmente pode ocorrer quando se utiliza este processo.

Primeiramente, procuramos identificar se o padrão era composto por fase única ou múltiplas. Este procedimento foi feito com a ajuda de um programa analisador. O mesmo usado para identificar a fase, e também usado para indexar os planos de Bragg da medida experimental, o que foi feito por comparação com o padrões catalogados no banco de dados.

Após a identificação da composição da amostra, os padrões foram refinados usando o método Rietveld. Tal método pode ser descrito, de uma forma simples, como a tentativa de ajustar o padrão experimental com um padrão calculado usando os dados cristalográficas

que são informados no arquivo de entrada.

Para este procedimento usamos, o programa *DBWSTool2.3* (BLEICHEK E SASAKI, 2000) que é de *download* livre na internet. O tamanho médio das partículas foram calculados com a equação de Scherer($(t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta})$), usando a largura máxima a meia altura do pico, após a correção do alargamento instrumental dos picos com a amostra padrão de Hexaborato de Lantânio (LaB_6).

As informações que geram o padrão calculado estão contidas em um arquivo com a extensão.*cif* que pode ser obtido no banco de dados cristalográficos.

A ficha cristalográfica usada para o refinamento das amostras que coincidiram com o padrão de $SmFeO_3$ é baseada na publicação de *R. A. Young, et al* (1995). O sistema $SmFeO_3$ já teve sua estrutura estudada por outros autores, como por exemplo, os trabalhos de *Sangaletti et al* (2001), e *Niu, Li e Liu* (2005) e *Cagigas et al* (2007).

O composto $SmMnO_3$, parte da série quando $x = 1$, também possui alguns trabalhos publicados que contemplam o estudo estrutural (como exemplo podemos citar Cagigas *et al* 2007 e Choithrani *et al* 2009). Para amostras dopadas, não encontramos em nossa pesquisa bibliográfica estudos estruturais sobre as mesmas. A *cif* usada para o cálculo do padrão teórico tem base no trabalho de *R. A. Young, et al*,(1995).

4.1.1 Identificação dos padrões de difração de Raios x

Os padrões de difração da série de amostras $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$, com menores concentrações de Manganês, em que $x = 0.0 \quad 0.1, \quad 0.2, \quad 0.3, \quad 0.4 \quad e \quad 0.5$, foram identificadas pelo programa analisador de acordo com o código de referência *Database for Inorganic Crystal Structures* (ICSD) $01 - 086 - 1330$, que está catalogado como o composto $SmFeO_3$. As amostras foram identificadas com o sistema cristalino ortorrômbico, pertencente ao grupo espacial *Pnma (62)*.

O restante das amostras da série $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$, ou seja, aquelas que correspondem à $x = 0.6, \quad 0.7, \quad 0.8, \quad 0.9 \quad e \quad 1$, foram identificadas pelo programa analisador de acordo com o *Powder Diffraction File* (PDF) $00 - 025 - 0747$. Este arquivo, está catalogado no banco de dados do programa analisador como padrão da amostra $SmMnO_3$. A estrutura cristalina deste sistema é ortorrômbica e o grupo espacial ao qual pertence é o *Pbnm* (62).

Vale salientar que as diferenças encontradas nos grupos espaciais se referem somente às

distintas operações de simetria local que podem ser aplicadas em cada sistema cristalino. Um *Pbnm* possui o eixo *c* com maior maior valor enquanto o *Pnma* possui o eixo *b* maior.

A identificação das amostras com grupo espacial diferente ocorreu por questões ligadas ao programa identificador que não possui em seu banco de dados, catalogação para o $SmMnO_3$ *Pnma*, porém o refinamento dos padrões foi realizados com grupo *Pnma*, em todas as amostras da série.

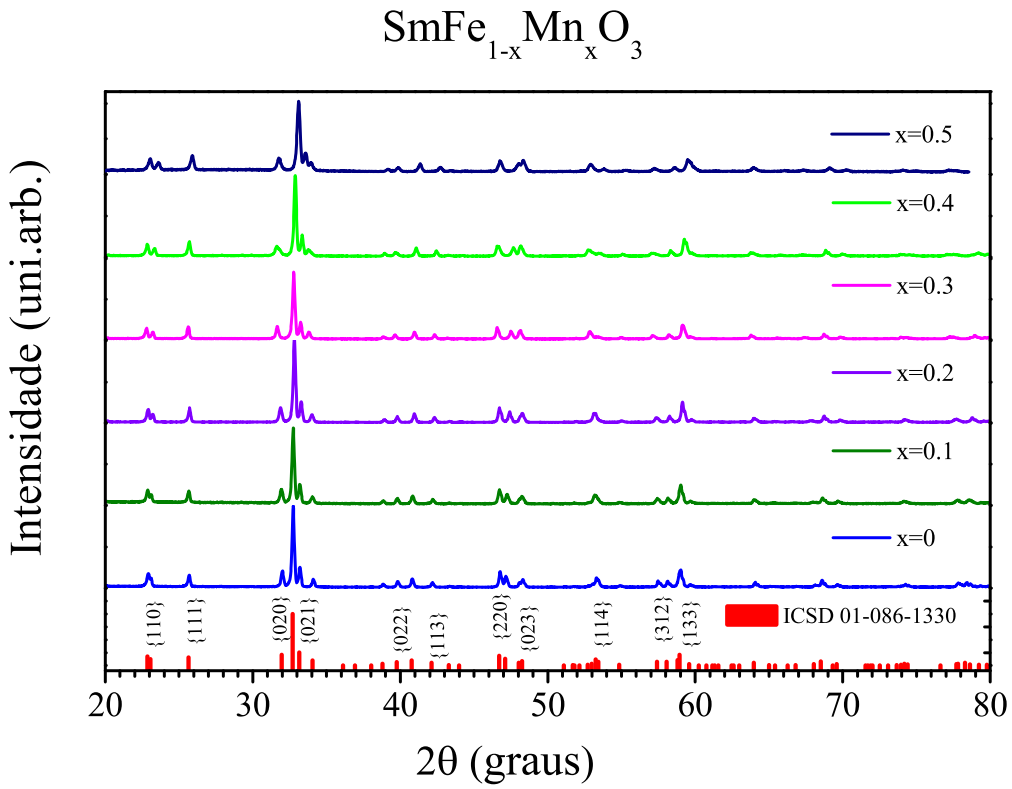


Figura 4.19: Padrões de difração das amostras da série $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$, com x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, e 0.5. Identificação de acordo com padrão do $SmFeO_3$, ICSD 01-086-1330. Os índices dos planos cristalinos estão indicados acima dos picos.

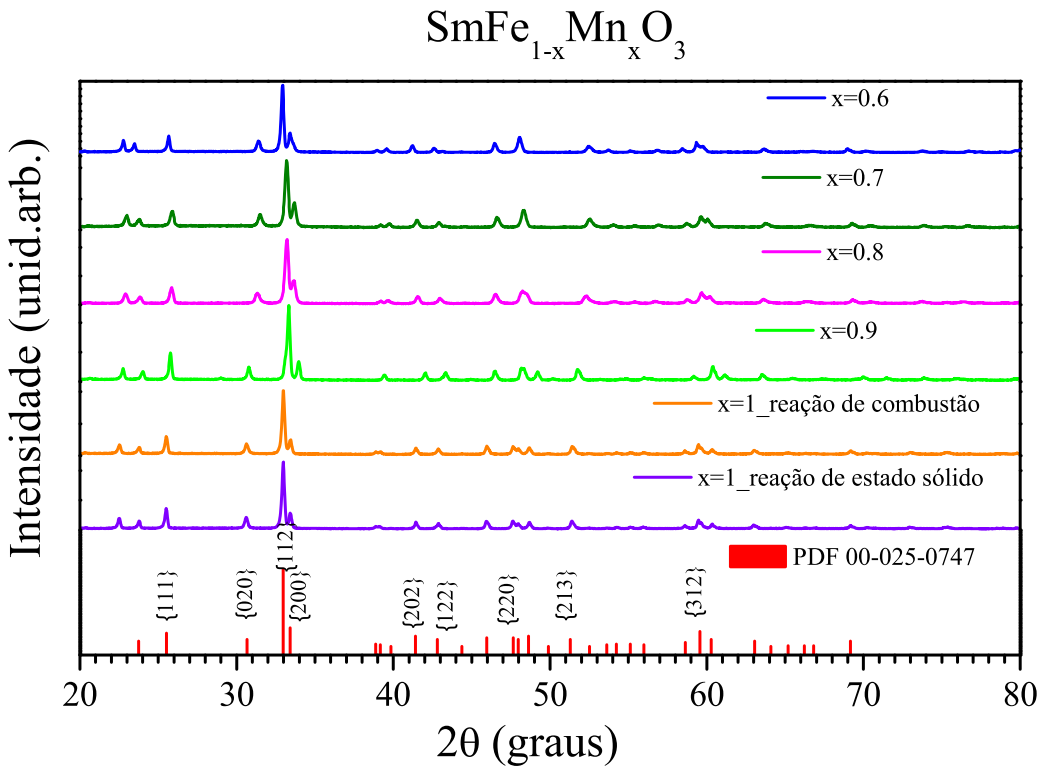


Figura 4.20: Padrões de difração das amostras da série $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$, com x = 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, e 1. Identificação de acordo com padrão do $SmMnO_3$, ICSD 01-086-1330. Os índices dos planos cristalinos estão indicados acima dos picos.

Para as amostras puras, todos os picos de difração são facilmente identificados. O mesmo não ocorre para as amostras com dopagem de Manganês, as quais foram identificadas de acordo com um dos padrões, porém, seus picos sofrem pequenos deslocamentos. Entretanto ao observarmos as Figuras 4.19 e 4.20 e compararmos os padrões medidos com os padrões catalogados para as fases $SmFeO_3$ e $SmMnO_3$, podemos perceber que todos os picos encontrados nas medidas, correspondem a algum pico do padrão.

Este foi o critério usado para consideramos a amostra identificada com a fase única. A análise da intensidade relativa entre os picos também é feita para evidenciarmos possíveis inversões que podem estar ligados a presença de outras fases sobrepostas que ao somarem-se alteram a intensidade relativa de alguns picos.

Ainda com relação as Figuras 4.19 e 4.20, percebemos que os picos são muito estreitos. Tomando a equação de Scherer ($t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$), percebemos que o tamanho da partícula é inversamente proporcional à largura da meia altura do pico de Bragg. Como temos picos muitos estreitos, isto pode indicar que a amostra encontra-se na forma *bulk*.

Pelo processo de dopagem, estamos substituindo um íon na estrutura em determinado sítio, no lugar de outro elemento. Quando este processo ocorre, podem acontecer alguns efeitos na estrutura cristalina do material. Mais diretamente, poderíamos considerar os raios iônicos dos elementos envolvidos. Se o elemento que está entrando na estrutura é maior, a rede pode sofrer uma expansão, ou uma contração, se o elemento que está substituindo seja menor. Geralmente, estes efeitos se refletem no difratograma, com pequenos deslocamentos dos picos. As Figuras 4.21 e 4.22 enfatizam as posições dos picos mais intensos dos padrões.

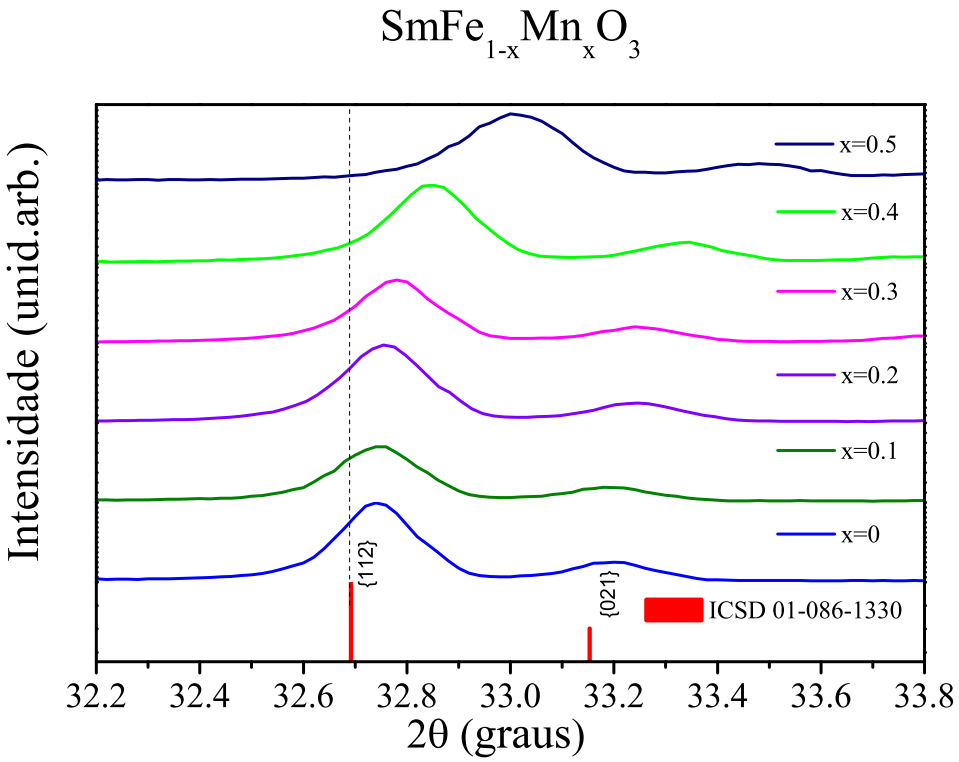


Figura 4.21: Padrão de difração das amostras com dopagem de 0% a 50 %. Evidência dos picos de difração da família de planos {112} e {200}. É possível evidenciar o deslocamento dos picos para alto ângulo com o aumento da concentração de Mn.

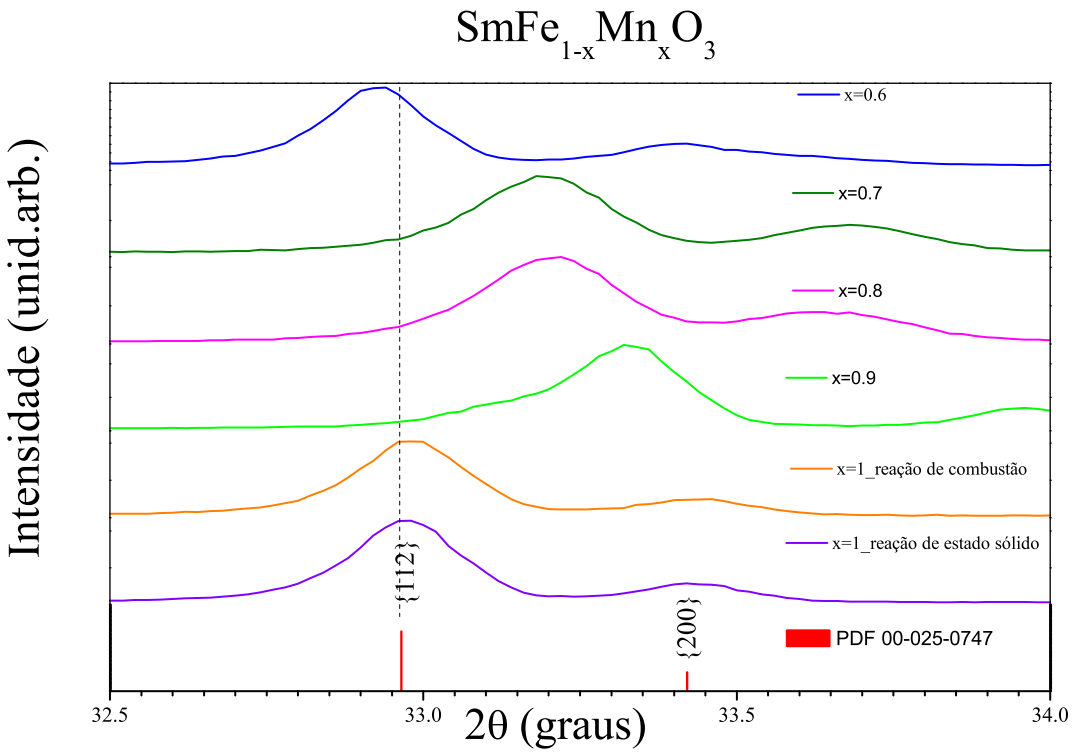


Figura 4.22: Evidência dos picos de difração da família de planos {112} e {021}.

Podemos perceber claramente nas duas figuras acima que há um deslocamento do pico principal com a adição de Manganês. Este deslocamento não é linear, em ambos os casos. Também é possível observar diferenças no alargamento dos picos, que pode indicar diferenças nos tamanhos médios das partículas.

4.1.2 Refinamento dos padrões de difração pelo método Rietveld

Com o refinamento dos padrões de difração podemos obter os valores dos parâmetros de rede, volume da célula unitária e tamanho da partícula das amostras em estudo. Nas tabelas abaixo, podemos comparar os parâmetros obtidos nos refinamentos com os parâmetros informados na ficha cristalográfica do $SmFeO_3$ (padrão usado para refinar as amostras com $x = 0,0$ 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 *e* 0.5) e do $SmMnO_3$ (padrão usado para refinar as amostras com $x = 0.6$, 0.7, 0.8, 0.9 *e* 1) respectivamente.

Padrão	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V ($Å^3$)
$ICCD01-086-1330$	$5,6001$	$7,7060$	$5,3995$	$233,01$
$SmFeO_3$	5.589(1)	7.700(2)	5.394(1)	232.16(1)
$SmFe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$	5.597(2)	7.687(3)	5.391(2)	226.3(2)
$SmFe_{0.8}Mn_{0.2}O_3$	5.615(1)	7.667(2)	5.385(1)	232.1(2)
$SmFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$	5.642(1)	7.646(2)	5.380(1)	231.9(2)
$SmFe_{0.6}Mn_{0.4}O_3$	5.655(3)	7.630(4)	5.375(3)	231.9(2)
$SmFe_{0.5}Mn_{0.5}O_3$	5.670(3)	7.612(6)	5.372(3)	231.9(3)

Tabela 4: Comparação dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária observados no padrão do $SmFeO_3$

com os dados obtidos do refinamento Rietveld.

Padrão	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V ($Å^3$)
$PDF \quad 00-025-0747$	$5,6001$	$5,3995$	$7,7060$	$233,01$
$SmFe_{0.4}Mn_{0.6}O_3$	5.699(2)	7.583(4)	5.366(2)	231.9(2)
$SmFe_{0.3}Mn_{0.7}O_3$	5.722(3)	7.559(5)	5.361(3)	232.1(1)
$SmFe_{0.2}Mn_{0.8}O_3$	5.750(3)	7.535(4)	5.357(3)	231.8(1)
$SmFe_{0.1}Mn_{0.9}O_3$	5.801(3)	7.520(4)	5.355(3)	232.4(1)
$SmMnO_3$ (combustão)	5.829(2)	7.477(3)	5.354(2)	232.3(2)
$SmMnO_3$ (estado sólido)	5.834(2)	7.474(3)	5.353(2)	233.4(1)

Tabela 5: Comparação dos parâmetros de rede do $SmMnO_3$ e do volume da célula unitária com os dados extraídos do refinamento das medidas experimentais

.

Nas figuras 4.23, 4.24 e 4.25 podemos visualizar,a variação dos parâmetros de rede em função da dopagem de manganês.

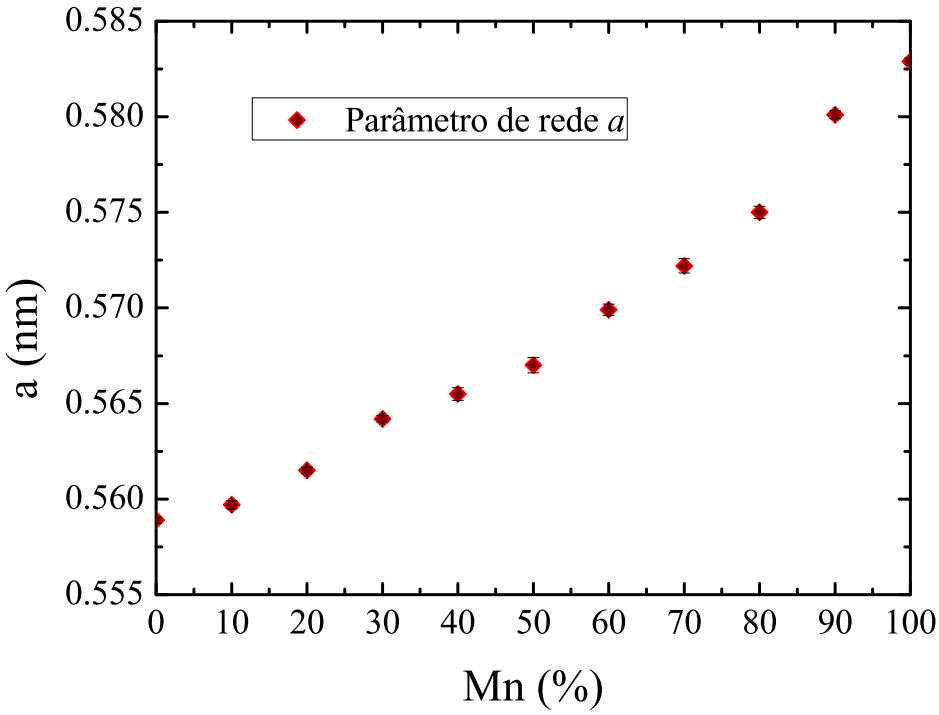


Figura 4.23: Variação do parâmetro de rede a em função da concentração de Mn.

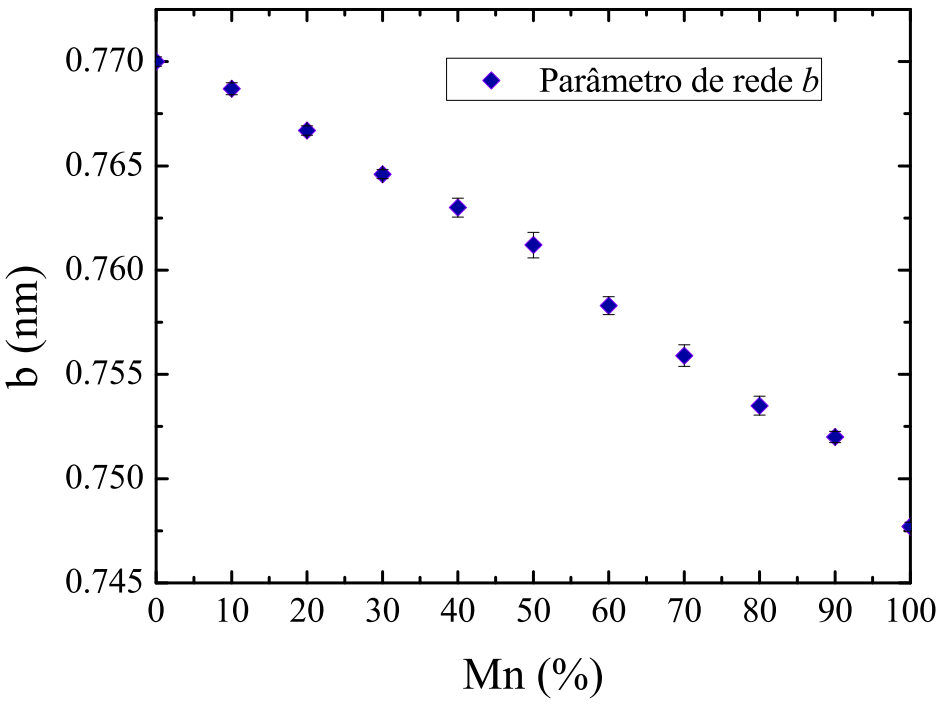


Figura 4.24: Variação do parâmetro de rede b em função da concentração de Mn.

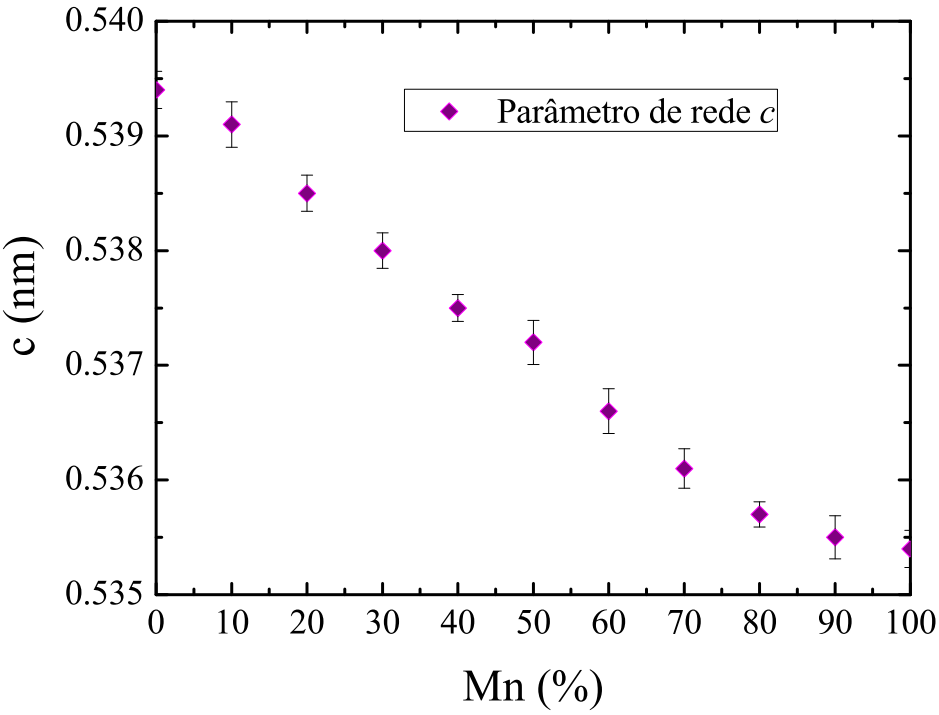


Figura 4.25: Variação do parâmetro de rede c em função da concentração de Mn.

A inserção gradativa de íons de Manganês no sítio do Ferro na estrutura, que parte de $SmFeO_3$ até alcançar a substituição completa dos sítios com a estrutura $SmMnO_3$, causa algumas variações nos parâmetros de rede da estrutura, como pode ser visualizado nas figuras 4.23, 4.24 e 4.25. Esta mudança é esperada a medida que consideramos que os sítios que antes eram ocupados por Ferro passam a ser ocupados por íons que possuem propriedades diferentes, sendo que um dos principais fatores que influência nesta variação é a diferença de raio iônico destes átomos.

O parâmetro a sofre uma mudança aumentando seu valor a medida que inserimos Manganês na estrutura, isto nos induz a considerar uma expansão na rede. Porém, os parâmetros b e c diminuem seu valor com o aumento da dopagem, contraindo a rede, o que de certa forma compensa a expansão de a.

Observando a mudança do volume da célula unitária com a dopagem podemos perceber mais claramente que a variação dos parâmetros de rede parecem realmente compensarem-se, de forma que o volume permaneça quase constante. Na Figura 4.26 descrevemos a variação do volume como função da adição de Manganês na amostra.

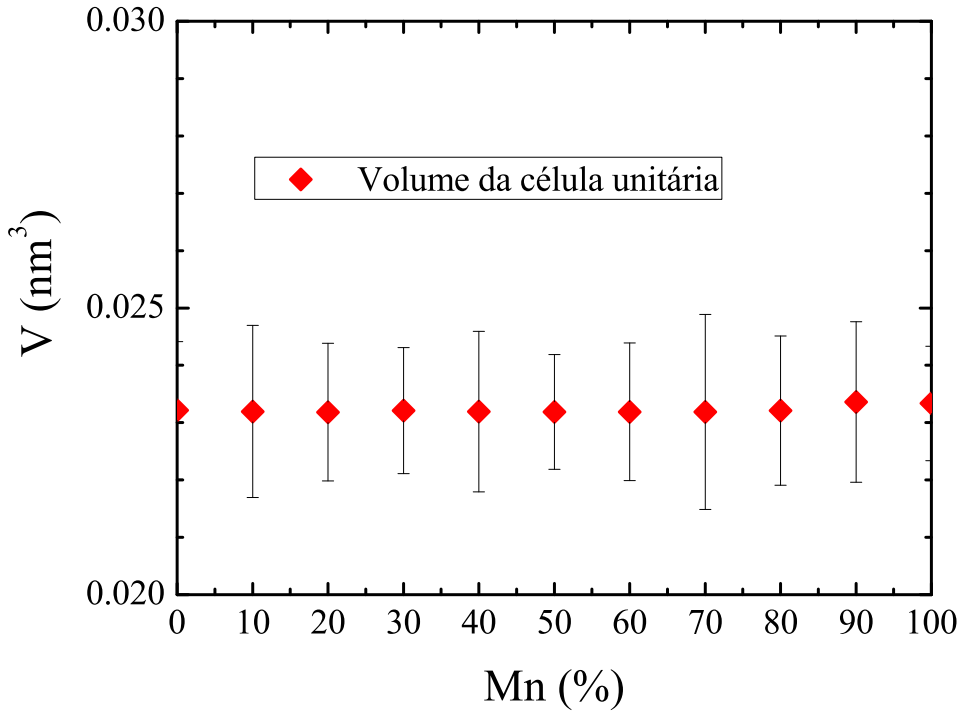


Figura 4.26: Variação do volume da célula unitária em função da concentração de Mn.

Outro aspecto importante para ser analisado, diz respeito ao tamanho da partícula. Na Figura 4.27, podemos visualizar a variação do tamanho da partícula em função da dopagem de Manganês na estrutura. De maneira geral, este parâmetro em função da concentração de Manganês não obedece uma regra clara.

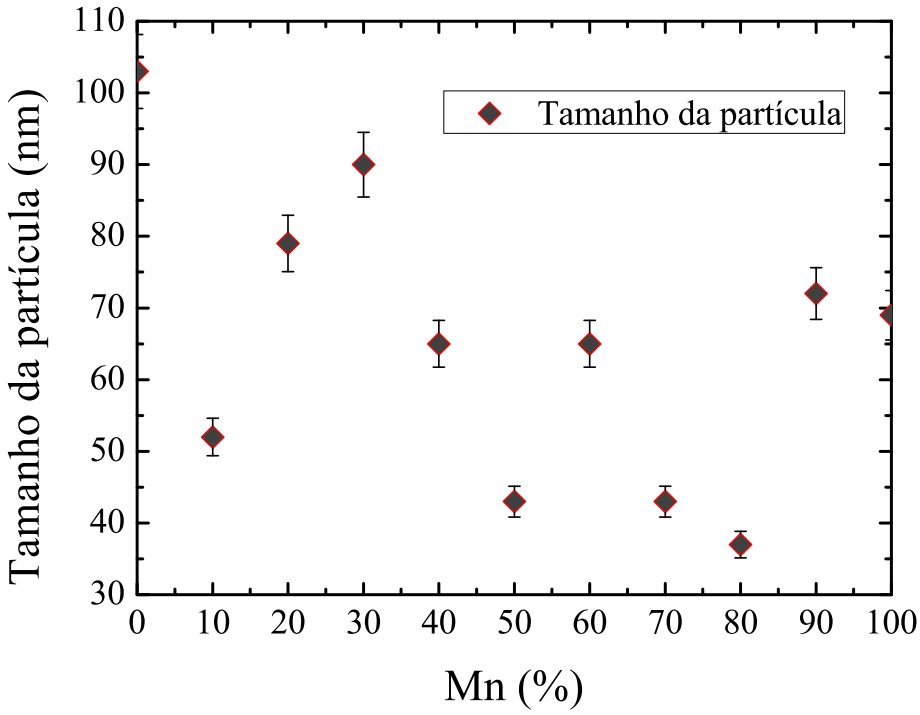


Figura 4.27: Variação do tamanho da partícula em função da concentração de Mn.

Alguns trabalhos, como de *Kittrick et al.* (1999) já descrevem a dificuldade encontrada em manipular as propriedades estruturais das amostras pela síntese de combustão, o que também encontramos neste trabalho. O problema situa-se no controle sobre a chama, já que as propriedades resultantes dependem em alto grau deste parâmetro.Apesar de adotarmos os mesmos procedimentos e com as mesmas variáveis em questão, não alcançamos um padrão na chama e no processo de queima como um todo, como resultado não obtivemos controle completo sobre a distribuição de partículas.

Vale salientar que a caracterização estrutural poderia ser aprimorada com o emprego de outras técnicas, como análise Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão e Fluorescência de Raios X. Com a inserção de novas técnicas no estudo das amostras,seria possível ter uma melhor análise da morfologia das amostras e tamanho de partícula.

4.2 Resultados magnéticos

Como mencionado anteriormente, nosso principal objetivo neste trabalho é estudar uma série de amostras que parte de $SmFeO_3$ e atinge $SmMnO_3$, substituindo Manganês no sítio do Ferro em passo de 10 %. Inicialmente a caracterização das amostras passou

por um breve estudo estrutural, para a identificação das fases, como descrito na seção anterior. Nesta seção focamos o estudo nas propriedades magnéticas, as quais devem sofrer mudanças significativas com o incremento da dopagem.

Realizamos uma levantamento bibliográfica de trabalhos que abordassem o estudo das propriedades magnéticas dos compostos da série. Apenas os compostos $SmFeO_3$, $SmMnO_3$ e os intermediários, com x = 0.1, 0.2 e 0.3, possuem algumas publicaçôes com estudos magnéticos. Alguns dos trabalhos catalogados serão discutidos a seguir.

Treves (1965) é um dos primeiros a medir experimentalmente a curva de magnetização do composto $SmFeO_3$. O autor realizou medidas de magnetização da série $RFeO_3$ em que R é um elemento Terra Rara. As medidas foram feitas em amostras monocristalinas, usando um magnetômetro de torque (torquímetro), aplicando campo magnético ao longo do eixo c (para o $SmFeO_3$ a = 5,394 Å, b = 5,592 Åe c = 7,711 Å). Na Figura 4.28 temos as curva de magnetização em função da temperatura para as amostras estudadas no referido trabalho.

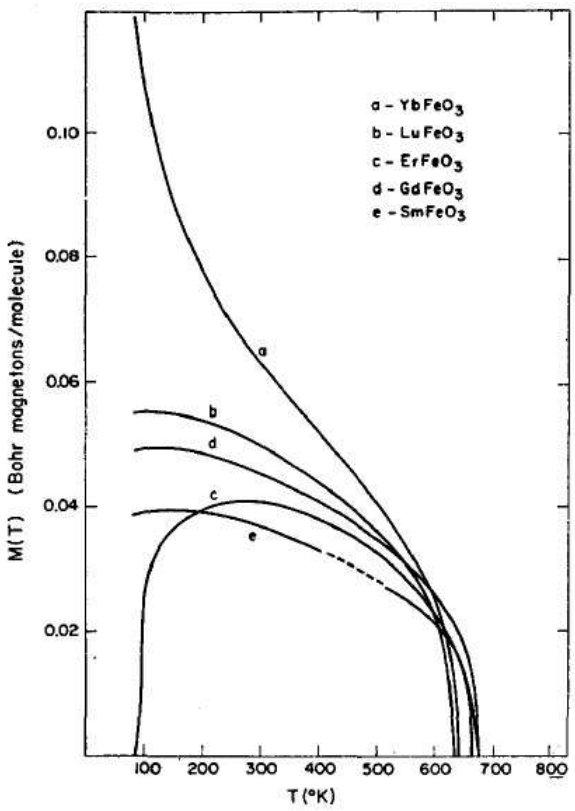


Figura 4.28: Magnetização em função da temperatura para a série $RFeO_3$. A curva representada pela letra e corresponde à $R = Sm$. Retirado de Treves (1965).

A configuração magnética inicialmente proposta para o $SmFeO_3$, permite um mo-

mento ferromagnético ao longo do eixo a abaixo de 200°C. A estrutura magnética do Ferro corresponderia a um sistema de duas sub redes que estariam fortemente acopladas antiferromagneticamente e com spin inclinado. Assim, um momento ferromagnético resultante estaria se formando, perpendicular ao eixo antiferromagnético.

Treves(1965) assumiu que o momento ferromagnético total, observado na magnetização, seria composto de duas contribuições. Uma parte é devida ao ângulo das sub redes dos íons de Ferro e outra parte é devida à contribuição da susceptibilidade paramagnética do íon terra rara no campo efetivo do Ferro.

Além da magnetização, duas outras técnicas foram usadas para determinar a temperatura crítica das amostras, a Análise Térmica Diferencial (DTA) e espectroscopia Mössbauer. Para o $SmFeO_3$ a temperatura crítica encontrada, foi 675 K na técnica de magnetização e 673 K nas outras duas.

Mais recentemente Lee *et al* (2011) desenvolveram um trabalho teórico, com simulação DFT (*density-functional theory*) para este mesmo composto, considerando, também, uma forma monocristalina.

A consideração assumida é que o $SmFeO_3$ tem seu magnetismo governado por pares de spins não equivalentes (S_1, S_2 e S_3, S_4) que estão antiferromagnéticamente acoplados. Porém, o acoplamento magnético do spins não é colinear, ocorrendo um ângulo entre eles. O esquema é mostrado na Figura 4.29.

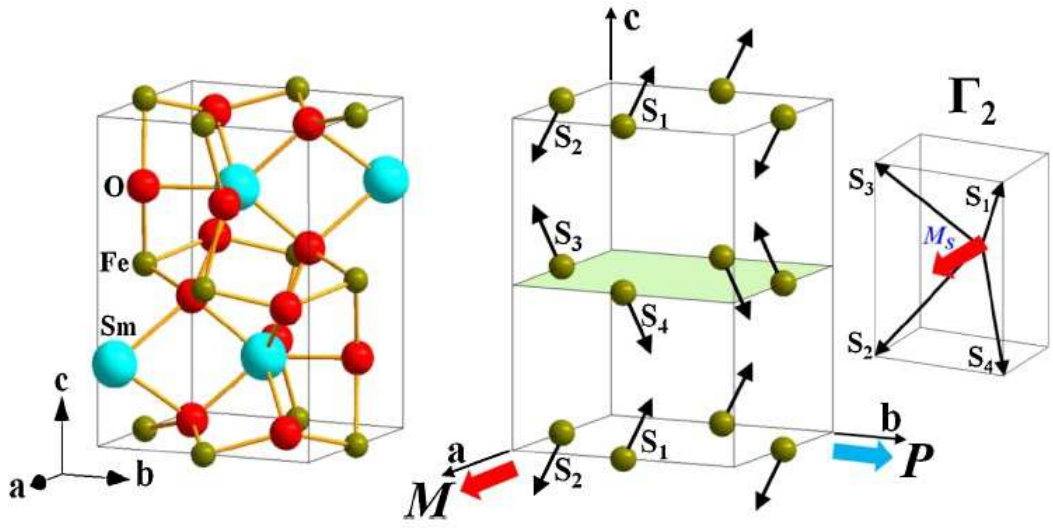


Figura 4.29: Estrutura cristalográfica ortorrombica *Pbnm* (na primeira figura). Estrutura magnética dos íons na rede (na figura do centro). Estrutura magnética Γ_2. Retirado de Lee *et al* (2011).

A direção do ordenamento antiferromagnético (vetor de Neél) de cada subsistema do Ferro é paralelo à direção [001], porém, considerando o ângulo entre os spins deste subsistema, um pequeno valor do momento (M) surge na direção [100]. Os dados de magnetização em função do campo magnético mostram que o eixo de fácil magnetização é a direção [100].

A magnetização dependente da temperatura indica que na direção [001] ocorre uma transição antiferromagnética em 670 K. Com o decréscimo da temperatura, sucede uma reorientação de spin em 480 K que conduz a mudança do eixo de fácil magnetização, de [001] para [100], em que a estrutura magnética muda de Γ_2 para Γ_4 (R. L. White, 1969). A Figura 4.30, mostra esses resultados.

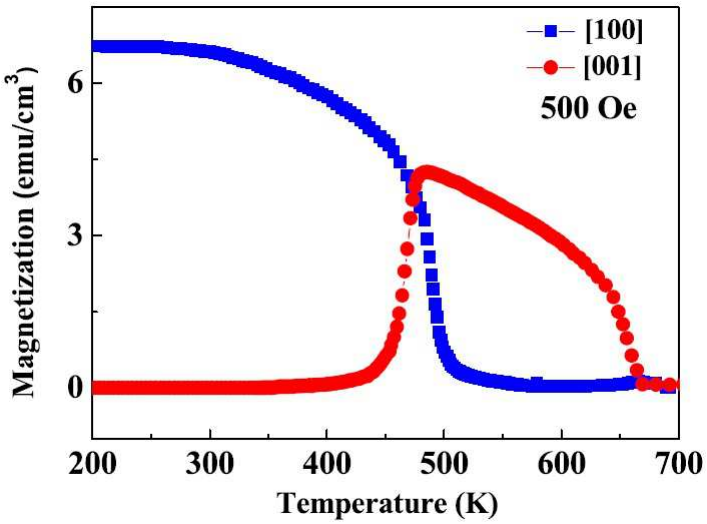


Figura 4.30: Magnetização como função da temperatura para o composto $SmFeO_3$. Dados obtidos com simulação DFT. Retirado de Lee *et al* (2011).

Em temperaturas criogênicas, os resultados apontam para uma magnetização reversa, em 5 K. Este fenômeno é atribuído ao ordenamento de longo alcance dos spins do íon terra rara Sm^{3+}. A configuração sugerida é que os momentos magnéticos deste íons estão antiparalelamente alinhados ao momento resultante. O resultado desta configuração é o fenômeno observado na Figura 4.31

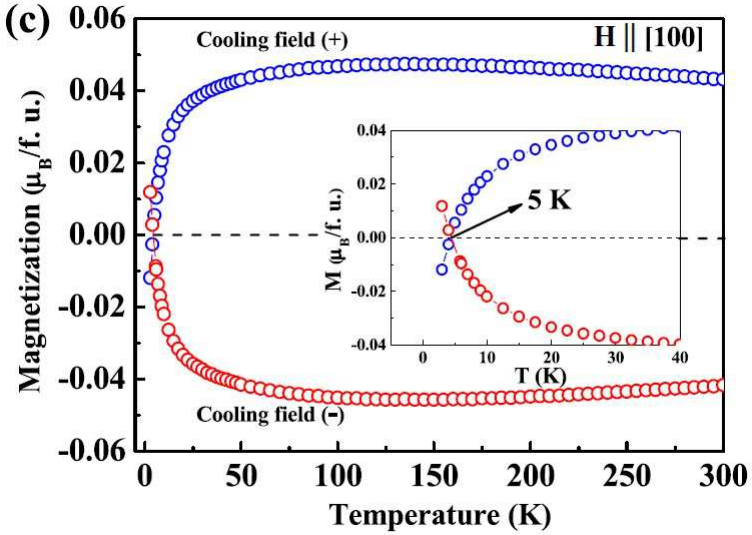


Figura 4.31: Magnetização em função da temperatura para o $SmFeO_3$. No detalhe da figura podemos observar o fenômeno de magnetização reversa. Retirada de Lee *et al* (2011)

O ordenamento antiferromagnético não colinear que ocorre em 670 K resulta em um fenômeno interessante nas propriedades elétricas do $SmFeO_3$. Segundo Lee *et al.* (2011), o ordenamento magnético conduz à uma polarização diferente de zero na direção [010].

O surgimento da ordem elétrica, no mesmo intervalo de temperatura em que temos presente a ordem magnética, indica que este composto é um multiferróico. Esta evidencia encontrada no trabalho de Lee *et al.* (2011) é muito importante, pois estes materiais, os multiferróicos, são muito interessantes para aplicação.

O $SmFeO_3$ é um material que tem um arranjo magnético complexo e que possui propriedades interessantes, tanto em temperaturas criogênicas, como em temperaturas acima da ambiente (670K). Pelo fato de não dispormos de equipamentos que operem em toda faixa de temperatura, tornou-se uma dificuldade experimental na aquisição de dados.

Assim como o $SmFeO_3$, o $SmMnO_3$ é uma amostra com comportamento magnético complexo. Alguns trabalhos que catalogamos na literatura, propõem que o arranjo magnético deste sistema também seja antiferromagnético em canting. O $SmMnO_3$ tem algumas propriedades magnéticas interessantes que não são observadas nos demais compostos da família $RMnO_3$. Mukhin *et al.* (2004), estudou amostras monocristalinas obtidas pelo método de zona flutuante.

Os dados sobre a magnetização deste composto, indicam uma forte anisotropia magnética ($\chi_a > \chi_c > \chi_b$) devido à contribuição do Sm. A Figura 4.32, em (b), mostra a susceptibilidade magnética DC. Podemos observar que a temperatura crítica é próximo de 60 K.

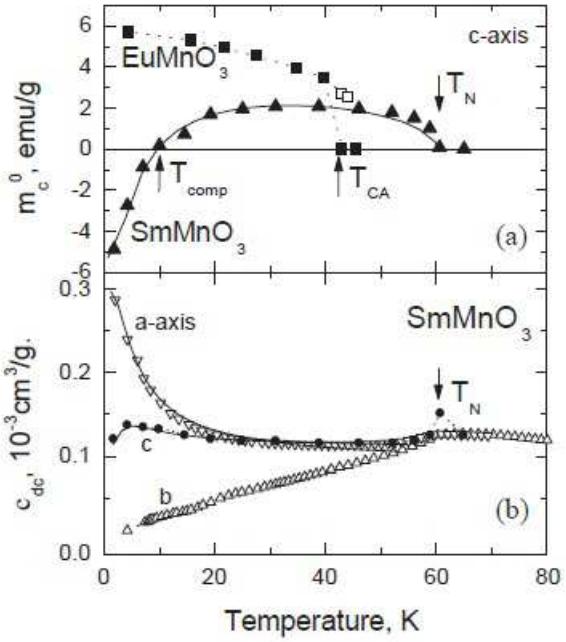


Figura 4.32: Em (a) temos a magnetização espontânea como função da temperatura, os triângulos cheios representam o $SmMnO_3$. Em (b), podemos observar a anisotropia da susceptibilidade magnética DC, medida para os três eixos cristalográficos. Retirado de Mukhin *et al* (2004),

Uma notável dependência da magnetização espontânea com a temperatura é observada no eixo c do monocristal, como pode ser evidenciada na Figura 4.32. Podemos observar que abaixo de 9 K, o composto apresenta magnetização negativa. Esta é chamada de temperatura de compensação.

Segundo Mukhin *et al.* (2004), o comportamento apresentado abaixo de 9 K indica que os spins do Sm^{3+} estão orientados antiparalelamente aos spins do Mn^{3+}, os quais são acoplados do forma ferromagneticamente fraca. A interação Mn-Sm seria responsável pelo ordenamento em baixa temperatura.

O mesmo fenômeno,foi observado por Jung *et al.* (2010) que realizaram medidas em um monocristal, o qual foi obtido por meio da técnica de síntese de zona flutuante. Neste trabalho, os autores indicam a Temperatura de transição em 60 K e também descrevem o comportamento em baixa temperatura por meio do complexo ordenamento dos spins do Sm e Mn na rede magnética.

Esses íons estariam organizados de maneira antiparalela (numa situação competitiva), porém, os spins do manganês, entre si, se arranjariam em uma geometria *canting*, de tal forma que em uma determinada temperatura a resultante vetorial da magnetização pode

ser negativa.

Para melhor evidenciar suas considerações Jung *et al.* (2010) realizaram medidas de XMCD (*x-ray magnetic circular dichroism*) ao redor da borda *Mn K* e $SmL_{2,3}$. Tais medidas demonstram que o íon Mn contribui com um magnetismo no sentido positivo, enquanto que o Sm contribui com um magnetismo no sentido negativo, de forma que a convolução das duas contribuições resulta no comportamento magnético observado. As curvas obtidas estão reproduzidas na Figura 4.33.

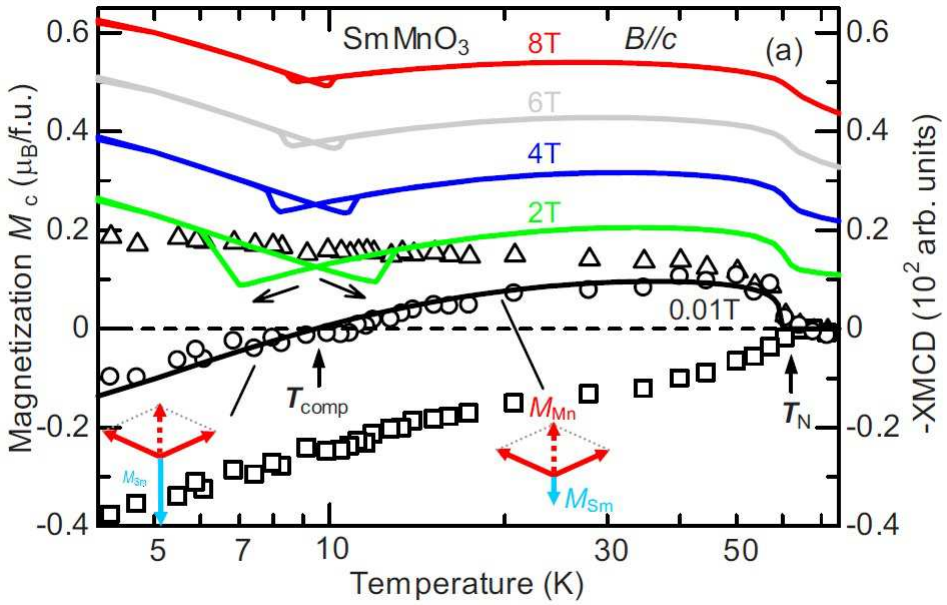


Figura 4.33: Na escala à esquerda da figura temos a magnetização em função da temperatura. No lado direito temos dados de XMCD dependentes da temperatura. As linhas cheias representam medidas de magnetização em função da temperatura para diferentes campos. Os triângulos e quadrados abertos são medidas nas bordas K do manganês e L_3 do Samário, respectivamente, enquanto que os círculos abertos são a soma dos dois sinais de XMCD. Figura retirada de Jung et al. (2010)

Recentemente, Cheng *et al.* (2011) estudaram o magnetismo de uma amostra monocristalina de $SmMnO_3$. Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com o que foi reportado por Mukhin *et al.*

A temperatura de compensação encontrada foi 9 K na magnetização ao longo do eixo *c*. Neste trabalho, a magnetização do composto é entendida como o resultado do complexo ordenamento da rede de spins *canting* do Mn em oposição aos spins do Sm, da mesma forma que foi proposto por Jung *et al.* (2010).

Entre os trabalhos que estudaram a substituição de parte dos íons da fórmula $SmFeO_3$,

encontramos alguns que substituíram o íon terra rara por outro não magnético. A substituição do sítio do metal de transição, segundo nosso conhecimento, foi proposta apenas por dois trabalhos. Em um deles o Ferro é substituído pelo Níquel e apenas uma publicação propõe a substituição do Ferro por Manganês, tal com fizemos neste trabalho.

Uma das propostas de substituição do Sm, na fórmula $SmMnO_3$ foi o Ba, no trabalho de Troyanchuk *et al.*(1999). Amostras policristalinas foram preparadas por reação de estado sólido. A temperatura de Neél encontrada para a amostra pura foi 57 K.

Este trabalho indica que as dopagens com baixa concentração (x = 0.07, 0.10 e 0.12) mostram ordenamento magnético ao redor de 60 K. A magnetização em função da temperatura, para estas amostras é ligeiramente semelhante ao $SmMnO_3$, porém com uma transição menos pronunciada, o que pode estar indicando uma ordem antiferromagnética não homogênea, com possíveis *clusters* ferromagnéticos na matriz.

Outro elemento que foi proposto para a substituição do Sm na estrutura $SmMnO_3$ foi o Sr, no trabalho de Ivanov (2003). Amostras monocristalinas de $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ foram produzidas pela técnica de síntese de zona flutuante. Nas medidas de magnetização espontânea em função da temperatura, é possível observar uma temperatura de compensação ao longo do eixo c, mostrada na Figura 4.34. É proposto que este comportamento tem origem na organização dos spins do Sm e Mn na rede magnética.

Os momentos do Sm estariam alinhados antiparalelamente aos do Mn, sendo que este último possui seus spins alinhados em uma configuração de ferromagnetismo fraco, devido ao ângulo que há entre os momentos. Com base na interação de troca Sm-Mm, surge a temperatura de compensação.

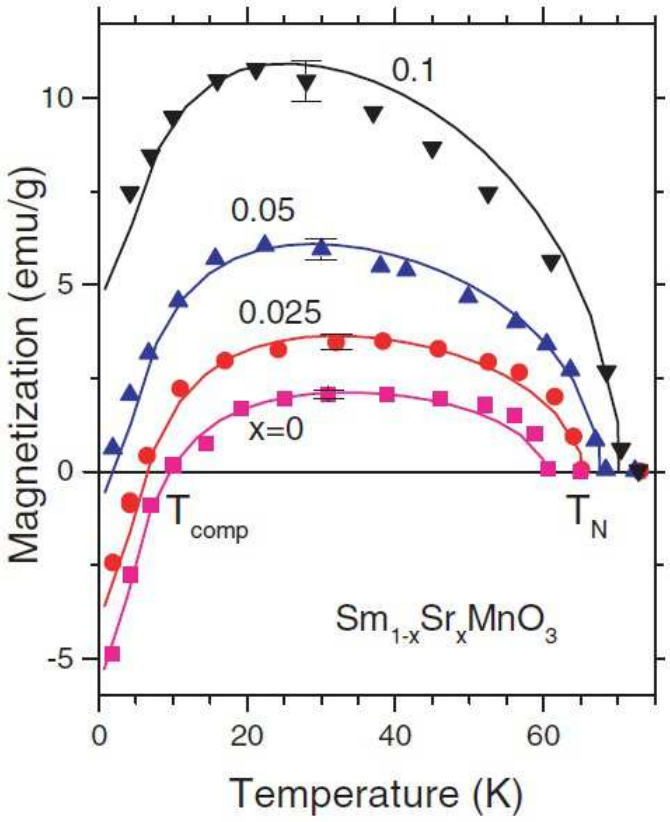


Figura 4.34: Magnetização em função da temperatura para amostras da série $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$. Podemos perceber na figura o deslocamento da T_{comp} para baixas temperaturas. Retirado de Ivanov (2003).

Para baixas concentrações,x = 0.025, 0.05 e 0.1, as medidas de magnetização em função da temperatura indicam que há uma redução na temperatura de compensação, explicada pelo incremento da ordem antiferromagnética (em ângulo) dos momentos do Mn.

Para dopagens de $0.4 \leq x \leq 0.475$ ocorre o ordenamento ferromagnético, que é acompanhado por um salto na resistividade. Abaixo de T_C, é observado um segundo ordenamento, que pode ser devido à uma ordem antiferromagnética, ou um a reorientação de spin da magnetização espontânea.

Na região em que $0.5 \leq x \leq 0.575$ um estado antiferromagnético é observado abaixo da temperatura de Neél.Neste intervalo é sugerido um ordenamento antiferromagnético do tipo A.

Quando $0.6 \leq x \leq 0.675$ surge uma nova fase em baixa temperatura, com momento ferromagnético fraco. Uma possível explicação seria a coexistência dos ordenamentos ferromagnético e antiferromagnético, na forma de *clusters* ferromagnéticos inseridos na

matriz antiferromagnética.

Para $x \geq 0.7$ a magnetização mostra que ocorre apenas um ordenamento antiferromagnético e o tipo de organização mais provável para este intervalo é o antiferromagnético do tipo C.

No trabalho de O'Flynn *et al.* (2010), foi estudado o efeito de dopagem do Y no $SmMnO_3$. Amostras policristalinas de $Sm_{1-x}Y_xMnO_3$, com $0 \leq x \leq 0.6$ foram produzidas por meio de reação de estado sólido. Foram estudadas propriedades magnéticas e elétricas destas amostras.

A temperatura de transição magnética desce com a adição de Y na estrutura, de 60 K para o $SmMnO_3$ para 48 K e 46 K quando é adicionado 40% e 50% de Y, respectivamente. Para estas dopagens referidas, a magnitude da susceptibilidade magnética DC decresce duas ordens de grandeza em relação ao composto puro.

A adição de Ítrio na estrutura elimina a componente ferromagnética devido ao ângulo entre os spins do manganês, porém, uma outra transição magnética é observada em 21 K e 19 K, quando x = 0.4 e 0.5, respectivamente. Esta transição é similar ao que é observado no $TbMnO_3$ e $DyMnO_3$ quando os momentos do Mn^{3+} se ordenam numa geometria cicloidal.

Medidas elétricas da amostra pura, indicam que a constante dielétrica diminui suavemente com o decréscimo da temperatura sem traços característicos. Com o acréscimo de Ítrio na estrutura, a magnitude da constante dielétrica diminui e um pico bem definido começa a se formar nas mesmas temperaturas (19 K e 21 K, para x = 0.4 e 0.5, respectivamente) em que se observa um variação suave na susceptibilidade magnética.

A substituição do Sm por Y na estrutura do $SmMnO_3$ conduz a mudanças nas propriedades magnéticas e faz surgir propriedades elétricas, que provavelmente podem estar acopladas às magnéticas, o que pode indicar que estas amostras são promissoras para aplicabilidade.

Outro trabalho, que encontramos na literatura, apresenta resultados experimentais de policristalinos (Yousif *et al.* 2005) de parte da série $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$, em que $x = 0.1, \quad 0.2 \quad e \quad 0.3$. Nesta publicação são estudados os efeitos causados pela dopagem de Manganês na transição de fase do sistema.

Dados de espectroscopia Mössbauer indicam que as amostras com 20% e 30% de Manganês, possuem o íon de Ferro, essencialmente, no estado trivalente. Apenas para a amostra de 10%, foram encontrados 17% dos átomos no estado divalente.

Os resultados de magnetização mostram que, com baixos campos magnéticos, as amostras sofrem uma transição de paramagnetismo para ferromagnetismo fraco. Esta temperatura de transição T_C decresce com o incremento de manganês na estrutura. Abaixo de T_C podemos visualizar, na Figura 4.35 que há uma segunda transição, chamada de T_k e associada a uma reorientação que ocorre quando o material transita de ferromagnético fraco para o estado antiferromagnético com o decréscimo da temperatura.

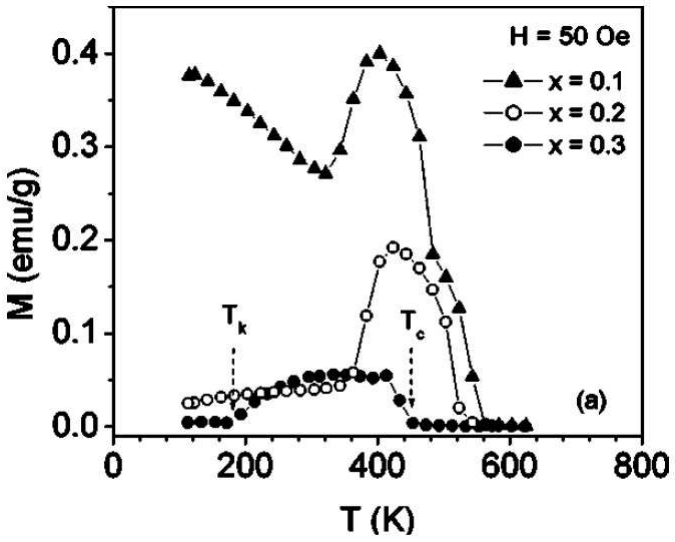


Figura 4.35: Medidas de magnetização em função da temperatura do composto $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$, com concentrações de 10%, 20% e 30%. Retirado de Bouziane *et al.*(2005).

A literatura demonstra que o magnetismo das amostras da série $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$ pode ter um arranjo complexo, tornando-se de difícil compreensão. A seguir apresentamos as medidas obtidas com as amostras produzidas para este trabalho.

Como já mencionamos,as medidas de baixa temperatura, até temperatura ambiente, foram feitas no magnetômetro comercial MPMS-XL da Quantum Design, enquanto que algumas das medidas de alta temperatura foram feitas no mesmo equipamento MPMS-XL, com adaptação de um forno e outras foram feitas em um magnetômetro VSM equipado com sistema de aquecimento. Este último equipamento é pertencente ao Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas do Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas.

As medidas de magnetização em função da temperatura foram obtidas com protocolo FCC, ou FCW para temperaturas abaixo de 400 K, enquanto que as medidas de alta temperatura, acima de 400 K, foram realizadas todas com protocolo FCW.

Uma importante observação a ser feita é que a magnetização obtida em alta tem-

peratura, tanto no VSM, como no SQUID, possui muitas contribuições paramagnéticas proveniente dos aparatos usados para realizar as medidas, que inclui o forno, a cápsula porta amostras e o invólucro de papel alumínio que continha a amostra, assim, houve disparidade na magnitude do momento magnético entre as medidas de baixa e alta temperatura, de forma que alguns ajustes foram necessários, para isto tomamos como padrão, as medidas de baixa temperatura do MPMS que foi previamente calibrado com a mostra padrão.

Quando houve a necessidade de fazer alguma modificação na curva de magnetização, como por exemplo somar algum termo no momento magnético, foi preciso tomar cuidado em não alterar a região paramagnética da medida, pois qualquer mínima modificação é muito importante quando tomamos o inverso da susceptibilidade para o ajuste da lei Curie - Weiss. Em algumas curvas os ajustes foram de forma tal que conseguimos manter a região paramagnética sem alterações, porém, em outras, não foi possível ajustar as medidas de baixa e alta temperatura sem alterar esta região.

Porém, quando analisamos o inverso da susceptibilidade, temos como principal objetivo obter algumas informações, como o valor da constante de Curie e da temperatura de Weiss. Estes parâmetros são prejudicados com qualquer modificação da curva de magnetização. Pela teoria de Curie - Weiss, necessitamos apenas da região paramagnética para efetuar o ajuste. Assim, as curvas do inverso da susceptibilidade foram tomadas somente com a parte da curva em alta temperatura.

Quanto as curvas de magnetização em função do campo magnético foi necessário subtrair a contribuição da região paramagnética com um ajuste que procedeu da seguinte maneira: primeiramente obtemos a inclinação da região paramagnética, com um ajuste linear da região; em seguida multiplicamos esta inclinação pelo valor do campo magnético, e subtraímos este resultado da magnetização total.

Devemos ter clareza, primeiramente dos possíveis erros experimentais que podem estar envolvidos na medida, os quais podem ser atribuídos aos equipamentos e aos procedimentos experimentais adotados. Também podem ocorrer erros atribuídos aos ajustes e aproximações que foram feitos, principalmente nas curvas de magnetização em função do campo magnético, pois muitos fatores podem influenciar, como a própria escolha da região do ajuste. A postura adotada para a obtenção dos dados que serão apresentados nesta seção foi de manter a fidelidade dos resultados obtidos e tomar um padrão de critério nas alterações e aproximações que foram necessárias.

4.2.1 Amostras com transição magnética acima da temperatura ambiente

A Figura 4.36 mostra a curva de magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFeO_3$. A medida foi realizada com campo magnético externo de 1000 Oe, no protocolo FCW.

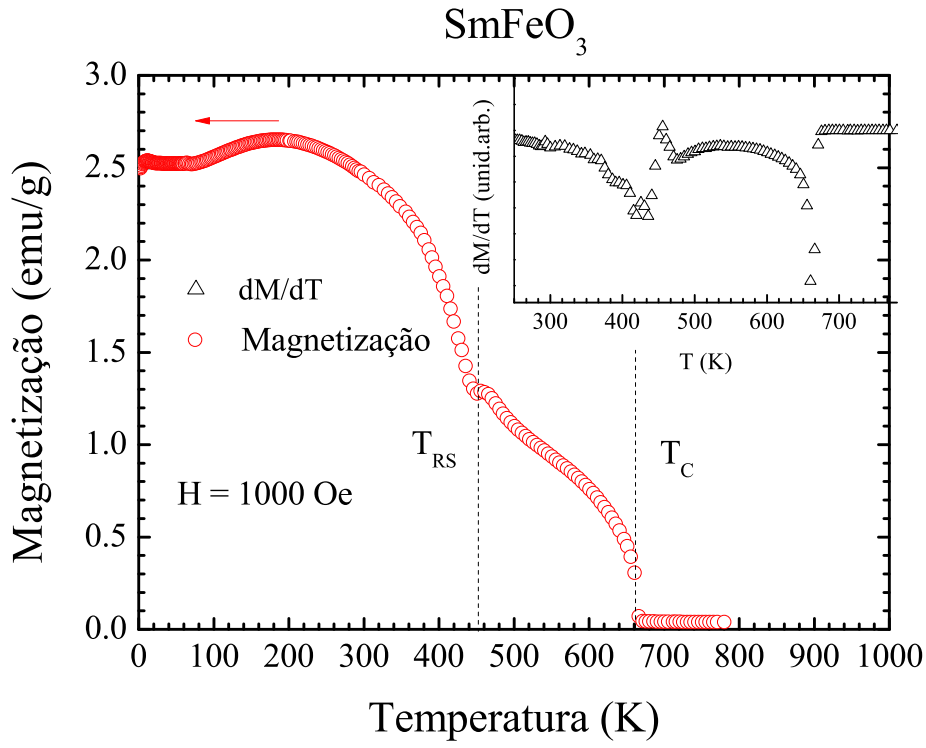


Figura 4.36: Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFeO_3$. No detalhe da figura temos a derivada da magnetização. As linhas pontilhadas indicam a temperatura critica (T_C) e a temperatura de reorientação de spin (T_{RS}).

Na Figura 4.36, percebemos que a amostra está no estado paramagnético acima de 700 K. Observamos um incremento na magnetização, abrupto, em 666 K que é suavizado logo abaixo desta temperatura, a qual pode estar indicando a temperatura crítica de transição magnética do material (T_C).

Em 465 K, notamos uma mudança no regime da curva de magnetização, delimitado por um pequeno pico, o qual pode estar indicando uma reorientação de spin, que também é indica pela literatura em 480 K. Abaixo desta temperatura, a magnetização continua incrementando suavemente até 180 K, quando apresenta uma pequena queda, que segue até 70 K. Estas observações são perceptíveis na Figura 4.36.

No detalhe desta mesma figura, apresentamos a derivada da magnetização em função da temperatura. Esta curva apresenta um mínimo saliente em 666 K, o qual associamos com T_C. Logo abaixo,entre 430 K e 450 K, temos a formação de um máximo e um mínimo, conjuntos, que podem estar ligados à uma possível reorientação de spin. Segundo a literatura, nesta temperatura T_{RS} a magnetização transita de uam estrutura magnética Γ_2 para Γ_4.

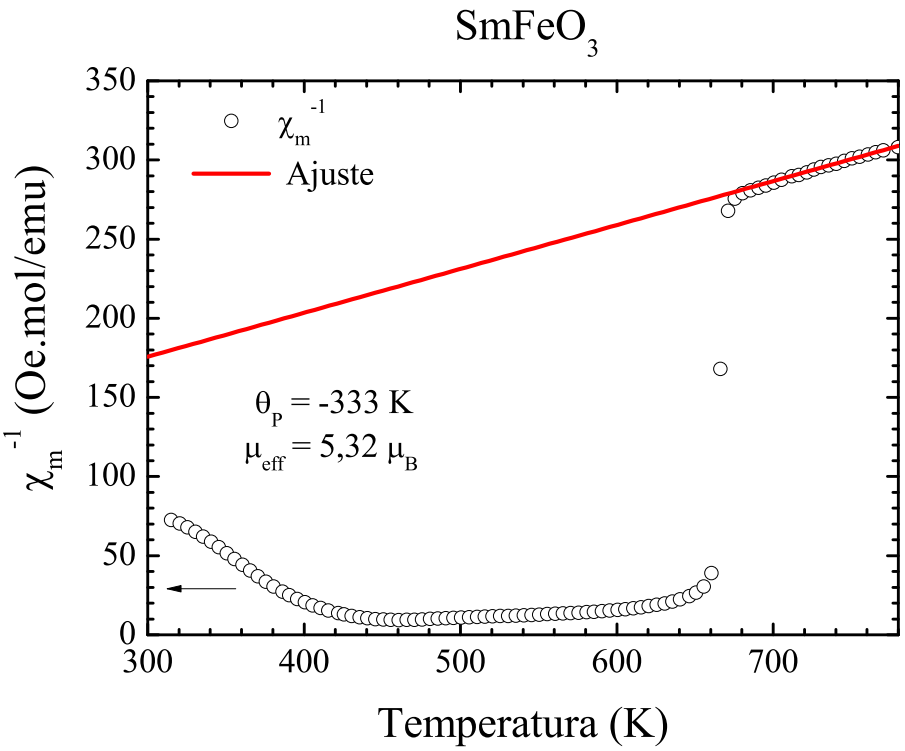


Figura 4.37: Inverso da susceptibilidade molar em função da temperatura para a amostra $SmFeO_3$.

Na região paramagnética da amostra, acima de 700 K, é possível ajustar a lei de Curie - Weiss e obter algumas informações importantes sobre o magnetismo da amostra. Na Figura 4.37, indicamos os valores da temperatura de Weiss e do momento efetivo determinado para esta amostra. O valor do momento efetivo que determinamos, fica abaixo de $5,9\mu_B$ que é o valor esperado para a contribuição do íon livre Fe^{3+}.

A forma da curva de magnetização e as informações obtidas com o ajuste conduzem a interpretarmos que o ordenamento que está ocorrendo abaixo de 660 K poderia ser de natureza ferrimagnética fraca, porém, considerando a literatura, temos o indicativo de que a ordem magnética nesta amostra seria antiferromagnética não colinear.

Lee *et al* (2011) indicaram um arranjo antiferromagnético *canting* dos íons de Fe^{3+}.

A proposição é que dois sub sistemas não equivalentes da sub rede magnetica deste íon conduzem a uma magnetização resultante em determinada direção. Logo abaixo de T_C esta direção da resultante é a [001]. A existência destes subsistemas, não equivalentes pode estar relacionado com o comportamento semelhante ao ferrimagnetismo que é observado no ajuste do inverso da susceptibilidade em nossas medidas.

A direção da resultante magnética altera com o decréscimo da temperatura. Lee *et al* (2011) observaram em 480 K uma mudança de direção de fácil magnetização de [001] para [100]. Esta mudança causa a uma reorientação de spin, tal como estamos propondo para nossa amostra .

Em baixas temperaturas, observamos uma dinâmica muito discreta, com variações nos valores de intensidades quase imperceptíveis na curva da Figura 4.36, que tornam-se evidentes quando fazemos uma ampliação da região abaixo de 200 K . Observamos a formação de um pico com máximo em 63 K. Abaixo deste ponto, em um intervalo de 57 K a 21 K, as variações observadas no momento são muito pequenas, quase desprezíveis, temos a existência de um patamar. Em temperaturas ainda menores, observa-se outro pico, com máximo em 12 K. Em temperaturas inferiores, a magnetização decresce.

O patamar que observamos entre os dois picos podem indicar algum tipo de frustração no magnetismo da amostra, pois a magnetização parece não responder ao campo aplicado.

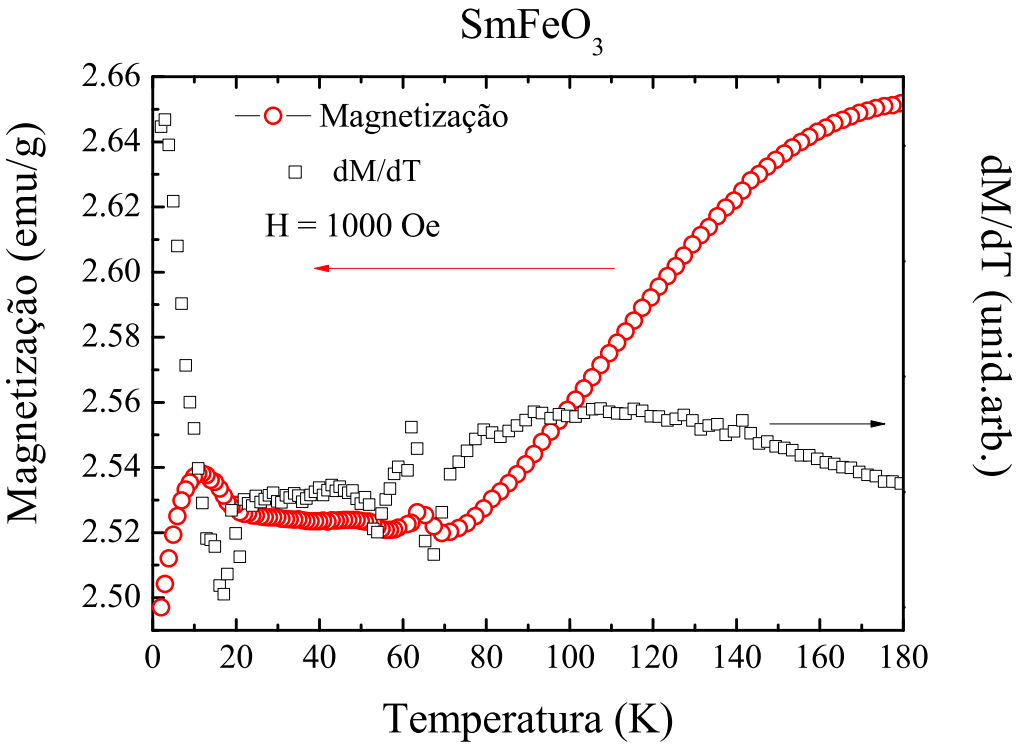


Figura 4.38: Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFeO_3$. Recorte da região de baixas temperaturas da curva de magnetização. A derivada da curva está sobreposta a mesma.

Sobreposta a curva de magnetização temos a derivada, a qual possui máximos e mínimos, seguidos, que estão associados com o pico observado em 63 K. De maneira semelhante temos um mínimo associado com o pico em 21 K. Ambas as regiões podem estar relacionadas com transições magnéticas, de fraca intensidade, como é perceptível pela variação dos valores de momento. Estas interações poderiam estar relacionadas com o magnetismo do Sm^{3+}, como é proposto por Lee *et al* (2011).

Medidas de magnetização em função da temperatura, com diferentes campos magnéticos, mostram que o intervalo, de temperatura ambiente até 2 K, pode ser dependente do campo magnético que é aplicado. Na figura abaixo, que mostra medidas com diferentes campos magnéticos, é evidente que a curva de magnetização desta amostra depende da intensidade do campo que é aplicado.

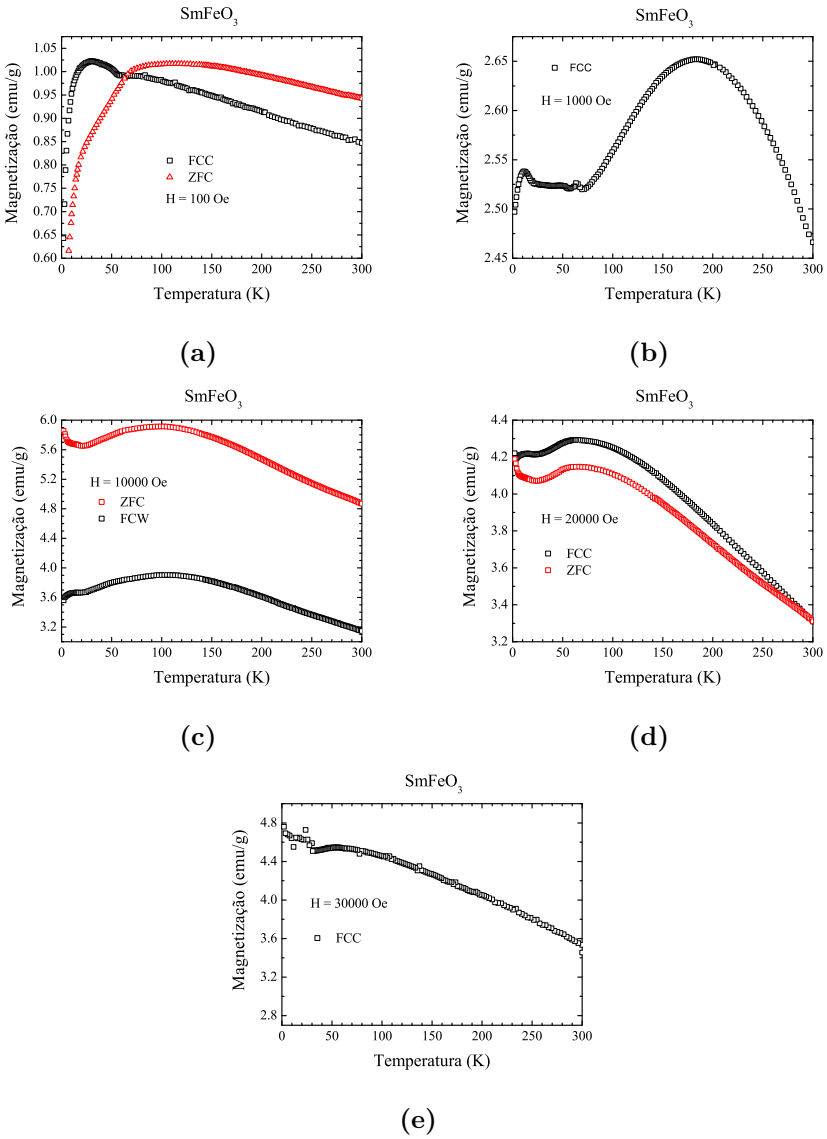


Figura 4.39: Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFeO_3$. Os campos magnéticos aplicados nas medidas foram: *a)* 100 Oe, *b)* 1000 Oe, *c)* 10 kOe, *d)* 20 kOe e *e)* 30 kOe.

As curvas aqui apresentadas são semelhantes ao que Bashir *et al.* (2010) mostraram em seu trabalho. Notavelmente, o referido trabalho apresenta uma medida peculiar obtida com campo magnético de 10 kOe, que à semelhança de nossas medidas, apresentam a curva obtida com protocolo ZFC, com maior intensidade de momento magnético do que a medida com protocolo FC.

A Figura 4.79 mostra a magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$. A medida foi realizada com campo magnético externo de 1000 Oe. Sobre a curva de magnetização, em vermelho, temos a derivada da magnetização.

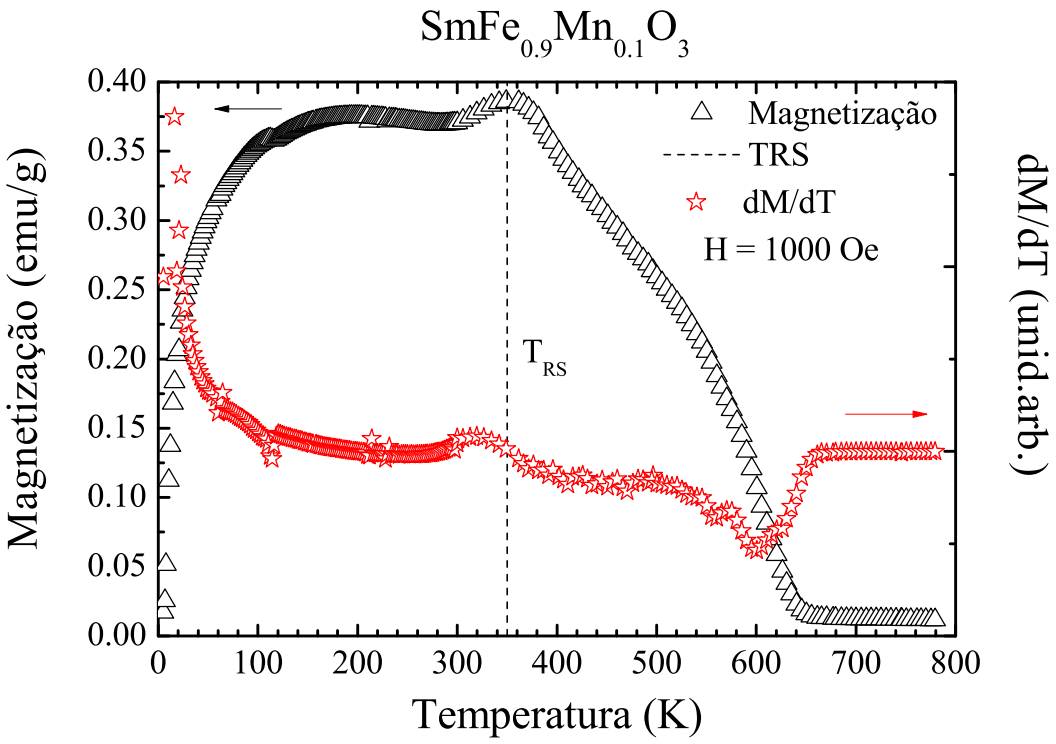


Figura 4.40: Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$ na curva de cor preta. Sobreposta, temos a derivada da magnetização, em vermelho. A linha pontilhada indica a temperatura em que a magnetização atinge o valor máximo, região na qual poderia estar ocorrendo uma reorientação de spin.

A magnetização encontra-se no estado paramagnético acima de 650 K, aproximadamente. Abaixo de 600 K, ocorre um incremento no momento magnético, até um máximo em 350 K, onde possivelmente ocorre a reorientaão de spin, com a presença de um pico, no qual a curva possui o maior valor de magnetização, 0,3859 emu/g e que está indicado pela linha pontilhada da Figura 4.79. Abaixo de 350 K a magnetização decresce, até a mais baixa temperatura medida.

A derivada da magnetização apresenta um mínimo em 600K, que pode estar associado com uma transição magnética. Na Figura 4.41 demarcamos as temperaturas T_C e T_{RS} com linhas pontilhadas.

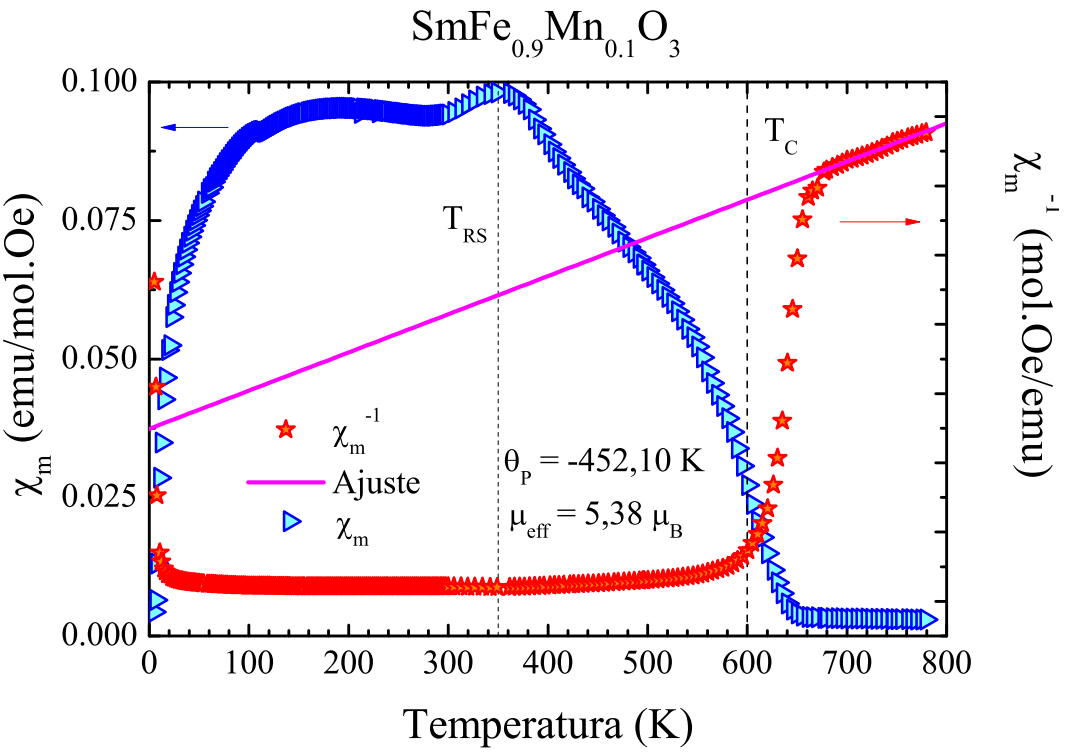


Figura 4.41: Susceptibilidade e inverso da susceptibilidade em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$. A linha em rosa indica o ajuste da lei de Curie - Weiss.

Com o inverso da susceptibilidade, ajustamos a lei de Curie - Weiss na parte paramagnética. Do ajuste, que está indicado na figura, é possível obter os valores de θ_P e μ_{eff}. Novamente, assim como em $SmFeO_3$, o valor de θ_P e a forma da curva da magnetização podem estar indicando que o ordenamento em 600 K é de natureza ferrimagnética fracamente acoplada.

A amostra $SmFe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$ já contém uma estrutura magnética, na qual, íons com momentos magnéticos diferentes interagem, o que poderia causar um ferrimagnetismo, porém, assim com na amostra $SmFeO_3$, consideremos que a configuração da rede magnética seja antiferromagnética *canting*, o que pode causar o efeito da figura 4.41.

Ainda é possível observamos que abaixo da possível T_{RS} observamos algumas flutuações em torno de 410 K, as quais podem estar indicando um magnetismo relacionado com regiões de intergrãos.

Os pequenos valores de saturação das medidas de magnetização em função da temperatura podem indicar que a proposição de antiferromagnetismo *canting* é aceitável. Podemos observar que as curvas apresentam saturação do momento magnético, assim como remanência e coercividade. As figuras 4.42 e 4.43 mostram medidas de magnetização em

função do campo magnético, em que podemos observas as três grandezas referidas.

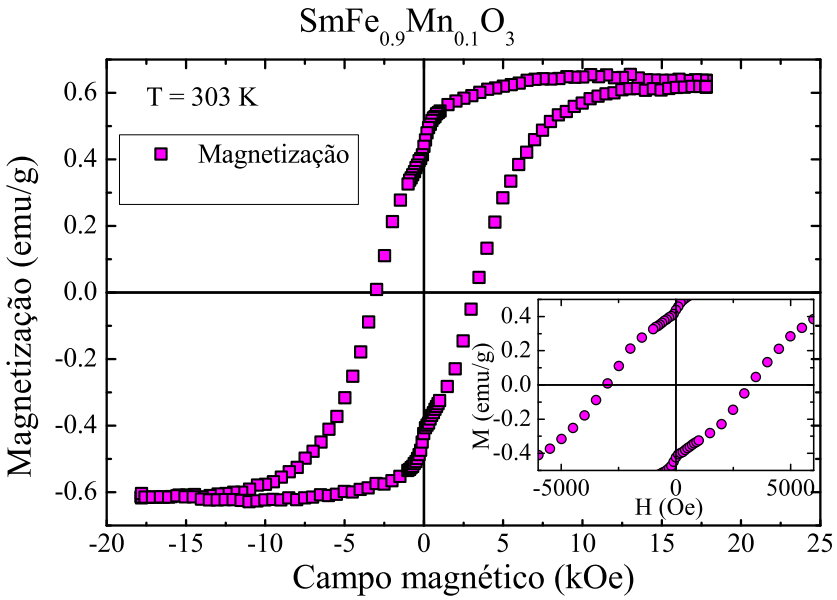


Figura 4.42: Magnetização em função do campo magnético para a amostra $SmFe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$. A temperatura de medida foi 303 K. No detalhe da figura temos uma ampliação da região de baixos campos onde podemos evidenciar a remanência e a coercividade.

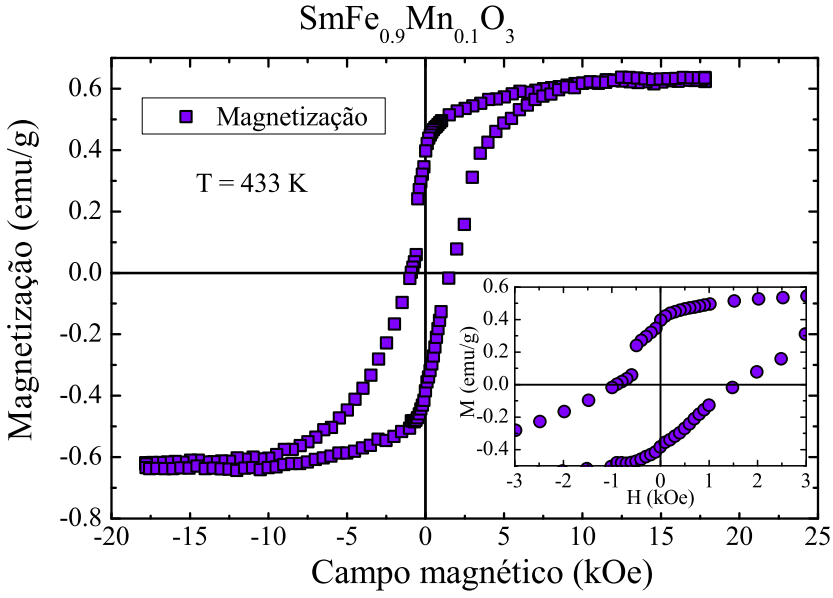


Figura 4.43: Magnetização em função do campo magnético medida em 433 K. O detalhe da figura mostra a região de baixos campos.

Como percebemos, nas figuras 4.42 e 4.43, temos a presença de saturação, remanência e corecividade. Podemos observar o comportamento das magnetizações de saturação e de

remanência nas figuras 4.44 e 4.45.

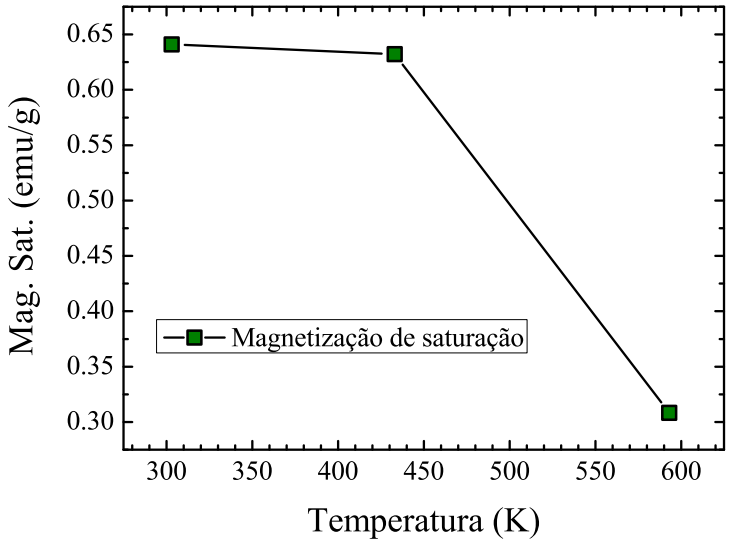


Figura 4.44: Magnetização de saturação em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$.

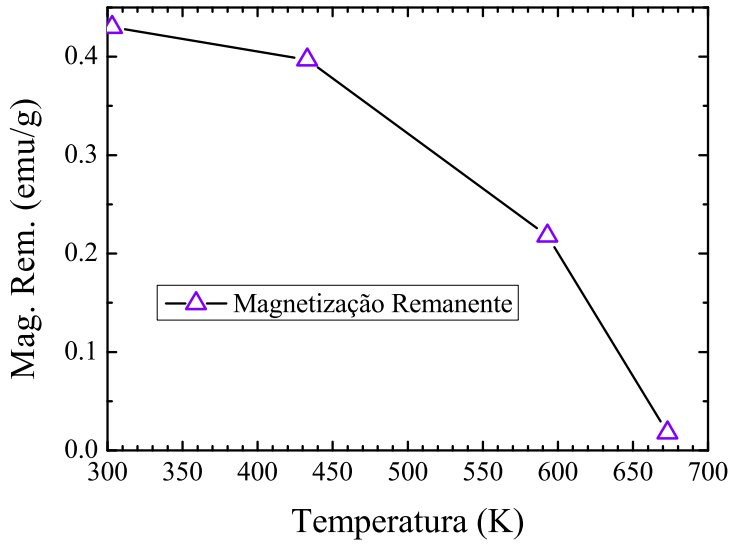


Figura 4.45: Magnetização remanente em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$.

Podemos perceber que, tanto a magnetização remanente, como a magnetização de saturação diminuem com ao aumento da temperatura, como é esperado para um sistema que se aproxima de uma região desordenada.

A Figura 4.46 mostra a curva de magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.8}Mn_{0.2}O_3$. A medida foi realizada com magnético de 1000 Oe. O protocolo de medida foi FCW tanto em alta, como em baixa temperatura.

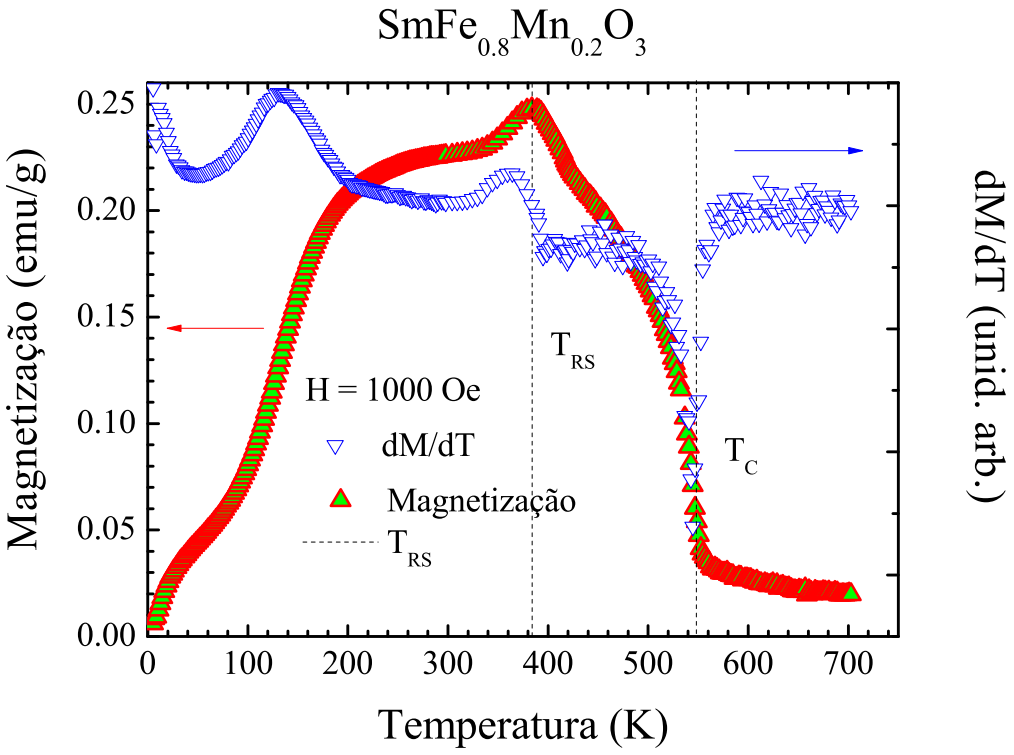


Figura 4.46: Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.8}Mn_{0.2}O_3$. Sobreposta a curva de magnetização, com pontos azuis, temos a derivada da magnetização.

A magnetização encontra-se no estado paramagnético acima de 600 K e com o decréscimo da temperatura ela incrementa, sendo que aproximadamente em 550 K a curva tem um crescimento abrupto que suaviza abaixo de 520 K. Podemos observar a formação de um pico em aproximadamente 484 K, em que a magnetização atinge o máximo valor, 0,25 emu/g. A posição deste máximo está indicada na figura 4.46 com a linha pontilhada. Após o pico, a curva decresce até a mais baixa temperatura medida, com suavidade até 190 K e mais íngreme abaixo disto.

Na curva da derivada da magnetização podemos perceber basicamente três regiões de interesse. A primeira, e mais pronunciada é a formação de um mínimo em 546 K, que pode estar associado com uma transição magnética, de um estado desordenado para um estado ordenado.

Abaixo desta temperatura, observamos a formação de dois máximos. O primeiro, está situado em 364 K. Estamos considerando que nesta amostra também esteja ocorrendo

reorientação de spin, que poderia estar associada com este máximo em 364 K. O segundo ponto a ser analisado, que é um pico bem mais alargado que o primeiro, encontra-se em aproximadamente 130 K. Este último ponto pode estar indicando o surgimento de um algum tipo de ordem magnética. Vale salientar que nesta região de temperaturas mais baixas, as mudanças em relação as amostras anteriores na série, podem estar fortemente relacionadas com a inserção de Manganês .

Quando analisamos a região paramagnética desta amostra em um gráfico do inverso da susceptibilidade com a temperatura, percebemos que o comportamento desta região ainda não está linear. Isto pode ocorrer basicamente por dois motivos: pode ser que mesmo após a temperatura crítica os momentos magnéticos da amostra ainda possuam alguma correlação forte o suficiente para produzir tal efeito, ou pode ser devido a erros experimentais associados ao equipamento ou ao procedimento de medida.

A consequência do efeito observado é que para esta amostra não foi possível ajustar a alei de Curie - Weiss, logo, não conseguimos obter informações sobre momento efetivo e temperatura de Weiss. As informações sobre que tipo de ordenamento está ocorrendo na amostra abaixo da temperatura crítica, ficam restritas.

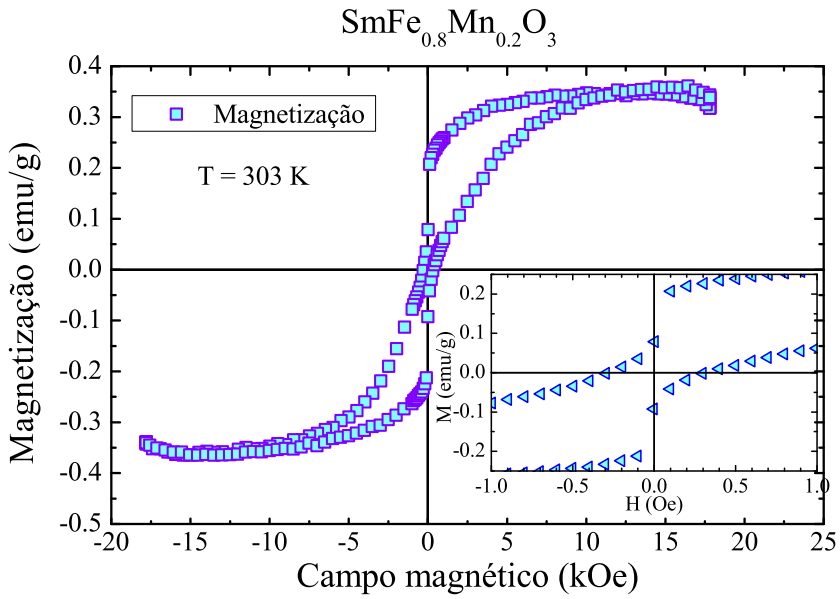


Figura 4.47: Magnetização em função do campo magnético para a amostra $SmFe_{0.8}Mn_{0.2}O_3$. A temperatura de medida foi 303 K. No detalhe da figura, destacamos a região de baixos campos.

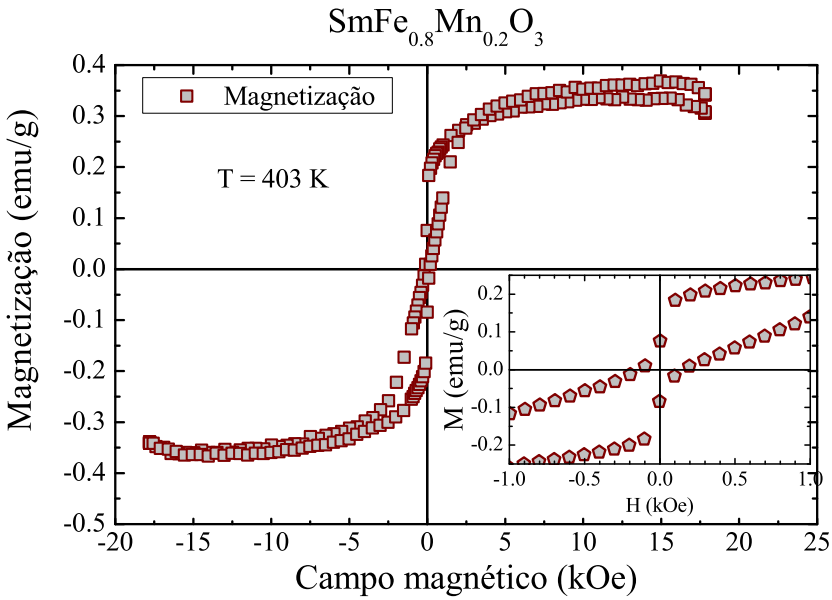


Figura 4.48: Magnetização em função do campo magnético medida em 403 K. A região de baixos campos está destacada no detalhe da figura.

Com uma análise superficial das curvas de magnetização em função do campo magnético apresentadas acima, percebemos que em temperatura ambiente são evidentes algumas características como coercividade, remanência e saturação pequenas.

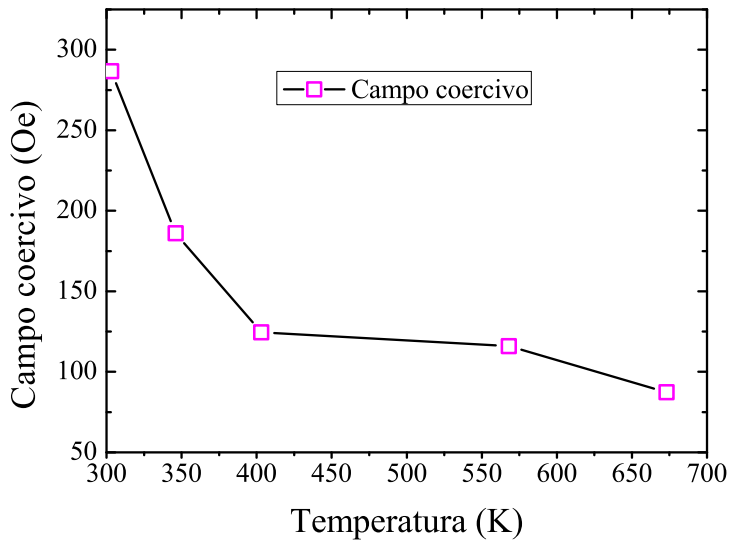


Figura 4.49: Campo coercivo em função da temperatura de medida para a amostra $SmFe_{0.8}Mn_{0.2}O_3$.

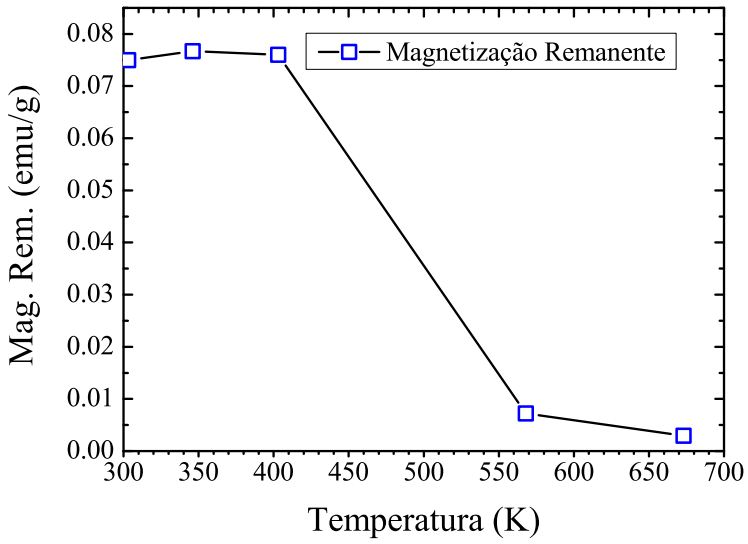


Figura 4.50: Magnetização remanente em função da temperatura de medida para a amostra $SmFe_{0.8}Mn_{0.2}O_3$. Assim como ocorre com o campo coercivo, é evidente que a magnetização remanente, também, diminui com o incremento da temperatura.

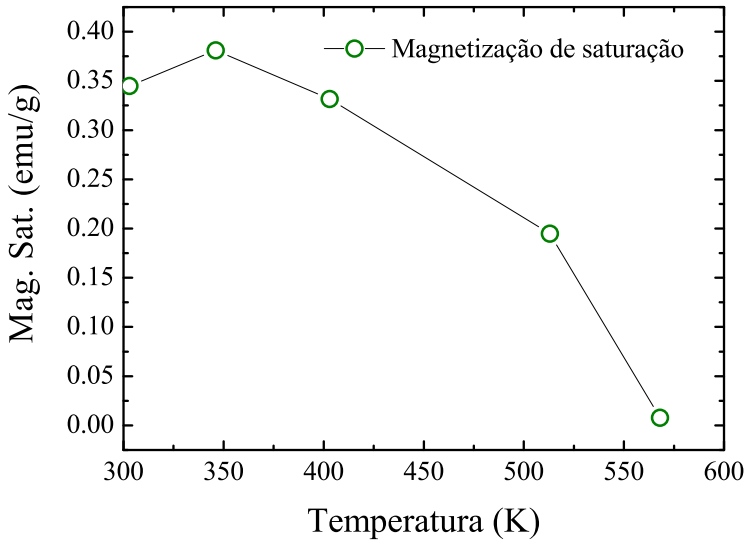


Figura 4.51: Magnetização de saturação em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.8}Mn_{0.2}O_3$.

Apesar de não termos a informação da temperatura de Weiss, que esta sendo avaliado neste trabalho como indicativo da natureza do ordenamento, as observações que temos das medidas de magnetização em função do campo magnético e de magnetização em função

da temperatura, por suas características, indicam que a transição que ocorre em 546 K é semlhante ao que observamos nas amostras $SmFe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$ e $SmFe_{0.8}Mn_{0.2}O_3$, com características de ferrimagnetismo fraco.

Percebemos que para a amostra $SmFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$ a curva de magnetização em função da temperatura é semelhante ao que observamos para $SmFe_{0.8}Mn_{0.2}O_3$. A figura 4.52 mostra a referida curva, obtida com campo magnético de 1000 Oe e protocolo de medida FCC até 300 K e FCW acima disso. Sobreposta a curva de magnetização, temos a sua derivada.

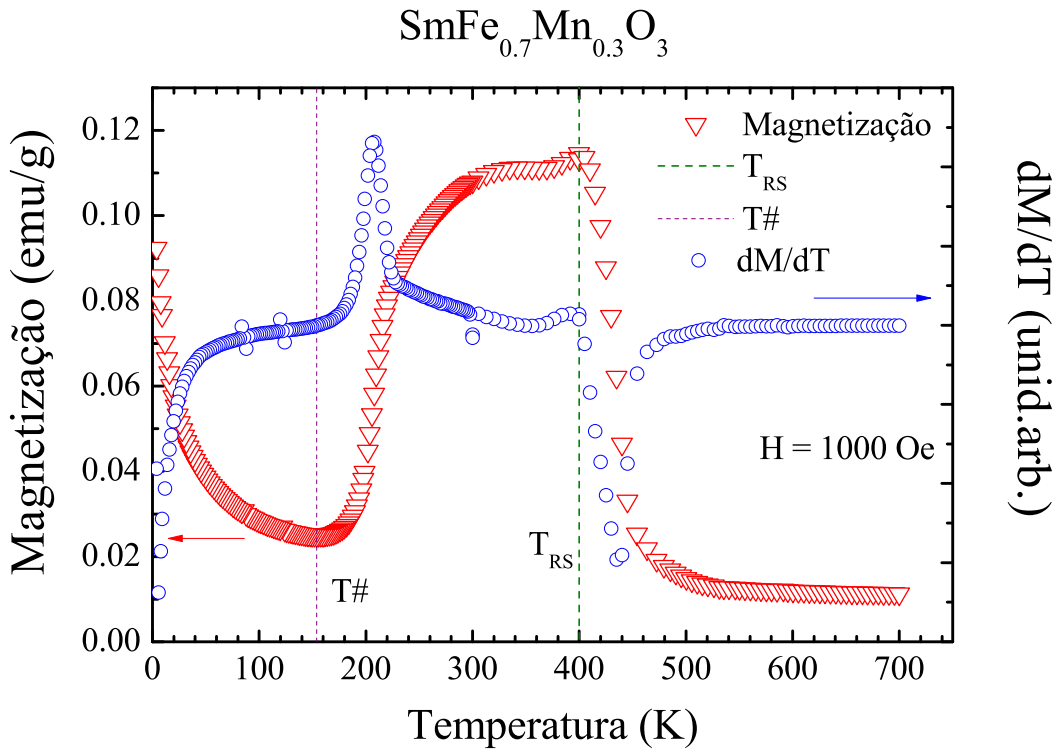


Figura 4.52: Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$. O campo magnético usado na medida foi 1000 Oe. A derivada da magnetização, em azul, está sobreposta a mesma.

Percebemos que a magnetização encontra-se no estado paramagnético acima de 500 K. Abaixo de 454 K a magnetização incrementa abruptamente, alcançando 400 K, ponto, no qual, atinge o máximo valor da medida, 0,11 emu/g. Esta temperatura esta demarcada na Figura 4.52 com a linha pontilhada T_{RS}. Neste ponto consideramos que pode estar ocorrendo uma reorientação de spin

Após este máximo, ocorre um decréscimo suave até aproximadamente 220 K, quando este se torna mais abrupto, prosseguindo à um mínimo em 154 K, com valor de 0,025

emu/g. Esta temperatura esta demarcada com a linha pontilhada T#. Nesta região observamos um vale suave. Abaixo deste ponto a magnetização novamente incrementa até a mais baixa temperatura medida.Este comportamento pode indicar outro ordenamento na região de baixas temperaturas.

Na curva da derivada da magnetização observamos basicamente duas regiões de interesse. A primeira é demarcada por um mínimo acentuado, aproximadamente em 440 K, que pode ser demarcado como o ponto da temperatura critica T_C em que ocorre a transição magnética de um estado desordenado para um estado ordenado.

A segunda região, mais suave do que a primeira, é demarcada por um máximo e ocorre em 208 K. Este máximo, ao ser associado com o decréscimo observado na curva de magnetização, pode estar indicando uma temperatura, ou região, em que ocorre outro ordenamento.

A figura 4.53 mostra a susceptibilidade magnética DC e seu inverso, ambos dependentes da temperatura. Acima de T_C podemos observar um comportamento linear do inverso da susceptibilidade com a temperatura. Nesta região ajustamos a lei de Curie - Weiss. Os dados obtidos do ajuste estão indicados na própria figura.

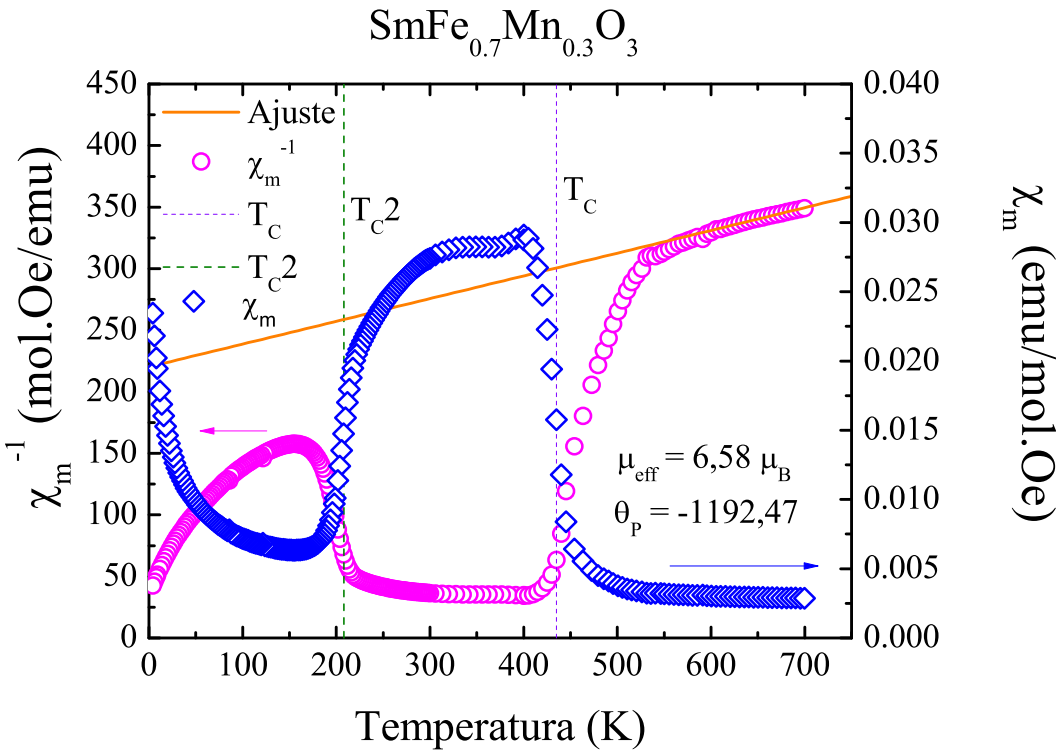


Figura 4.53: Susceptibilidade e inverso da susceptibilidade dependentes da temperatura. O ajuste da lei de Curie - Weiss está indicado com a linha laranja. A linhas pontilhadas indicam as temperaturas criticas T_C e T_{C2}.

Novamente, o valor obtido para a temperatura de Weiss e os formatos das curvas de magnetização e inverso da susceptibilidade indicam que a transição que ocorre e, 440 K é ferrimagnética. Porém quando analisamos o magnetismo que vem sendo proposto para a série, é considerável propormos que o antiferromagnetismo não colinear se mantém ao longo da série.

As curvas de magnetização em função do campo magnético mostradas pelas figuras 4.54 e 4.55 indicam a existência de remanência, coercividade e saturação.

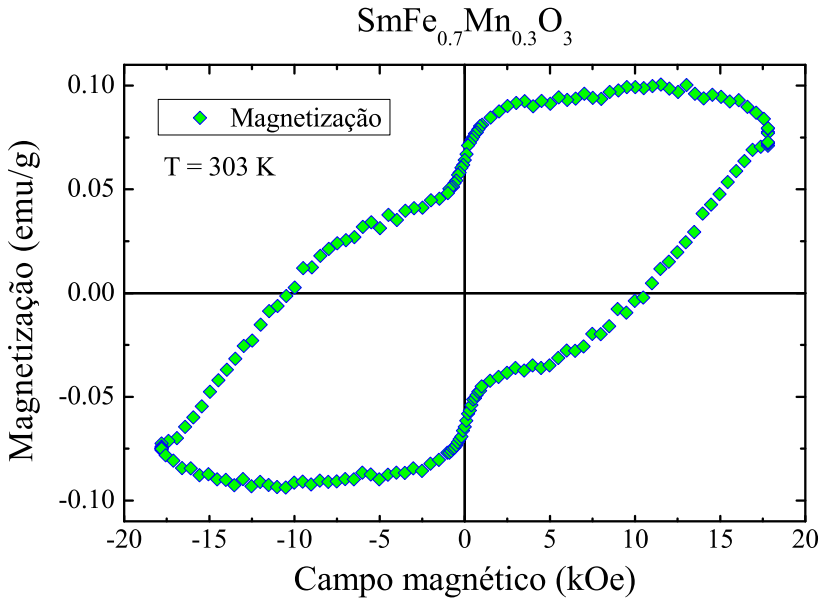


Figura 4.54: Magnetização em função do campo magnético para amostra $SmFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$. A temperatura de medida foi 303 K.

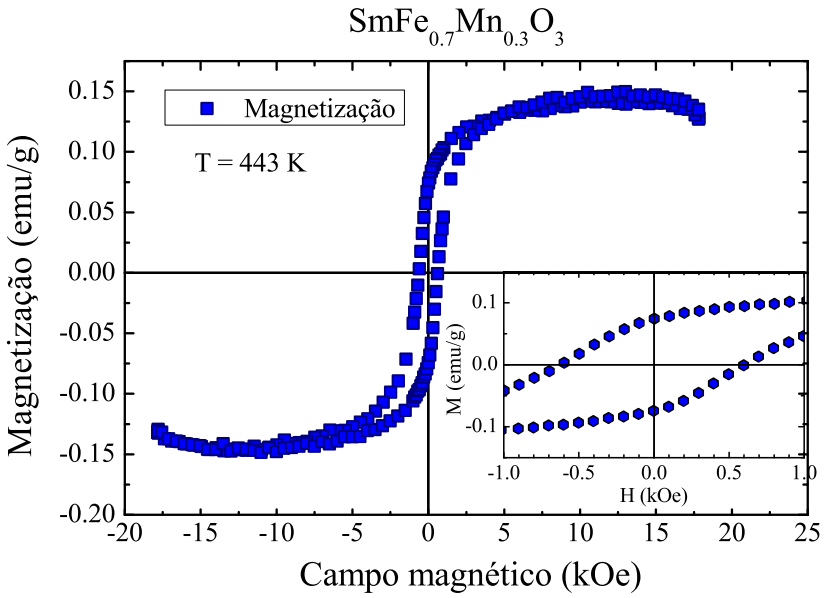


Figura 4.55: Magnetização em função do campo magnético medida em 443 K. No detalhe da figura, enfatizamos a região de baixos campos.

Na Figura 4.54, fica evidente que a magnetização apresenta uma forte irreversibilidade e dependência do campo magnético, que conduzem a grande abertura do laço de histerese. A magnetização remanente e o campo coercivo são grandezas marcantes desta medida. As figuras a seguir elucidam com mais detalhes a dependência destas grandezas com a

temperatura.

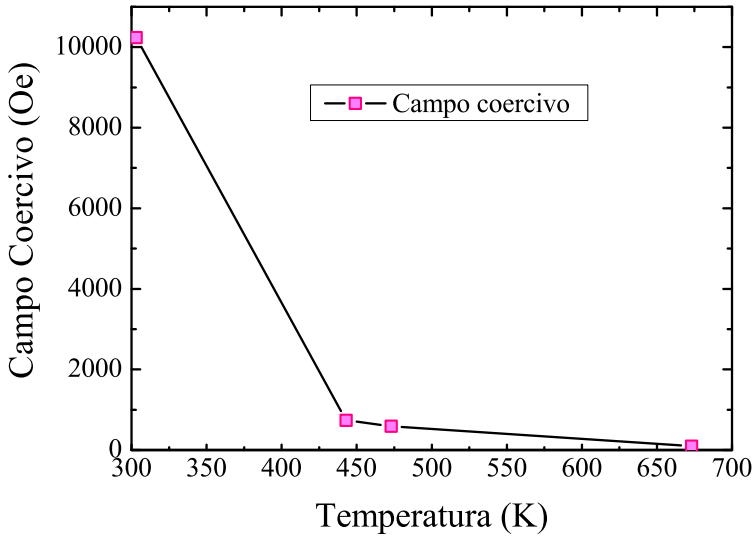


Figura 4.56: Campo coercivo dependente da temperatura para a amostra $SmFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$. Observamos o decréscimo dos valores com o aumento da temperatura.

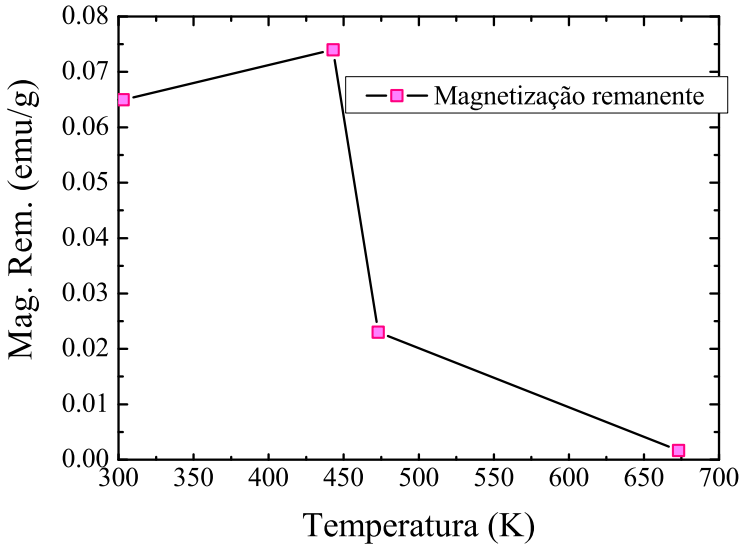


Figura 4.57: Magnetização remanente dependente da temperatura para a amostra $SmFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$. Observamos o decréscimo dos valores com o aumento da temperatura, com exceção do ponto em 443 K.

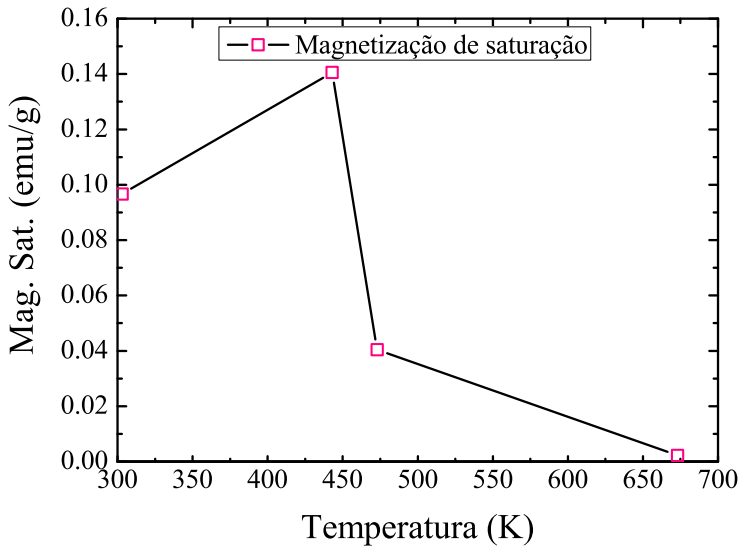


Figura 4.58: Magnetização de saturação dependente da temperatura para a amostra $SmFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$. É evidente o decréscimo dos valores com o incremento da temperatura, exceto em 443 K.

O campo coercivo e magnetização remanente estão fortemente presentes em temperaturas abaixo de T_C. Estas mesmas grandezas, ao serem analisadas dependentes da temperatura, decaem com o incremento desta, um comportamento esperado para um material que se aproxima do paramagnetismo.

A semelhança que observamos nas curvas de magnetização para as amostras com dopagens de 10%, 20% e 30% não se mantém quando inserimos 40% de manganês na estrutura. A Figura 4.59 mostra uma curva de magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.6}Mn_{0.4}O_3$.

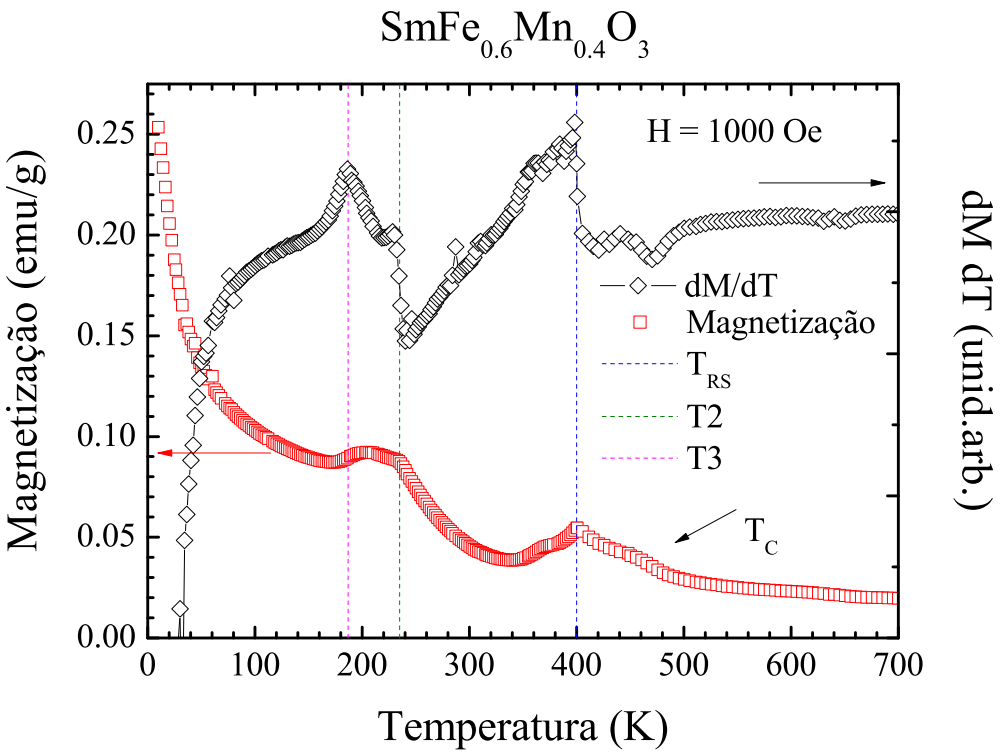


Figura 4.59: Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.6}Mn_{0.4}O_3$.

Percebemos que, a principio, a amostra encontra-se no estado paramagnético acima de 550 K. Abaixo de 500 K observamos que a magnetização incrementa, até um máximo, em 400 K, que está marcado na Figura 4.59 com a linha pontilhada azul. Este ponto foi nomeado com T_{RS}, pois nesta temperatura pode estar ocorrendo uma reorientação de spin. Entre estes dois pontos, aproximadamente em 470 K há um pequeno ombro na curva, que pode estar associado com a temperatura de transição T_C.

Abaixo de 400K, a magnetização decresce, até 334 K, quando passa aumentar seus valores novamente. Nesta região observamos um vale suave. O incremento da curva segue até 235 K e abaixo deste ponto, permanece com variações de momento muito pequenas até 187 K, quando, após sofrer uma pequena queda, os valores novamente incrementam até a mais baixa temperatura medida.

Entre 500 K e 334K, indicamos uma transição de estado desordenado para estado ordenado. É possível que esta transição esteja localizada próximo de 480 K, quando observamos a primeira variação na derivada da magnetização que pode ser associada com uma variação na magnetização. A expectativa era que, acima de 500 K, conseguíssemos observar um comportamento linear do inverso da susceptibilidade com a temperatura, o que possibilitaria ajustar a lei de Curie - Weiss para extrair algumas informações impor-

tantes como a constante de Curie e a temperatura de Weiss. Na prática, o que observamos não foi a linearidade e acreditamos que isto é devido a motivos experimentais ou a propriedades da amostra, que por motivos desconhecidos, possui momentos magnéticos ainda com algum tipo de interação mesmo após a temperatura crítica.

Quanto a derivada da magnetização, indicamos três pontos destacáveis. Aproximadamente em 470 K, há um mínimo na derivada, que pode estar associado com o ponto em que indicamos estar ocorrendo a transição magnética. Em 400 K há a formação de um máximo, que pode estar associado com o pico observado na curva de magnetização nesta mesma temperatura. Um pouco abaixo, desta região, observamos um mínimo em 234 K, que coincide com T2 e de maneira semelhante, à T3 associamos outro máximo na derivada que ocorre em 187 K.

As duas ultimas observações na curva da derivada da magnetização podem estar associadas com uma transição que ocorre abaix de T_C, enquanto que a primeira observação, do pico em 400 K, associamos com uma possível reorientação de spin.

4.2.2 Amostras com transição magnética abaixo da temperatura ambiente

As amostras $SmFe_{0.3}Mn_{0.7}O_3$, $SmFe_{0.2}Mn_{0.8}O_3$ e $SmFe_{0.1}Mn_{0.9}O_3$ possuem estado magneticamente ordenado, apenas em baixa temperatura, enquanto que para $SmFe_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ e $SmFe_{0.6}Mn_{0.4}O_3$ ocorrem dois ordenamentos, sendo um em baixa temperatura e outro em temperatura mais alta, porém abaixo da temperatura ambiente. Estas amostras constituem um grupo que possuem magnetismo com comportamentos semelhantes.

Na Figura 4.60 temos uma curva de magnetização dependente da temperatura para a amostra $SmMn_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ com campo aplicado de 1000 Oe ,e no detalhe da figura a derivada desta curva.

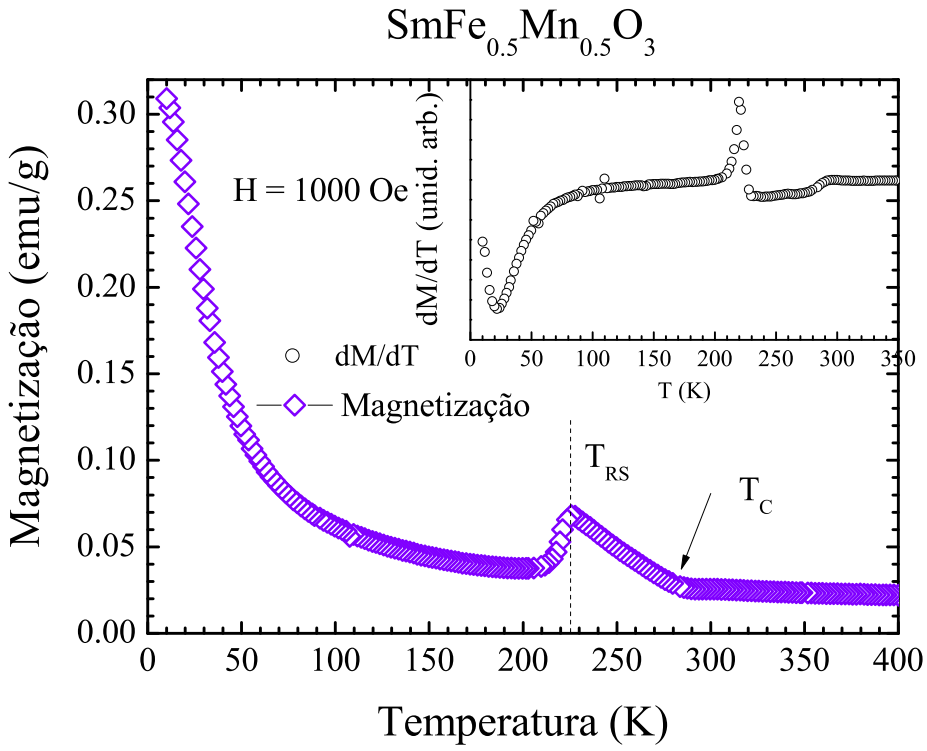


Figura 4.60: Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.5}Mn_{0.5}O_3$. Na linha pontilhada temos a marcação de T_{RS}, em 223K, onde ocorre o máximo de um pico na magnetização. No detalhe, a derivada da magnetização.

Logo acima da temperatura ambiente percebemos que a magnetização da amostra encontra-se em região paramagnética . Em torno de 280 K, a magnetização incrementa e apresenta um pico com máximo de 0.068 emu/g em 223 K. Em temperatura abaixo deste primeiro pico, primeiramente a magnetização decresce abruptamente e depois aumenta até a mais baixa temperatura medida.

A derivada da magnetização no detalhe da figura possui três regiões de maior interesse. A primeira está situada aproximadamente em 20 K e apresenta um minímo. A segunda região é em aproximadamente 220 K, em que podemos perceber um máximo e na terceira região, sistuada em 280 K, podemos perceber um mínimo muito sutil. Ambos os picos podem estar indicando regiões de transições magnéticas.

Considerando a curva de magnetização e as observações feitas na derivada da mesma, podemos entender que em baixa temperatura, 20 K, há uma transição magnética de natureza desconhecida. Em 220 K em que percebemos uma variação abrupta da magnetização pode estar ocorrendo uma reorientação de spin.

Além das medidas de magnetização em função da temperatura, também foi feita uma

medida de magnetização em função do campo magnético em 303 K. A figura 4.61 mostra a medida de M*vs*H.

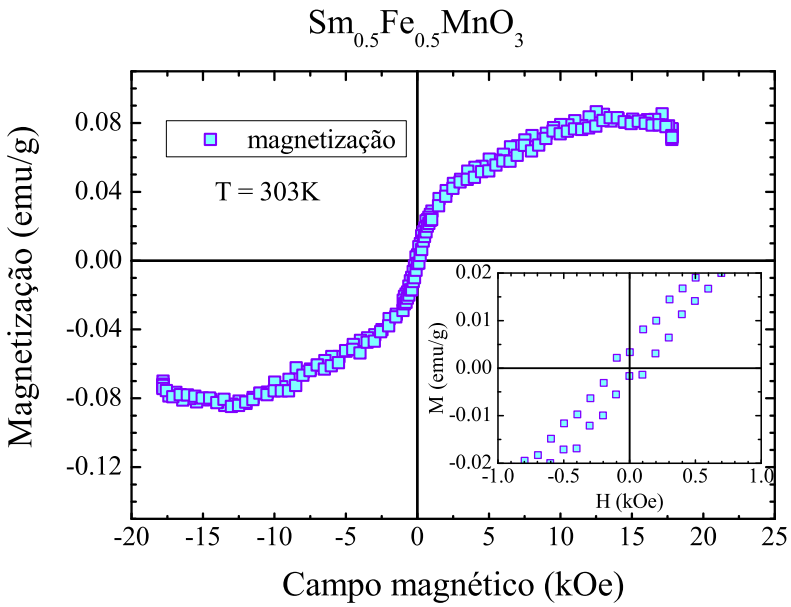


Figura 4.61: Magnetização como função do campo magnético para a amostra $SmFe_{0.5}Mn_{0.5}O_3$. A temperatura de medida foi 303K.

A medida de magnetização em função do campo magnético em 303 K, está indicando uma pequena remanência e coercividade, em campos baixos, além de uma tendência à saturação na região de campos altos. Estas caracteristicas podem estar indicando que a amostra não está paramagnética em temperatura ambiente, de forma que, mesmo após transição em 220K a amostra ainda mantém seus momentos magnéticos com uma pequena correlação. Observamos também que o inverso da susceptibilidade dependente da temperatura, não tinha comportamento linear com a temperatura acima de temperatura ambiente.

Com estes indicativos de que esta região de temperatura, após a transição magnética, ainda possui algum ordenamento magnético, não foi possível ajustar o inverso da susceptibilidade com a lei de Curie - Weiss para obter a sinformações de Θ_P e μ_{eff}.

A amostra $SmFe_{0.4}Mn_{0.6}O_3$, possui magnetismo semelhante a sua antecessora na série de amostras produzidas para este trabalho. O ordenamento magnético da amostra pode ser observado na Figura 4.62. A medida foi obtida com protocolo FCW sob um campo magnético externo aplicado de 100 Oe. No detalhe da figura a derivada da magnetização.

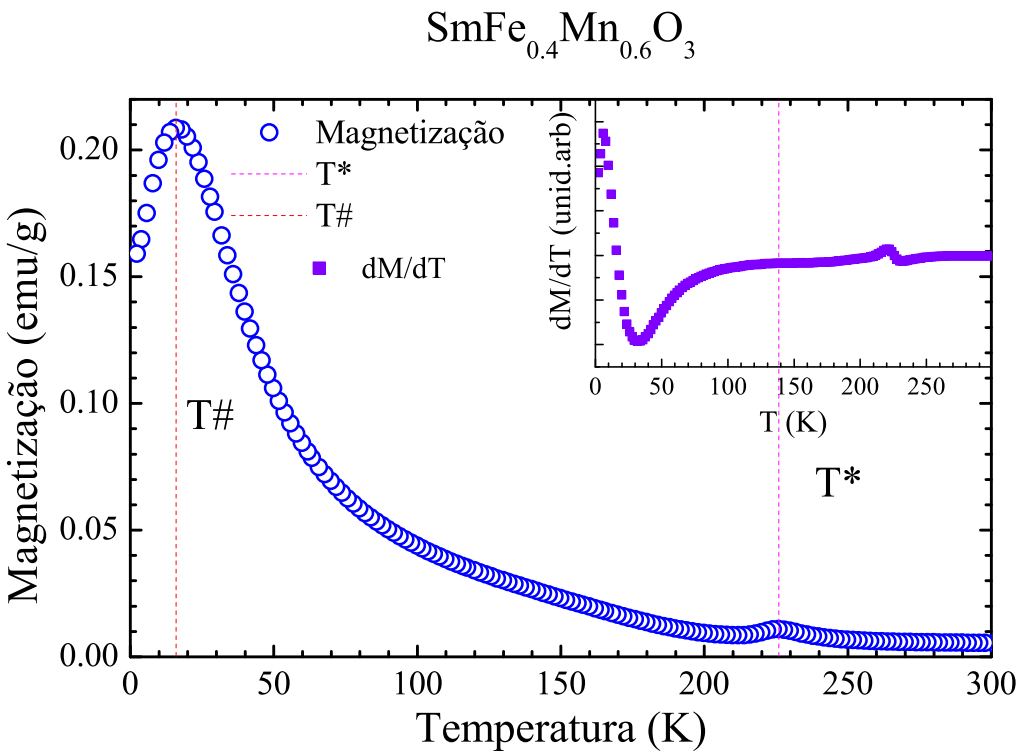


Figura 4.62: Magnetização como função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.4}Mn_{0.6}O_3$. O campo magnético para a medida foi 100 Oe. No detalhe da figura a derivada da magnetização como função da temperatura.

Em temperatura ambiente a magnetização está no estado paramagnético, porém com o decréscimo da temperatura, podemos observar que a curva tem uma pequena variação em torno de 240 K, formando um pico com máximo em 225 K,atingindo a magnetização de 0.011 emu/g.

Abaixo deste pico, a magnetização incrementa até 16 K,com valor de magnetização de 0.21 emu/g, que é o máximo valor que a magnetização alcança na curva. Após este pico, a magnetização começa a decrescer, até a mais baixa temperatura medida.

Quanto à derivada da magnetização, podemos observar duas regiões de interesse. Em torno de 220 K, podemos observar um máximo na derivada que pode estar associado com a reorientação de spin e abaixo disso, em 32 K encontramos um mínimo que pode estar indicando uma região de transição magnética abaixo de T_C.

Na Figura 4.63, podemos observar o inverso da susceptibilidade em função da temperatura. Na região paramagnética, acima de 250 K é possível ajustar a lei de Curie - Weiss. Com tal ajuste podemos estimar os valores de Θ_P e μ_{eff} $(6,6\mu_B)$.

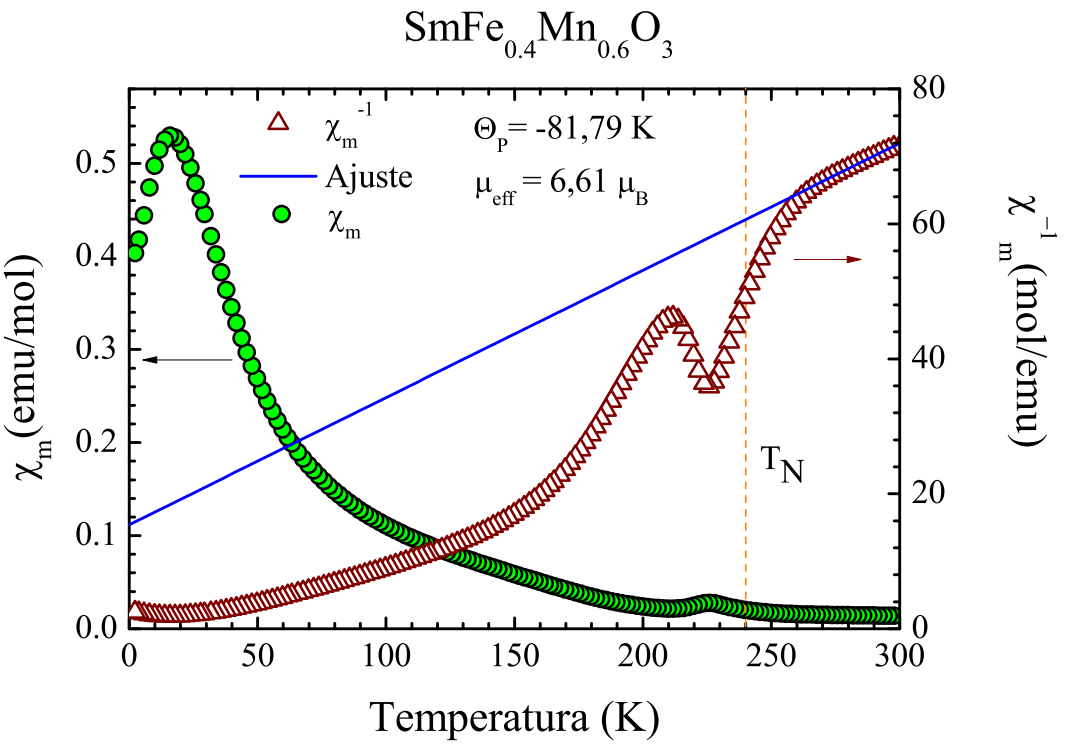


Figura 4.63: Susceptibilidade e inverso da susceptibilidade como função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.4}Mn_{0.6}O_3$. Na linha em azul, temos o ajuste da região paramagnética com a lei de Curie - Weiss.

Em 240 K e 16 K demarcarcamos a ocorrência de transições de ordem magnética. Quando relacionamos esta amostra com a sua antecessora, percebemos que em 225 K pode estar ocorrendo uma reorientação de spin, além disto pelo ajuste do inverso da susceptibilidade, ao obtermos valor negativo para Θ_P, assim podemos atribuir que 240 K pode ser entendida como uma temperatura de transição antiferromagnética, tal como ocorre na amostra $SmFe_{0.5}Mn_{0.5}O_3$. Sobre o ordenamento que ocorre em 16 K, é muito semelhante ao que percebemos na amostra de $SmFe_{0.5}Mn_{0.5}O_3$. Porém não podemos afirmar qual é a configuração dos momentos de tal ordenamento.

Vale salientar que há uma menor intensidade da transição em temperatura mais alta na amostra com dopagem de 60%, em relação à que tem dopagem de 50%. Também é valido salientar que a transição magnética em baixa temperatura ocorre em 20 K para amostra com dopagem de 50%, enquanto que para 60% ocorre em 32 K. Outra característica que é evidente é que no primeiro caso, não temos um pico máximo na magnetização em baixa temperatura, o que é observado para o segundo sistema. Talvez o pico de $SmFe_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ esteja abaixo da temperatura medida.

Na Figura 4.64 podemos observar a magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.3}Mn_{0.7}O_3$. A medida foi feita com protocolo FCW e com campo magnético aplicado de 100 Oe. No detalhe da figura a derivada da curva da magnetização.

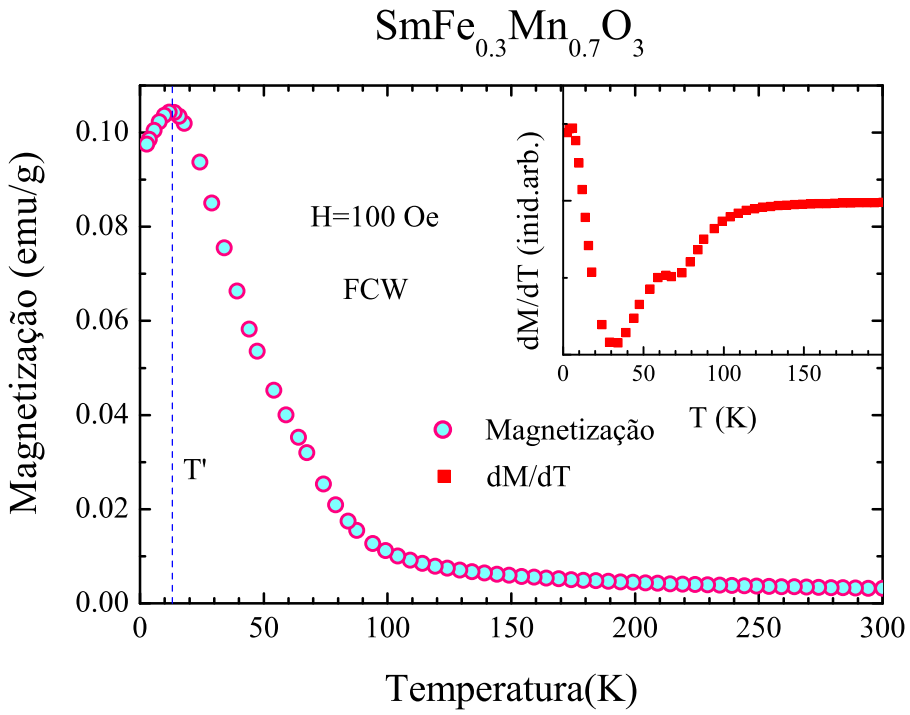


Figura 4.64: Magnetização como função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.3}Mn_{0.7}O_3$. A medida foi efetuada em 100 Oe. A lina pontilhada demarca o máximo do pico da magnetização em T'. No detalhe da figura a derivada da magnetização em função da temperatura.

Percebemos na Figura 4.64 que a magnetização da amostra encontra-se no estado paramagnético em temperatura ambiente. Seguindo para baixa temperatura, observamos um incremento nos valores de magnetização por volta de 100 K. Este incremento segue até aproximadamente 12 K, temperatura na qual podemos observar um pico na magnetização, demarcado na Figura 4.64 com T'. Este é o ponto em que a magnetização atinge o maior valor de 0,26 emu/g.

Na derivada da magnetização, podemos observar um mínimo próximo de 30 K.Esta temperatura está situada em uma região de incremento na magnetização. Este mínimo na derivada, pode estar indicando uma região de transição magnética de um estado desordenado para um estado ordenado. Com o inverso da susceptibilidade ajustamos a lei de Curie - Weiss na parte paramagnética, estado desordenado da amostra, e obtivemos o valor de Θ_P (-51 K) e μ_{eff} $(4,7\mu_B)$.

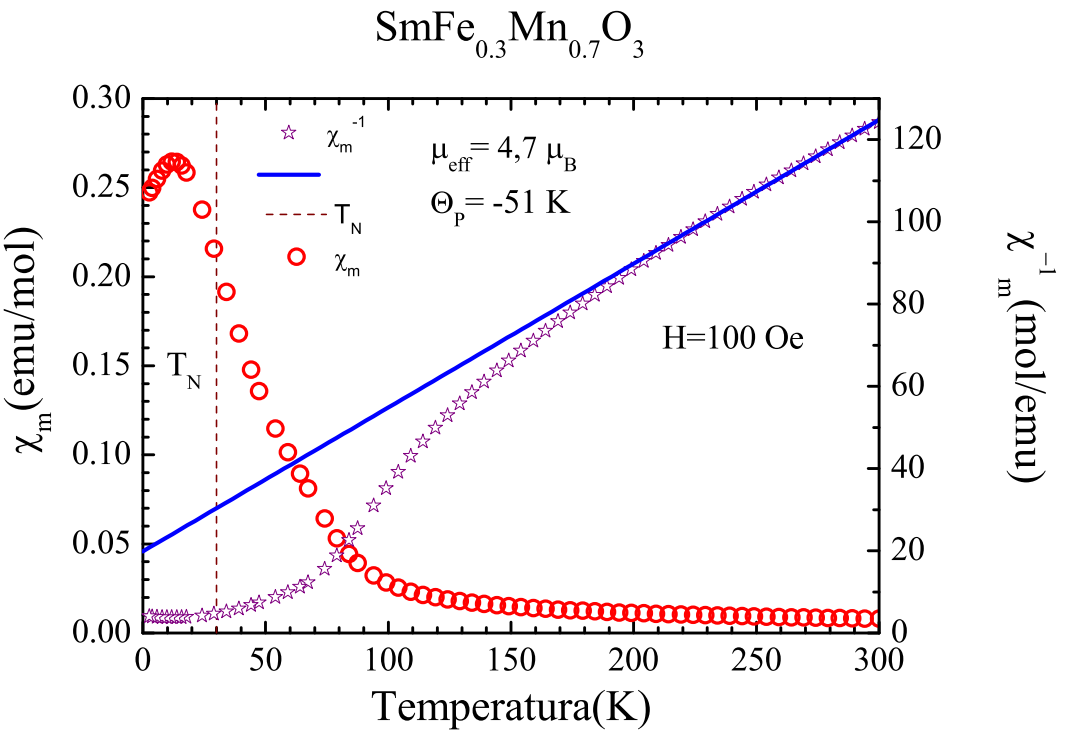


Figura 4.65: Susceptibilidade e inverso da susceptibilidade como função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.3}Mn_{0.7}O_3$. A linha em azul é o ajuste da região paramagnética com a lei de Curie - Weiss. A linha pontilhada demarca a T_N, obtida com a derivada da magnetização.

Com o ajuste da lei de Curie - Weiss, observamos o valor negativo para Θ_P. Entendemos que isto pode ser um indicativo de uma transição antiferromagnética em 30 K. Neste caso, indicamos T_N, a temperatura de Neél, na Figura 4.65.

Com a forma da curva de magnetização semelhante à amostra $SmFe_{0.3}Mn_{0.7}O_3$, o composto $SmFe_{0.2}Mn_{0.8}O_3$ também apresenta transição magnética em baixa temperatura. A Figura 4.66 define a curva de magnetização em função da temperatura para esta amostra. No detalhe da figura a derivada da magnetização.

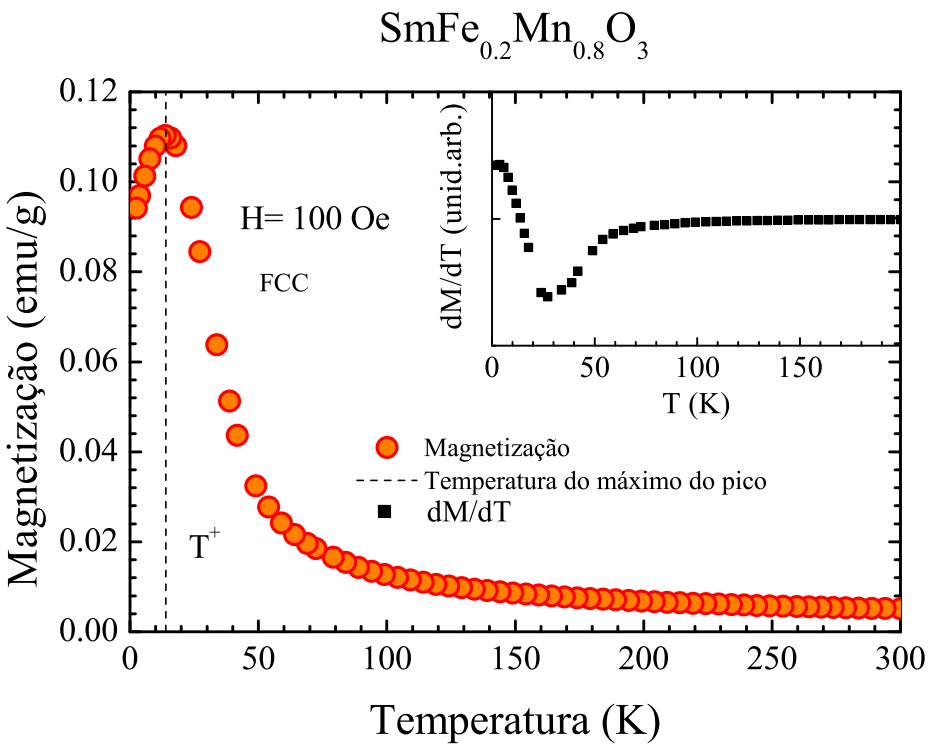


Figura 4.66: Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.2}Mn_{0.8}O_3$. A medida foi realizada com campo magnético de 100 Oe. A linha pontilhada demarca a temperatura máxima do pico da magnetização em T^+. A derivada da magnetização está no detalhe da figura.

Observando a curva de magnetização, podemos entender que em temperatura ambiente a amostra encontra-se no estado paramagnético.Em torno de 100 K, a magnetização começa a aumentar , até um máximo, em 14 K, quando atinge o valor 0.1102 emu/g. Este ponto, do pico esta marcado na figura com T^+.

A derivada da magnetização apresenta um pico de mínimo em 27 K, temperatura na qual a magnetização está em processo de incremento dos seus valores. Este pico pode estar indicando que nesta região está ocorrendo uma transição magnética do estado desordenado em alta temperatura, para um estado ordenado em baixa temperatura.

Também é possível analisar o inverso da susceptibilidade, a qual podemos observar na Figura 4.67. Na região paramagnética, foi possível ajustar a lei de Curie - Weiss e obter os valores de Θ_P (-81 K) e μ_{eff} $(6,2\mu_B)$. Na Figura 4.67 observamos o ajuste e os valores obtidos.

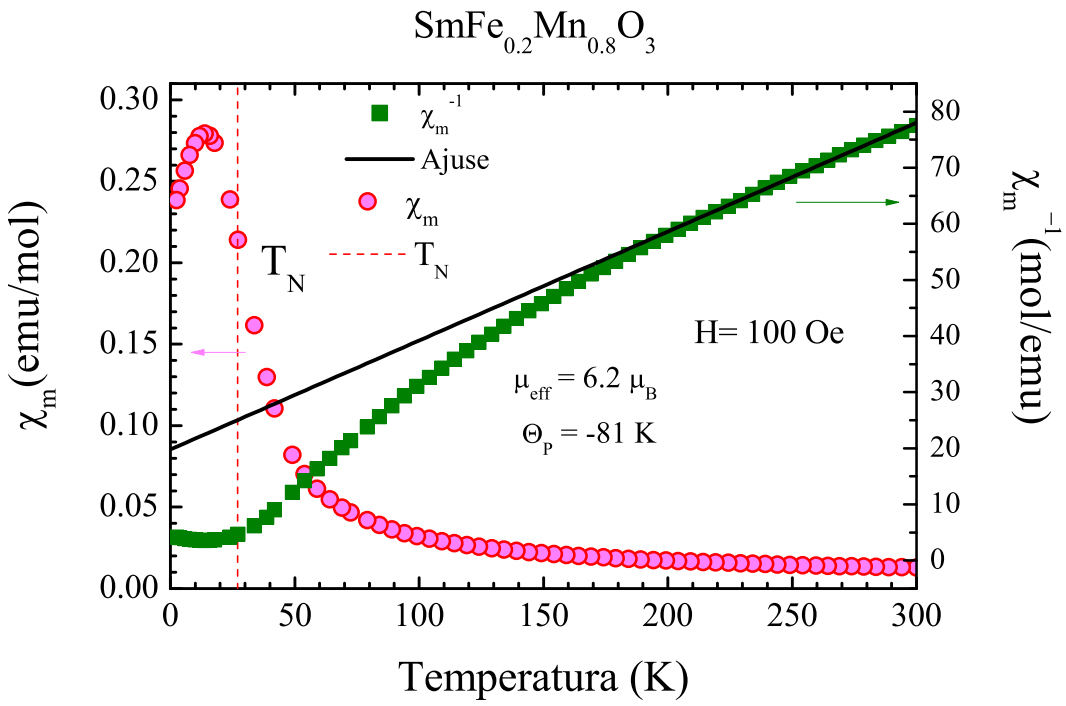


Figura 4.67: Susceptibilidade e inverso da susceptibilidade para a amostra $SmFe_{0.2}Mn_{0.8}O_3$. A linha preta demarca o ajuste da lei de Curie - Weiss e o pontilhado indica a temperatura de Neél.

Observamos que com o ajuste do inverso da susceptibilidade com a lei de Curie - Weiss, obtivemos um valor de Θ_P negativo, o que pode estar indicando uma transição antiferromagnética em 27 K, que seria indicada como temperatura de Neél, T_N.

Também a amostra $SmFe_{0.1}Mn_{0.9}O_3$ apresenta ordenamento magnético em baixa temperatura.A magnetização desta amostra possui um formato de curva muito semelhante as demais desta subseção como podemos observar na Figura 4.68.

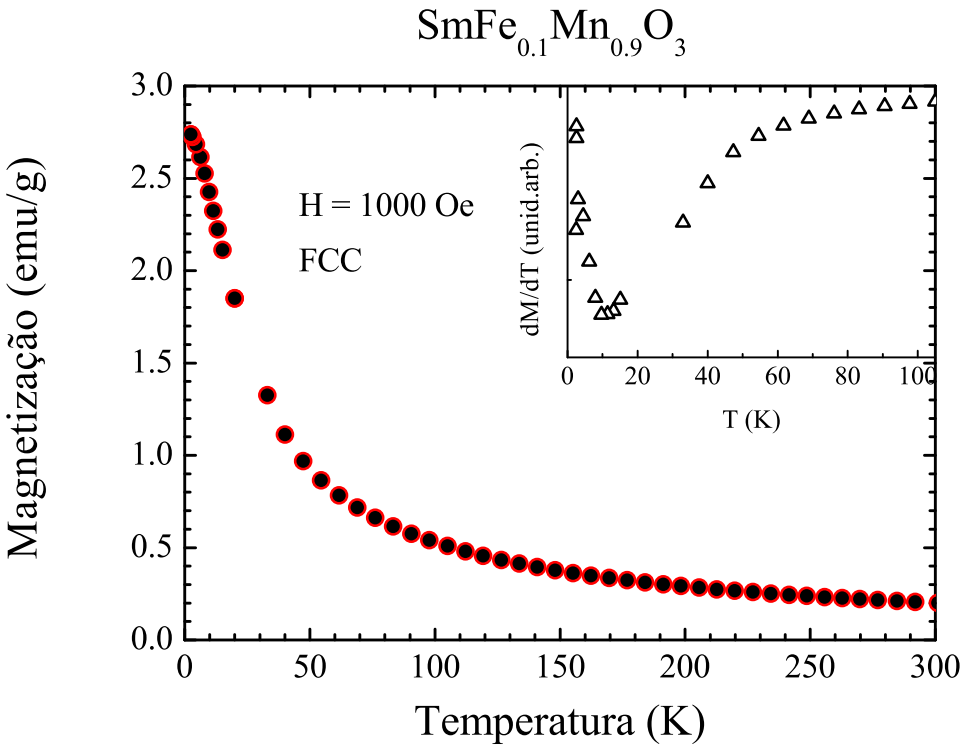


Figura 4.68: Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmFe_{0.1}Mn_{0.9}O_3$. A medida foi realizada com campo magnético de 100 Oe. A derivada da magnetização está no detalhe da figura.

Observando a curva de magnetização em função da temperatura percebemos que em temperatura ambiente a amostra encontra-se no estado paramagnético. Abaixo de 100 K a magnetização da amostra incrementa até a mais baixa temperatura medida em que alcança o maior valor de magnetização, 2.73 emu/g.

A derivada da magnetização apresenta um mínimo em torno de 10 K, temperatura na qual a curva de magnetização encontra-se em ascensão. Podemos atribuir a este mínimo uma região em que está ocorrendo transição magnética de um estado desordenado em alta temperatura para um estado ordenado em baixa temperatura .

O inverso da susceptibilidade foi ajustado, na região paramagnética, com a lei de Curie - Weiss. O ajuste pode ser observado na Figura 4.69.

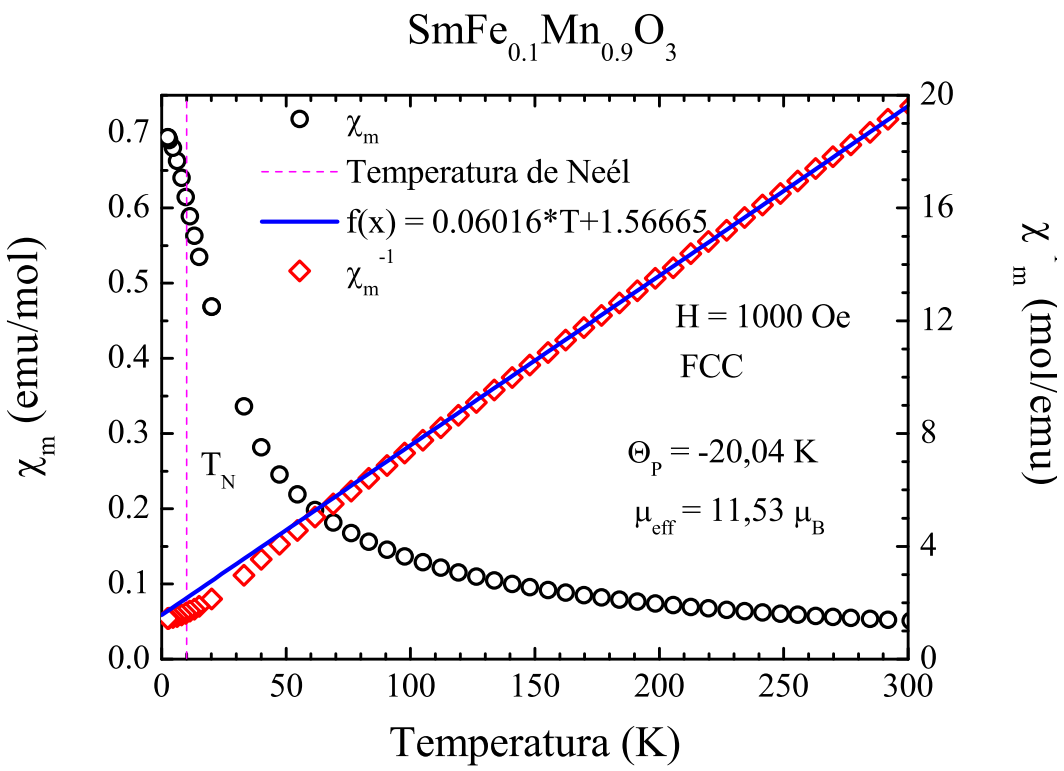


Figura 4.69: Susceptibilidade e inverso da susceptibilidade em função da temperatura para o composto $SmFe_{0.1}Mn_{0.9}O_3$. A linha em azul representa o ajuste da região paramagnética com a lei de Curie - Weiss. A linha pontilhada em rosa indica a T_N.

O valor negativo de Θ_P (-20 K) pode estar indicando que a transição que ocorre em 10 K é de natureza antiferromagnética, por isso demarcamos este ponto na figura como sendo a temperatura de Neél, T_N.

Quanto à informação sobre o valor do momento efetivo,não obtemos valores coerentes,de forma que é necessário repetir a medida,para termos mais clareza deste dado.

4.2.3 $SmMnO_3$: um caso de memória magnética

O $SmMnO_3$ estudado neste trabalho é um policristal. Na Figura 4.70 podemos observar uma medida de magnetização molar como função da temperatura. O campo magnético externo aplicado foi 3500 Oe e os protocolos assumidos para a medida foram ZFC e FCC respectivamente .

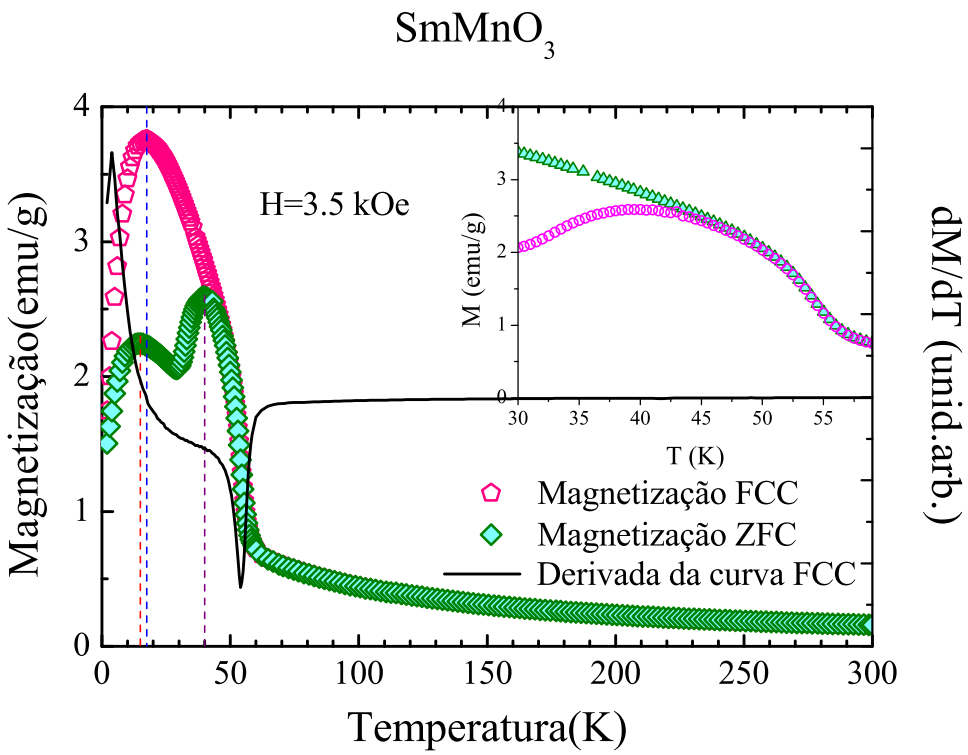


Figura 4.70: Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmMnO_3$, nos modos ZFC e FCC. O campo magnético aplicado foi de 3500 Oe. As linhas pontilhadas indicam a posição do máximo dos picos da magnetização. O detalhe da figura mostra a irreverssibilidade das curvas. A curva da linha preta sobreposta é a derivada da magnetização FCC.

Na curva de magnetização no modo FCC, podemos observar que a amostra encontra-se no estado paramagnético em temperatura ambiente. Os valores da magnetização da amostra apresentam variação mais significativa em temperaturas abaixo de 150 K, sendo que logo abaixo de 50K a magnetização incrementa abruptamente até um máximo em 17.5 K, quando a curva alcança o maior valor de magnetização, 3.75 emu/g. Abaixo desta temperatura, a magnetização começa a decrescer abruptamente até a mais baixa temperatura medida.

Na Figura 4.71 podemos analisar o inverso da susceptibilidade molar da curva FCC. A figura nos mostra que acima de 100 K temos um comportamento linear de χ_m^{-1} com a temperatura. Esta reta tem uma inclinação e podemos ajustar esta parte da curva com a lei de Curie-Weiss. Do ajuste desta curva nesta região, que é paramagnética, podemos obter algumas informações interessantes, como o valor Θ_p e μ_{eff} que estão indicados na figura.

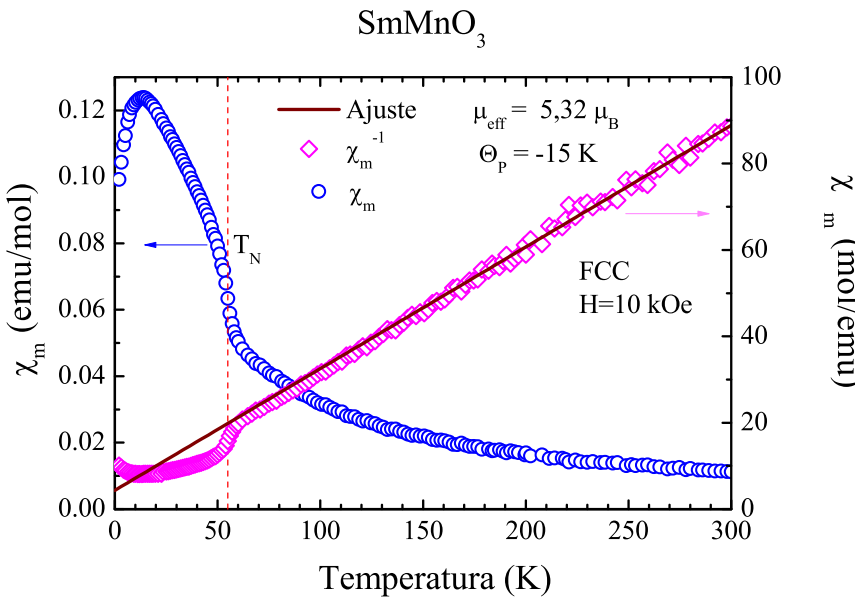


Figura 4.71: Susceptibilidade e inverso da susceptibilidade como função da temperatura para o composto policristalino $SmMnO_3$ com campo magnético externo aplicado de 3500 Oe. A linha pontilhada indica a Temperatura de Neél.

Observando um valor negativo para Θ_P, podemos perceber que a transição magnética em 55 K é de um sistema paramagnético em alta temperatura para antiferromagnético abaixo de 55 K. Poderemos chamar a temperatura em que ocorre a transição de, temperatura de Neél (T_N) que está marcada na figura com a linha pontilhada.

A curva no modo ZFC apresenta dois picos em baixa temperatura. Assim como na curva FCC, o primeiro pico ocorre após um incremento que inicia em 50 K que segue até o seu máximo em 40 K, temperatura na qual a amostra alcança uma magnetização de 2.59 emu/g. Abaixo deste pico, a magnetização começa a descer e podemos observar um mínimo em 30 K, abaixo desta temperatura a curva novamente incrementa até 15 K e nesta temperatura podemos observar o segundo pico, em que a magnetização adquire o valor de 2.24 emu/g. Abaixo deste máximo, a magnetização torna a decrescer até a mais baixa temperatura medida.

No detalhe da Figura 4.70 podemos observar a irreversibilidade da curva em aproximadamente 45 K. Acima desta temperatura o sistema possui o mesmo comportamento para os procedimentos ZFC e FCC, enquanto que abaixo desta temperatura, o sistema possui conduta distinta entre estas curvas.

A derivada da curva de magnetização FCC encontra-se também na Figura 4.70. Podemos observar que a derivada possui um mínimo em 54 K. Demarcaremos esta ponto como

a temperatura em que ocorre a transição magnética por apresentar a maior variação na derivada da magnetização.

Na Figura 4.70 fica claro que a curva no modo ZFC apresenta dois picos, sendo um deles, com máximo em 40 K, atribuído à T_N. Aparentemente a curva FCC apresenta somente um pico, porém, quando medimos a amostra com campos magnéticos diferentes, maiores, podemos evidenciar que estas curvas apresentam também dois picos. Na Figura 4.72 podemos observar a T_N e uma T^* abaixo da transição magnética.

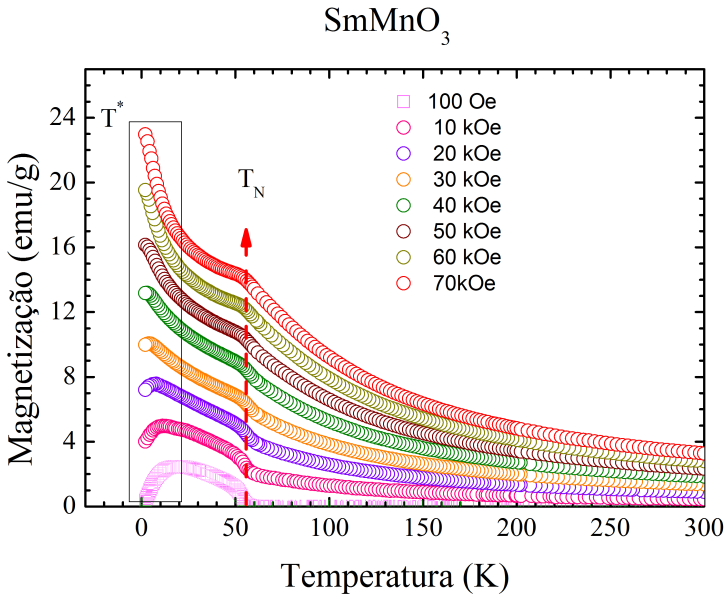


Figura 4.72: Magnetização em função da temperatura para a amostra $SmMnO_3$ para os diferentes campos de medida variando de 100 Oe até 70 kOe. As duas setas em destaque, mostram o comportamento de dois picos com o aumento do campo magnéticos aplicado.

O procedimento adotado para as curvas FCC, em que fizemos medidas variando o campo magnético externo, mostra a existência de um pico em baixa temperatura que pode estar associado com algum fenômeno de ordem magnética.

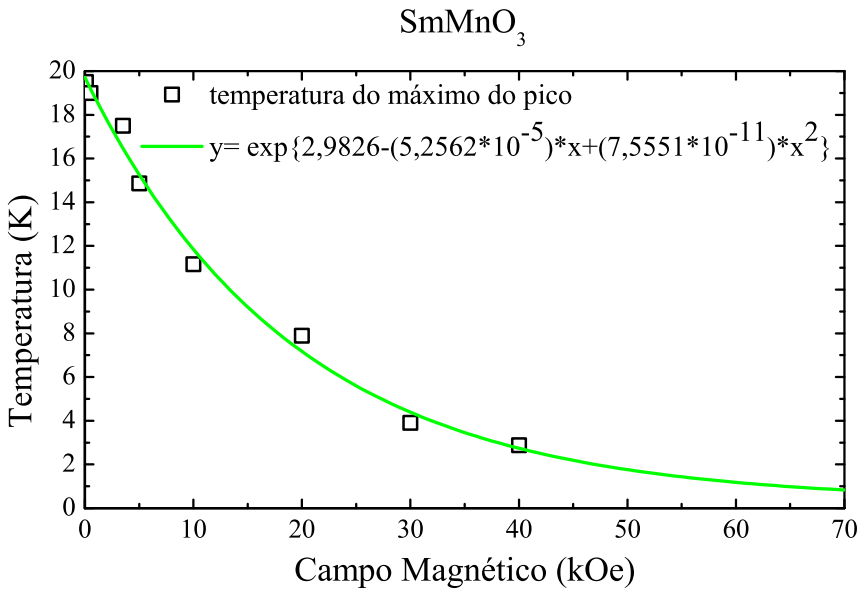


Figura 4.73: Evolução, em função do campo, da posição do máximo do pico, abaixo da T_N das curvas FC da amostra $SmMnO_3$. Os pontos foram observados nas curvas experimentais e a linha em verde é o ajuste de uma função exponencial.

Os pontos experimentais foram tomados até 40 kOe ,porque com campos acima deste valor, o máximo do pico já se encontra abaixo de 2K, que é o mínimo alcançado no equipamento que usamos. Com o ajuste, podemos observar com mais clareza que a dependência da posição do pico com o campo magnético aplicado pode ser descrita com uma função exponencial decrescente, ou seja, com o aumento do campo o máximo do pico desloca-se, seguindo esta função, para a região de baixas temperaturas.

Os resultados apresentados em outros trabalhos,que estudaram o $SmMnO_3$, os quais foram descritos no início do capítulo, apontam para uma configuração de spins neste material,com o arranjo de duas subredes magnéticas.Uma delas é composta por momentos magnéticos no Mn^{3+} que interagem ferromagnéticamente,ou antiferromagnéticamente entre si.Porém o magnetismo resultante dessa amostra é fraco,se considerado um acoplamento ferromagnético,devido ao ãngulo que há entre os spins.

A configuração dos spins do íons Mn^{3+},conduz à uma magnetização resultante em determinado sentido.A outra sub rede da configuração seria composta por momentos magnéticos do Sm^{3+},os quais estariam alinhados antiparalelamente a sub rede do manganês.Portanto o magnetismo da amostra estaria sendo governada pela interação Sm-Mn (antiferromagnética).

Vale salientar que esta proposição foi feita para materiais monocristalinos.Porém não

deve mudar muito para policristalinos uma vez que o mesmo é composto por minúsculos monocristais.Considerando uma distríbuição aleatória,a magnetização policristalina seria composta por um terço da magnetização de cada plano, em primeira aproximação.

Na tentativa de fundamentar as informações que temos nas figuras 4.70 e 4.72, propomos uma configuração dos spins semelhante ao que descrevemos nos parágrafos anteriores.

É valido propormos,que em alta temperatura o ordenamento magnético do $SmMnO_3$,seja devido principalmente ao ordenamento antiferromagnético dos momento do ion Mn^{3+}.Nesta configuração propomos também que os íons de Sm^{3+} estariam em um estado paramagnético no qual a sua contribuição para a magnétização resultante seria desprezível.

Assim como proposto por outros trabalhos,assumimos um ordenamento *canting* dos momentos do manganês,de forma que temos uma resultante,a qual passa a ser sentida pelo íons do Sm^{3+} como um "campo".

Este mecanismo de interação Sm-Mn,antiferromagnético daria origem ao um pico abaixo de T_N observado na magnetização ZFC da Figura 4.70.Como consideramos a interação do Sm com o campo interno(campo do Mn^{3+} + campo magnetico),pode surgir o efeito de dependência deste pico em baixa temperatura com o campo aplicado,pois quanto mais intenso é o campo sentido pelo Sm^{3+},mais baixa é a temperatura para que a energia de interação Sm-Mn vença a energia proveniente da interação com o campo magnetico.

Usando as curvas da Figura 4.72, obtidas com diferentes campos magnéticos, podemos estimar a variação de entropia que ocorre no sistema. A variação de entropia devido à aplicação de uma campo magnético é um importante potencial Magnetocalórico (EMC). Neste caso particular, o Efeito Magnetocalórico (EMC) estará auxiliando o entendimento da dinâmica magnética que ocorre em baixa temperatura. A Figura 4.74 mostra o EMC para o $SmMnO_3$ obtido a partir das curvas da Figura 4.74.

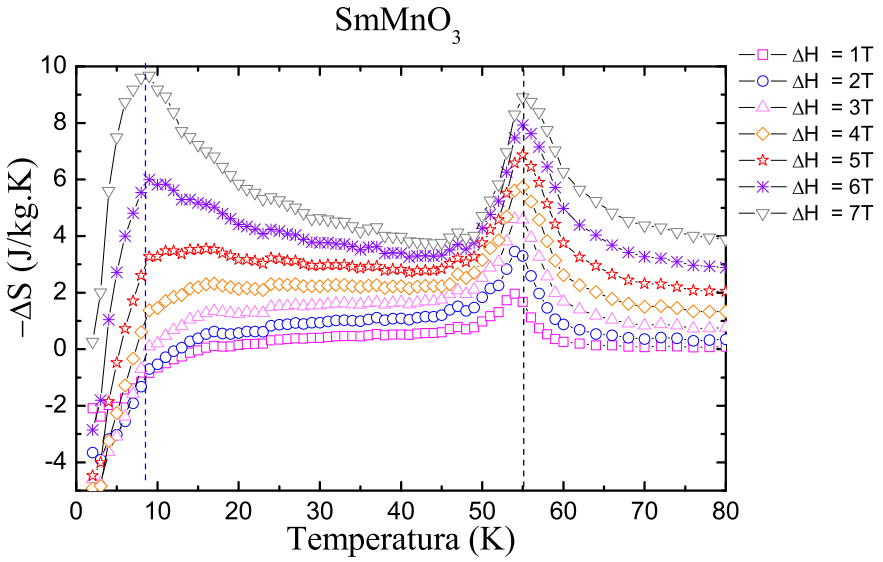


Figura 4.74: Variação da entropia do sistema $SmMnO_3$ devido a aplicação de um campo magnético. As linhas pontilhadas marcam a posição dos picos em relação à temperatura.

Assim como foi adotado o procedimento de medir curvas FCC com campos magnéticos externos diferentes, as curvas ZFC também foram medidas com campos diferentes. Neste procedimento, nos deparamos com um fato curioso. Uma medida em 500 Oe apresentou magnetização negativa em determinado ponto da curva, abaixo de T_N. A fim de confirmarmos o resultado obtido, repetimos a medida e, curiosamente, encontramos um resultado diferente do primeiro.

Em todos os procedimentos, procurávamos usar a mesma amostra na medida, por tanto, retomamos o procedimento ZFC, de forma que tomamos uma porção de amostra que ainda não havia sido medida, chamada amostra virgem. Repetimos o mesmo protocolo de medida para esta amostra três vezes. As três medidas foram feitas com as mesmas condições experimentais, porém, obtivemos três medidas diferentes, como pode ser visto na Figura 4.75.

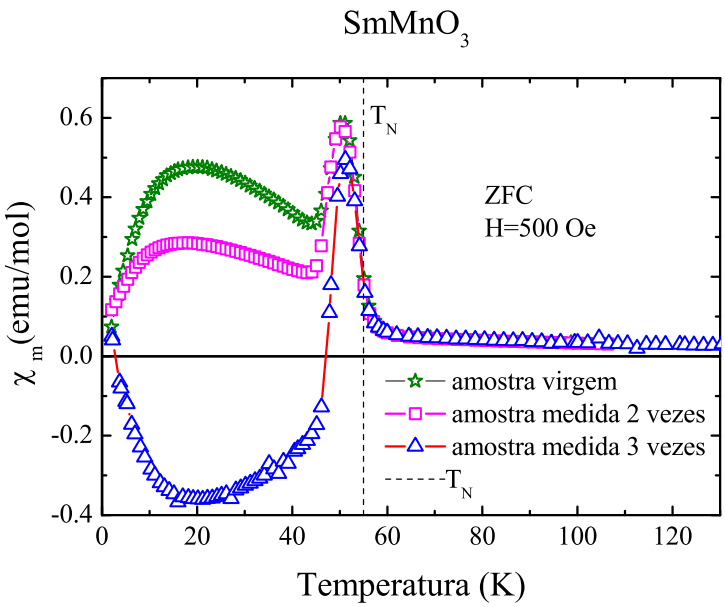


Figura 4.75: Curvas ZFC da amostra $SmMnO_3$ medidas sob as mesmas condições de campo e protocolo de medida. A linha pontilhada indica a posição da T_N.

As curvas da Figura 4.75 possuem em comum a região de temperatura acima de 55 K em que demarcamos a T_N, através do EMC, ou seja, a região paramagnética da amostra é invariante sob as mesmas condições de medida, como era esperado, porém, abaixo de T_N as curvas apresentam comportamentos magnéticos distintos com mesmas condições de medida.

Na primeira medida, com a amostra virgem, e na segunda medida, obtivemos resultados parecidos. A amostra respondeu com uma silhueta de curva que é semelhante para ambas as medidas, porém a ordem de magnitude da magnetização abaixo de 55 K é diferente. Ambas as curvas apresentam um incremento na magnetização próximo da T_N, com um pico de máximo em 50 K. Após esta temperatura, a magnetização decresce, até em torno de 44 K, constituindo um mínimo. Abaixo de 44 K a magnetização forma um segundo pico com máximo em torno de 18 K. Este pico em baixa temperatura é mais suave quando comparado com o pico que ocorre próximo da T_N.

A curva da terceira medida respondeu com uma magnetização muito distinta das duas primeiras, tanto em ordem de magnitude, como em perfil de curva. Assim, como as duas primeiras, esta medida inicia um acréscimo na magnetização por volta da T_N formando um pico por volta de 51 K. Abaixo desta temperatura, a magnetização começa a decrescer rapidamente e em 46.7 K a magnetização torna-se negativa.O valor mínimo alcançado é em torno de 21 K.Abaixo desta temperatura a magnetização incrementa e passa a valores

positivos novamente a partir de 2.5 K.

Ainda na tentativa de confirmar os dados obtidos, repetimos o procedimento, com outra amostra, utilizando o mesmo campo aplicado e protocolo de medida semelhante. A modificação adotada foi aplicar um campo de 50 kOe na região paramagnética (300 K), e desmagnetizá-lo com campo oscilatório. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.76.

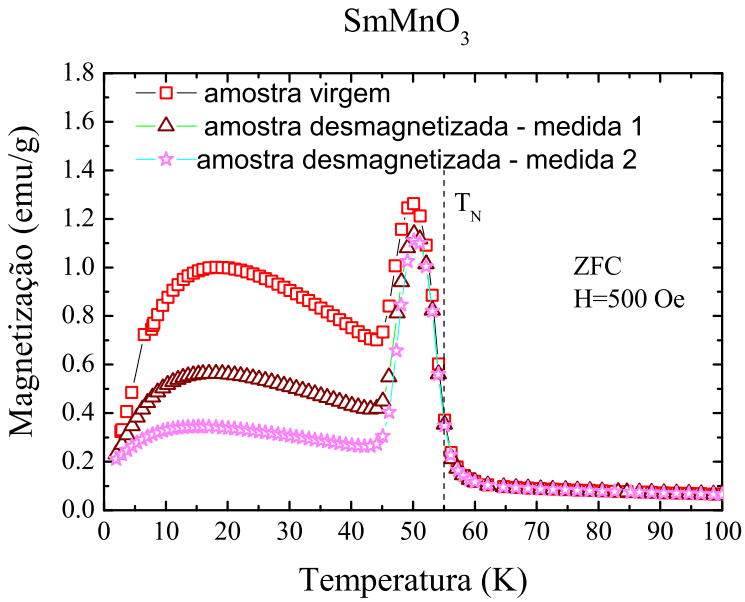
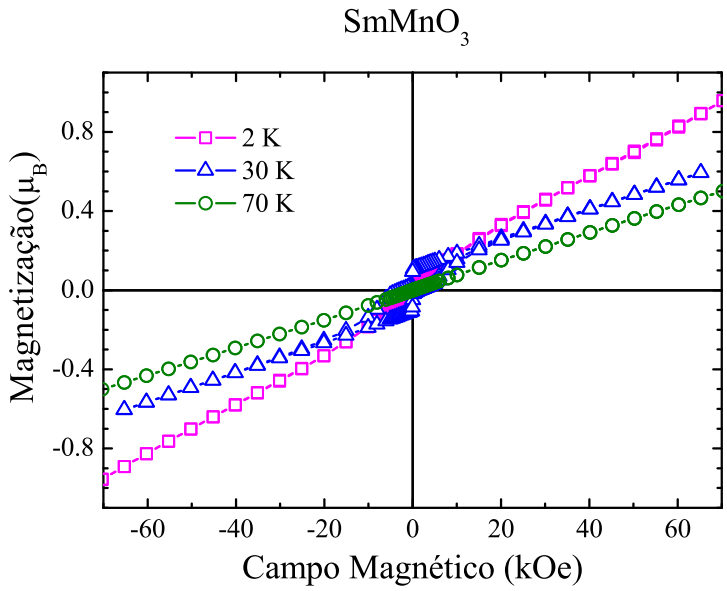


Figura 4.76: Curvas ZFC da amostra $SmMnO_3$ medidas com campo de 500 Oe e protocolo de medida com aplicação de campo oscilante na região paramagnética. A linha pontilhada indica a posição da T_N.

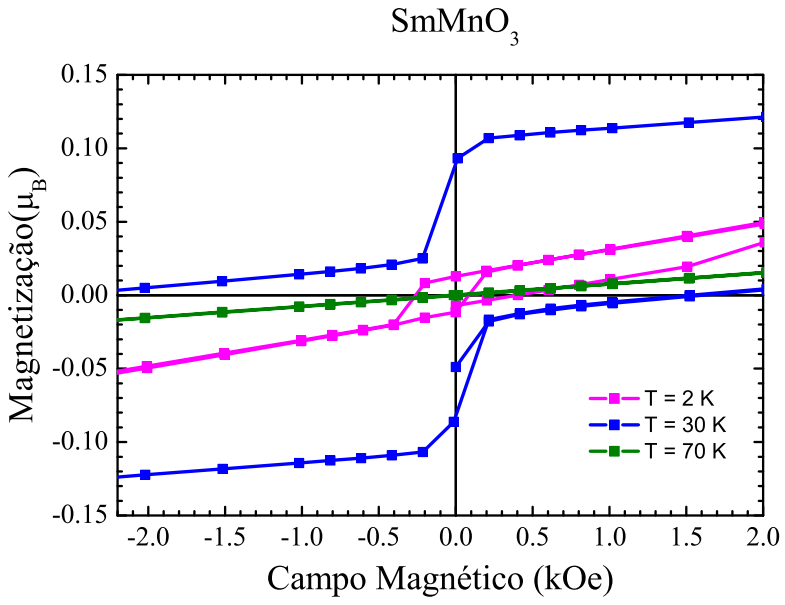
Podemos perceber na Figura 4.76 que as curvas têm formas semelhantes, porém a magnitude da magnetização na região abaixo de 55K é diferente para cada um das medidas. Ambas as curvas incrementam os valores de magnetização próximo da T_N, formando um pico em 50 K. Ao decrescer, a magnetização apresenta um mínimo em torno de 43 K, abaixo desta temperatura,a magnetização forma ainda um segundo pico suave em relação ao primeiro e os valores de magnetização próximo à 2 K são semelhantes para as três curvas.

Assim como as medidas de magnetização em função da temperatura apresentam um curioso comportamento, também as medidas de magnetização em função do campo magnético não refletem um sistema magnetico típico. Foram realizados medidas de magnetização assumindo-se dois protocolos diferentes (ZFC e FC), em que o experimento iniciava com campo nulo era finalizada com o maior campo magnético usado na medida.

As medidas de 2 K, 30 K e 70 K foram tomadas em sequência a uma medida de magnetização em função da temperatura no modo FCC com 1000 Oe de campo magnético aplicado, estas medidas fora chamadas de FC. Enquanto que as isotermas de magnetização em 10 K e 40 K foram tomadas com o cuidado de alcançar a temperatura de medida, advindo de 300 K, sem campo magnético aplicado.Estas medidas foram chamadas de ZFC.



(a)



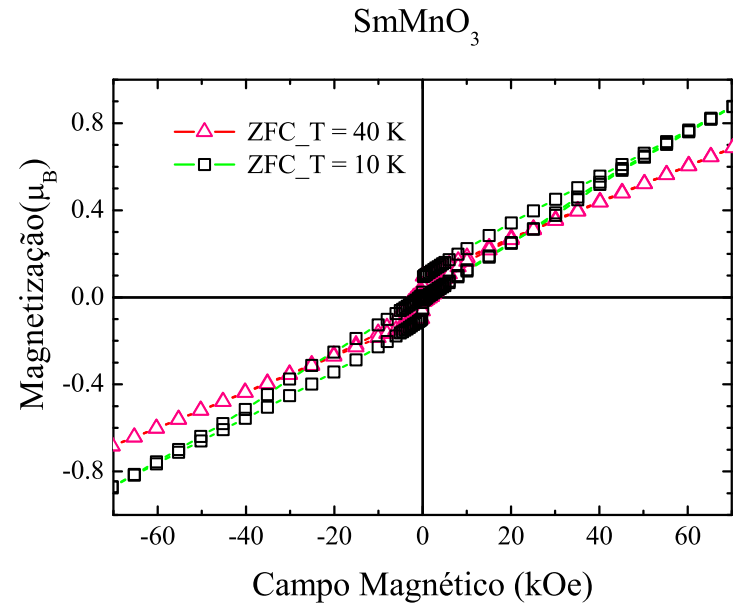
(b)

Figura 4.77: Magnetização em função do campo magnético para a amostra $SmMnO_3$. As temperaturas de medida foram 2 K, 30 K e 70 K.

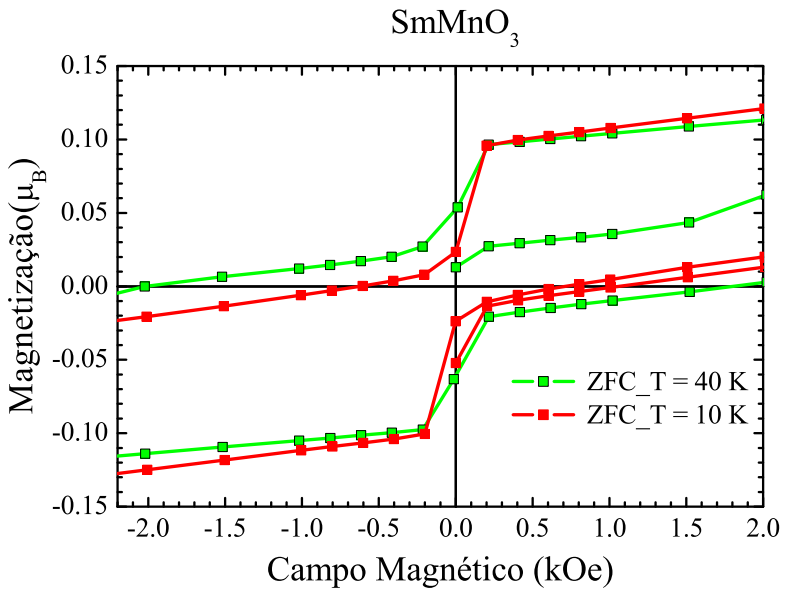
Podemos perceber na figura acima, em (a) que a amostra não tem sua magnetização saturada. Em regiões de campos mais baixos podemos perceber que pequenas histereses podem ser observadas.

Estes pequenos laços de histerese,podem estar relacionados com a magnetização resultante do ordenamento do ordenamento *canting* dos íons de Mn^{3+}.É notavél que quando o campo magnetico está numa região próxima da inversão de sentido,os valores da magnetização apresentam um salto. Este comportamento pode ser entendido se considerarmos que alguns momentos magneticos possam ser flipados ou invertidos quando o campo muda de sentido.

Na figura abaixo, em (b) podemos obervar com mais detalhes a região de baixo campo. É visível que para 70 K, já na região paramagnética,a resposta da magnetização pode ser considerada linear com a variação do campo magnético. A curva de magnetização em 30 K possui e maior coercividade e remanência das três medidas.Vale salientar que o inicio da medida nesta temperatura ocorre com valores negativos. Em 2 K podemos perceber que a remanência e coercividade são bem menores que os valores encontrados para 30 K e o inicio da medida também ocorre com magnetização negativa.



(a)



(b)

Figura 4.78: Magnetização em função do campo magnético para a amostra $SmMnO_3$. As temperaturas de medida foram 10 K e 40 K e o protocolo foi ZFC.

Na Tabela 6 podemos observar os valores de campo coercivo e magnetização remanente para as diferentes temperaturas de medida. O valor constante na tabela foi obtido pelo módulo da soma aritmética dos valores nos eixos positivo e negativo.

	2 K	10 K	30 K	40 K
M_r	0.012	0.024	0.091	0.058
H_c	0.18	0.66	2.072	1.93

Tabela 6: Magnetização remanente (M_r) e campo coercivo (H_c) do $SmMnO_3$ para as diferentes temperaturas de medida.

4.3 Discussões gerais

Como já mencionado, a proposta para este trabalho, foi produzir e estudar as propriedades estruturais e magnéticas da série de amostras $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$. Nesta seção, apresentaremos as discussões gerais dos resultados apresentados na seção anterior. A principal proposta é descrever as mudanças que ocorrem nas propriedades físicas das amostras em função do aumento da concentração de manganês.

Percebemos que os parâmetros de rede das amostras variam com o incremento do íon Mn^{3+}, apesar de mantermos a mesma simetria cristalográfica. A mesma observação não é válida para o volume da célula cristalina, que não possui variações significativas . Quanto ao tamanho de partícula, há uma grande variação entre as amostras, porém não observamos uma dinâmica nesta mudança, fato que pode ter sido consequência do método de preparo utilizado.

As propriedades magnéticas da série de amostras $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$ sofreram muitas mudanças com a adição de Mn na estrutura. A dinâmica desta mudança com o aumento da dopagem, ainda não nos é totalmente clara, de forma que as considerações que julgamos pertinentes, são propostas no presente trabalho como uma tentativa de entendermos este complexo sistema magnético.

Nas figuras 4.79 e 4.80 apresentamos as medidas de magnetização em função da temperatura para serie de amostras $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$. Na primeira figura, são mostradas as medidas das amostras que possuem transição magnética em alta temperatura, o que ocorre para a amostra de $SmFeO_3$ e para as que são dopadas com concentrações de 10%, 20%, 30% e 40%. Na segunda figura, encontram-se as medidas para as amostras dopadas com concentrações de 50%, 60%, 70%, 80%, 90% e 100%.

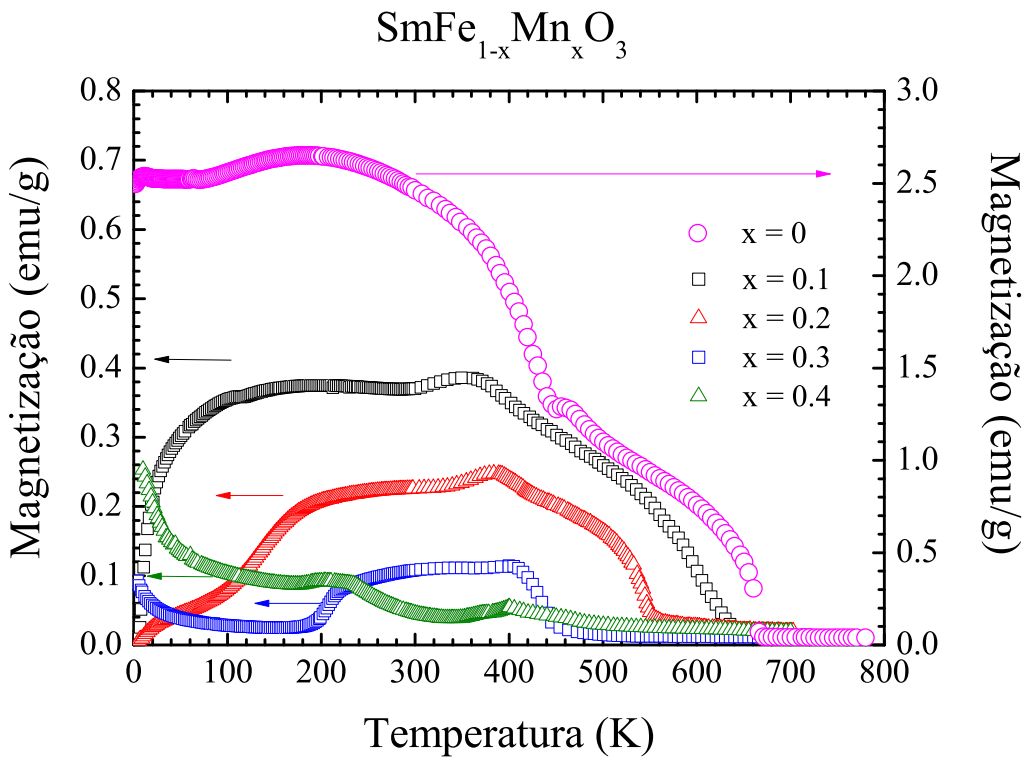


Figura 4.79: Magnetização em função da temperatura para a série $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$, com x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3 e 0.4.

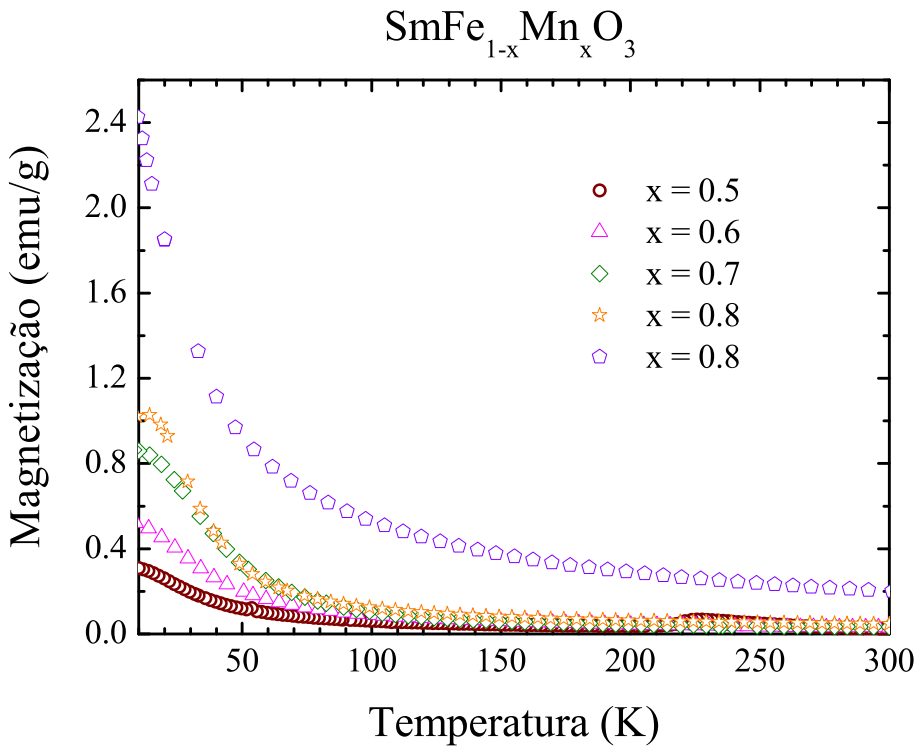


Figura 4.80: Magnetização em função da temperatura para a série $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$, com x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 e 0.9.

Na Figura 4.79, é possível observarmos que o incremento de Manganês na estrutura do sistema leva a uma redução na temperatura crítica de transição do sistema magneticamente desordenado para o ordenado. Em baixas temperaturas percebemos que a dinâmica que governa a interação magnética sofre uma mudança gradual com o aumento da dopagem.

Consideremos a proposição que foi assumida neste trabalho para o $SmFeO_3$, colocada primeiramente por Lee *et al* (2011). Estamos sugerindo que o ordenamento dos íons de Fe^{3+} é antiferromagnético *canting*, de forma que dois sub sistemas não equivalentes de spins resultam em uma magnetização com componente em uma direção cristalográfica. Esta direção é proposta para ser dependente da temperatura, podendo variar de [001] para [100]. A transição de direção fácil de magnetização se deve a uma mudança de estrutura magnética de Γ_2 para Γ_4, acompanhada por uma reorientação de spin.

Quando inserimos íons de Manganês na estrutura, estamos afetando diretamente esta componente resultante da magnetização. A informação mais direta que podemos considerar é que a contribuição magnética do Mn^{3+} é diferente, e menor (em magnétons de Bohr) do que a contribuição do Fe^{3+}. Isto poderia originar a queda do valor do momento

magnético das amostras dopadas em relação à $SmFeO_3$. Em uma consideração mais minuciosa, percebemos que a dinâmica da interação que governa o magnetismo no intervalo entre T_C e T_{RS} é afetada de maneira tal, que a área abaixo da curva que compreende este intervalo é reduzida, de outra forma, podemos dizer que T_{RS} e T_C se aproximam, de forma que nas amostras com dopagens de 40%, 50% e 60% percebemos que T_{RS} e T_C encontram-se no mesmo pico da curva de magnetização.

Em temperaturas abaixo de T_{RS} a adição de Manganês induz a uma mudança na dinâmica de interação. Percebemos que com a adição de 10% de Mn^{3+} a curva de magnetização apresenta um comportamento abaixo de T_RS muito diferente do que a amostra pura. Com 20% já é possível, observarmos que começa a surgir uma ordem magnética nesta região, que fica mais evidente na amostra de 30%. Em 40 % observamos que a dinâmica de baixa temperatura pode estar sendo governada, em maior parte, pela presença do Manganês, como é observado na Figura 4.80.

Devemos considerar que não temos conhecimento do grau de desordem do sistema, desta forma, não podemos afirmar muito sobre a maneira como está acontecendo a inserção do manganês na estrutura. Porém, com base nas observações das curvas de magnetização em função da temperatura e na organização da rede magnética proposta por Lee *et al* (2011) é possível fazer algumas considerações. Com relação a direção [001] (referente ao intervalo entre T_C e T_{RS}) o Manganês afeta o magnetismo do sistema de forma não destrutiva, ocorrem mudanças, mas a dinâmica de interação parece se manter, porém na direção [001] (que se refere à temperatura abaixo de T_RS) a inserção de manganês destrói a interação que havia em $SmFeO_3$ e progressivamente conduz o sistema à uma dinâmica característica que se aproxima mais de $SmMnO_3$.

Claramente percebemos que as curvas de magnetização são todas diferentes, isto indica que realmente temos concentrações distintas de Manganês em cada amostra. Porém não podemos afirmar que as amostras possuem exatamente a estequiometria que pretendíamos. Se compararmos o valor da constante de Curie molar obtida com o ajuste da curva do inverso da susceptibilidade molar com a constante de Curie esperada, poderemos ter um indicativo de quanto próximo estamos da estequiometria pretendida. A Tabela 7 mostra estes valores para as concentrações que foram possíveis ajustar a lei de Curie Weiss na região paramagnética.

Mn (%)	C_M obtida	C_M esperada
0%	3.6	3.7
10%	3.6	3.6
30%	5.4	4.7
60%	5.3	5.6
70%	2.8	2.8
80%	5.2	5.1
100%	3.5	3.8

Tabela 7: Constante de Curie obtida e constante de Curie esperada para as diferentes concentrações de Manganês. As concentrações que não tem valor indicado não foram ajustadas.

O ajuste da região paramagnética com a lei de Curie-Weiss nos trás algumas informações sobre os íons que contribuem para a magnetização na região ordenada. Considerando o arranjo magnético proposto para as amostras $SmFeO_3$ e $SmMnO_3$ e supondo que as concentrações intermediárias possuam configurações semelhantes, se torna mais complexo determinar de quais íons está vindo a contribuição para o magnetismo da região ordenada. Como percebemos na Figura 4.81 o memento efetivo incrementa com o acréscimo de Manganês até, aproximadamente, a concentração de 50%. Acima disso, ocorre um decréscimo, sendo que os valores obtidos para os extremos $SmMnO_3$ e $SmFeO_3$ são muito próximos.

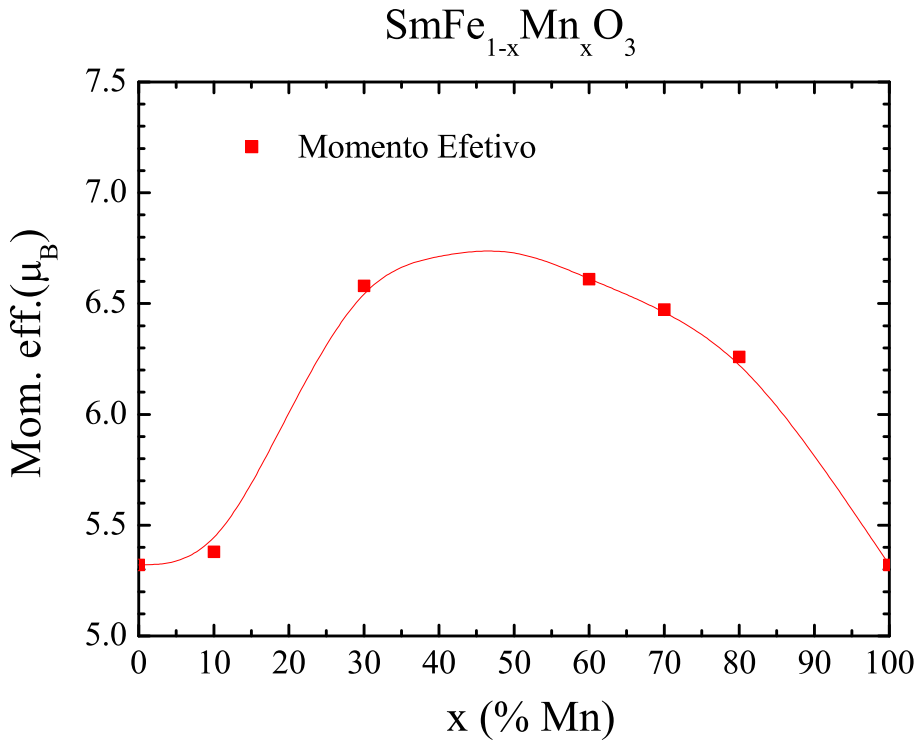


Figura 4.81: Momento efetivo obtido do ajuste da lei de Curie - Weiss em função da concentração de Manganês.

É valido considerarmos uma comparação do momento efetivo que foi obtido pelo ajuste do inverso da susceptibilidade molar, com o valor experado, que pode ser calculado com uma equação, proposta por Muñoz *et al* (2000).

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{(\mu_{\text{Sm}^{3+}})^2 + (1-\text{x})(\mu_{\text{Fe}^{3+}})^2 + \text{x}(\mu_{\text{Mn}^{3+}})^2} \tag{4.1}$$

As informações constam na Tabela 8.

Mn (%)	μ_{ajuste}	μ_{esp}
0%	5.3	6.1
10%	5.3	6
30%	6.6	5.8
60%	6.6	5.5
70%	4.7	5.9
80%	6.2	5.3
100%	5.3	5.1

Tabela 8: Momento efetivo obtido e momento efetivo esperado em função da concentração da dopagem de Manganês. As concentrações que não constam valores não foram ajustadas.

Percebemos que o valores esperados diferem dos valores que foram obtidos dos ajustes. Algumas considerações poderiam ser feitas, porém, é valido salientar que o valor obtido dos resultados experimentais é resultado de um ajuste, que está sujeito a erros, que podem ocorrer por questões simples, como a escolha da região do ajuste.

Em outro sentido, devemos considerar que a teoria é proposta para um sistema ideal e em uma situação real as interações entre os íons podem conduzir a tais diferenças, principalmente se tratando de um sistema complexo como o que foi estudado aqui neste trabalho.

Finalizando as observações que julgamos pertinentes para o magnetismo desta série de amostras, apresentamos o diagrama de fase magnético na Figura 4.81.

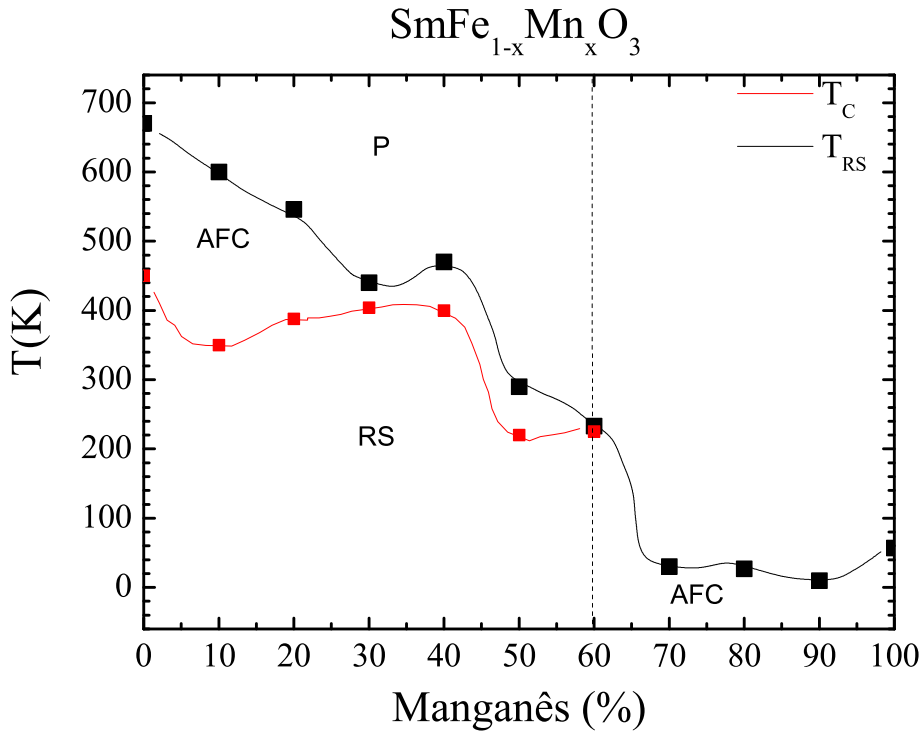


Figura 4.82: Diagrama de fase proposto para a série de amostras $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$.

O diagrama de fase nos indica uma coexistência de fases abaixo de $x = 0.6$, em que as amostras possuem ordem antiferromagnética e um outro ordenamento, que pode ser do tipo reorientação de spin. Para as amostra ricas em Manganês, não observamos mais a possível reorientação de spin.

É preciso deixar bem claro que estamos considerarndo em nosso diagrama de fase uma possibilidade de reorientação de spin, uma vez que com materiais policristalinos não temos como provar este fenômeno através de medidas de magnetização. O resultado de reorientação de spin foi comprovado apenas para o $SmFeO_3$, o qual foi estudado por Lee*et al* a forma monocristalina, porém, considerando este resultado, propomos que os fenômenos na magnetização observados abaixo de T_C para as amostras dopadas (até 60%) podem estar também relacionados com reorientação de spin.

É importante salientar que muitas informações ainda precisam ser acrescentadas neste diagrama, para isto outras técnicas de medida podem ser usadas a fim de investigar propriedades de outra natureza e principalmente, é necessário termos evidencias mais claras sobre a proposição de reorientação de spin. Se for possível, seria de muito interesse o estudo das propriedades magnéticas desta série com materiais na forma monocristalina.

5 Conclusões e Perspectivas

Do trabalho que desenvolvemos, obtivemos muitos resultados, dos quais podemos obter algumas conclusões que serão brevemente descritas neste capítulo.

Produzimos esta série, pela primeira vez, utilizando o método de síntese por reação de combustão. Análise estruturais nos indicaram que obtivemos bons resultados com a formação da fase única das amostras.

Todas as amostras foram refinadas pelo método Rietveld, com o que obtivemos bons ajustes. Os parâmetros de rede, obtidos do refinamento, indicam que a inserção de manganês na estrutura modifica consideravelmente os parâmetros de rede ao longo da série. Porém, é interessante observar que no volume da célula unitária não ocorre modificações significativas. Os parâmetros de rede mudam de tal forma que ocorre um compensação, resultando em volume da célula unitária quase constante.

Apesar de ser um método de produção prático, não foi possível controlar o tamanho da partícula das amostras feitas pelo método da combustão, pois estimativas mais acuradas a partir de difratogramas indicaram que variação do tamanho das partículas não segue um padrão.

Com os resultados que obtivemos da análise dos dados de difratometria de Raios X, foi possível caracterizarmos estruturalmente a série $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$ cujo grupo espacial catalogado foi Pnma. Novas análises estruturais ainda podem ser efetuadas em trabalhos futuros, entretanto, os resultados aqui apresentados foram suficientes para o escopo desta pesquisa.

Medidas de magnetização foram tomadas em vários campo e temperaturas. Estas informam resultados importantes que apontam para uma complexa dinâmica de interações entre os íons magnéticos.

Nossos resultados indicam a possibilidade da existência de reorientação de spin (T_{RS}) abaixo da Transição magnética principal (T_C), acima da temperatura ambiente para

amostras com dopagens $x \leq 0.4$. Vale salientar também, a existência de mais de um ordem magnética para amostras com $x \leq 0.6 \quad e \quad x = 1$.

A rede magnética evolui a partir da estrutura do $SmFeO_3$ até $SmMnO_3$. As configurações magnéticas Γ_2 (acima de T_{RS}) e Γ_4 (abaixo de T_{RS}) podem permanecer presentes até $x \leq 0.6$. Acima desta dopagem não encontramso características de existência do processo de reversão nas estruturas magnéticas .

É importante salientar que não temos indicativos bibliográficos de qual seria a estrutura assumida para amostras diferentes de $x = 0$. A nossa proposição da existência de T_{RS} em algumas amostras é apenas um indicativo que precisa ainda ser confirmado com medidas mais precisas.

As principais mudanças no magnetismo da série podem ser observadas pela evolução de T_C e pelo comportamento em baixa temperatura. Nesta região, observamos uma competição entre o Manganês e o Ferro. Esta competição evolui com o aumento da concentração do Manganês, resultando em uma destruição dos fenômenos magnéticos governados pelo Ferro.

Na parte da série $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$ em que $x \leq 0.4$, é possível observarmos que no diagrama de fase proposto, a temperatura crítica decresce proporcionalmente. Observamos que a amostra com 40% de dopagem se apresenta como um limiar entre as propriedades predominantes do Ferro e do Manganês. Amostras com este tipo de dopagem apresentam mudanças significativas quanto sua temperatura crítica e temperatura de reversão, sendo, provavelmente um ponto de percolação crítico quando analisado em termos de propriedades magnéticas.

Muitos resultados foram obtidos para esta série. Devido à complexidade do material, estes dados ainda podem trazer novos conhecimentos sobre as interações magnéticas e suas propriedades curiosas. É evidente que posterior análise será necessária para melhor compreensão do objeto aqui estudado.

Como perspectivas propomos a complementação do diagrama de fase com estudos complementares, utilizando outras técnicas estruturais e de magnetometria . Outras propriedades devem ser estudadas com técnicas espectroscópicas tais como Espectroscopia Raman e de Impedância.

Esta interessante família de amostras magnéticas ainda possibilita a execução de novos experimentos com amostras dopadas com diferentes metais de transição. Também, será possível determinarmos o grau de multiferroicidade destes materiais.

6 Referências Bibliográficas

BARSOUKOV, E., Macdonald, J.R. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and . Applications. Segunda Edição. John Wiley & Sons, Inc.Publication.1987. New Jersey. EUA. 1987.

BASHIR, A. et al. Structural, electronic structure and magnetic studies of $SmFe_{1?x}Ni_xO_3(x?0.5)$ Materials Science and Engineering B, vol. 172, 242 (2010).

BASU, Rajendra N. et al. Microstructure and electrical conductivity of $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ prepared by combustion synthesis routes. Materials Research Bulletin, vol. 39 1335 (2004).

BERGER, D. et al. Synthesis and characterisation of $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ with large surface area. Materials Letters, vol. 58, 2418 (2004).

BIAMINO, S.; BADINI, C. Combustion synthesis of lanthanum chromite starting from water solutions: Investigation of process mechanism by DTA-TGA-MS. Journal of the European Ceramic Society, vol. 24, 3021 (2004).

BOHÓRQUEZ, L.T.C. Produção e caracterização estrutura, microestrutural e magnéticas de perovskitas complexas do tipo $Ba_2La_{1-x}TR_xZrO_y$. 2006. 114f. Dissertação (Departamento de Física). Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2006.

BOUZIANE, K. et al. Electronic and magnetic properties of $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$ orthoferrites x =0.1, 0.2, and 0.3. Journal of Applied Physics, vol. 97,(2005).

BUSCHOW, K. H.J., BOER, F.R., Physics Of Magnetism And Magnetic Materials. 2003. Kluwer Academic Publishers. Now York. 2003.

CAGIGAS, J. A. M. et al. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL NUEVO MATERIAL Sm_2FeMnO_6. Revista Colombiana de Física, vol.39, 91 (2007).

CASTLEMAN, A.W. et al. The Jahn-Teller Effect: Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry. 2009.Springer. Springer Series in chemical physics, nº 97.

2009.

CASTRO, S.; GAYOSO, M.; RODRÍGUEZ, C. A Study of the Combustion Method to Prepare Fine Ferrite Particles. Journal of Solid State Chemistry, vol. 134, 227 (1997).

CHOITHRANI,, R. et al. Lattice dynamics of manganites RMnO3 (R = Sm, Eu or Gd): instabilities and coexistence of orthorhombic and hexagonal phases. New Journal of Physics, vol. 11, 1 (2009).

CIMINO, S. et al. Methane Combustion and CO Oxidation on Zirconia-Supported La, Mn Oxides and $LaMnO_3$ Perovskite. Journal of Catalysis, vol .205, 309 (2002).

CONG, L. et al. Synthesis and characterization of IT-electrolyte with perovskite structure $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{3-\delta}$ by glycine-nitrate combustion method. Journal of Alloys and Compounds, vol. 348, 325 (2003).

COSTA, A. C. F. M.; . MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Ferritas Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização. Cerâmica, vol. 49, 133 (2003).

DI BARTOLOMEO, E. et al. Solid state ceramic gas sensors based on interfacing ionic conductors with semiconducting oxides. Journal of the European Ceramic Society, vol 20, 2691 (2000).

FALCÓN,H. et al. Double perovskite oxides $A_2FeO_{6-\delta}$ (A = Ca, Sr and Ba) o as catalysts for methane combustion. Applied Catalysis B: Environmental, vol.53,37 (2004).

FUMO, D.A.; MORELLI, M.R.; SEGADÃES, A.M.; Combustion Sinthesis of Calcium Aluminates. Materials Research Bulletin, vol. 31, 1255 (1996).

GUIMARÃES, A. P. Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos. 2009. EdUSP. São Paulo. 2009.

GUO, R. Q. et al. Effect of precursor solutions with different composition on synthesis of ultrafine $BaLa_{0.3}Fe_{11.7}O_{19}$ using sol-gel auto-combustion technique. Journal of Materials Science, vol. 39, 987 (2004).

HANSEN, K. Kammer. Perovskites as Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Propene: Relationship between Solid State Properties and Catalytic Activity. Journal of Catalysis, vol. 199, 132 (2001).

HIRATA, G.A.; RAMOS, F.E.; MCKITTRICK, J. Development of luminescent materials with strong UV-blue absorption. Optical Materials, vol. 27, 1301 (2005).

HU, Michael Z.-C. et al. Wet-chemical synthesis of monodispersed barium titanate

particles -hydrothermal conversion of TiO_2microspheres to nanocrystalline $BaTiO_3$. Powder Technology, vol. 110, 2 (2000).

IVANOV, V. Yu. Phase transitions in $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ single crystals ($0 \leq x \leq 0.8$). Physica Status Solidi (b), vol. 236, 445 (2003).

JOHN, Asha M. et al. Superconducting YBCO ($T_c(0) = 92K$) and Bi-2223 ($T_c(0) = 110K$) thick films on polycrystalline $Ba_2LaHfO_{5.5}$: a new perovskite ceramic substrate. Supercond. Sci. Technol. vol.15, 907 (2002).

JUNQUEIRA , A. C. Estudo de interações hiperfinas em óxidos perovskitas do tipo $Ln(MT)O_3$ (MT = metais de transição Fe, Cr, Mn e Co). 2004. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo. 2004.

JUNG, Jong-Suck. Magnetocapacitive effects in the Néel N-type ferrimagnet $SmMnO_3$. Physical Review B, vol. 82, 212403 (2010).

KIM, R.Y, et al. Integrated Ferroelectrics. Disponível em : *http://www.informaworld.com/smpp/tent=a713618169 frm=abslink*. Acesso em 20/11/2011.

KITTEL, C. Introdução à Física do Estado Sólido.Quinta Edição. Guanabara Dois. 1978. Tradução de Adir M. Luiz. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 1978.

KOBAYASHI, K.-I. et al. Room-temperature magnetoresistance in an oxide materialwith an ordered double-perovskite structure. NATURE, vol. 395, 677(1998).

LANTTO, V. et al. Gas Sensing with Perovskite-like Oxides Having ABO_3 and BO_3 Structures. Journal of Electroceramics, vol. 13, 721 (2004).

LEE, Jung-Hoon et al. Spin-Canting-Induced Improper Ferroelectricity and Spontaneous Magnetization Reversal in $SmFeO_3$. Physical Review Letters, vol. 107, 117201 (2011).

LINES, M. E., GLASS, A.M.Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. 1977. Clarendon Press, Oxford. EUA. 1977.

LIU, Tao; ZHAO, Xing-Zhong; CHEN, Wen. A/B Site Modified $CaTiO_3$ Dielectric Ceramics for Microwave Application. J. Am. Ceram. Soc. Vol 89, 1153 (2006).

MACÊDO, Zélia S. Sinterização a laser e caracterização física dos compostos $Bi_4Ti_3{}^{o}{}_{12}$ e $Bi_4Ge_3{}^{o}{}_{12}$. 2003. 219f.Tese (Doutorado em Ciências: Física Aplicada). Instituto de Física de São Carlos; Universidade de São Paulo. 2003.

MADUEÑO, Q.; LANDÍNEZ TÉLLEZ, D. A.; ROA-ROJAS, J. Production and characterization of Ba_2NdSbO_6 complex perovskite as a substrate for $YBa_2Cu_3O_7$ superconducting films. Modern Physics Letters B, Vol. 20, 427 (2006).

McKITTRICK, J. et al. The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis. Displays, vol. 19, 169 (1999).

MUKHIN, A. A. et al. Effect of rare-earth ions on magnetic properties and spin excitations in manganites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 272, 96 (2004).

MUÑOZ, A. et al. Magnetic structure evolution of $NdMnO_3$ derived from neutron diffraction dat. Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 12, 1361 (2000).

NIU, Xinshu; LI, Honghua; LIU, Guoguang. Preparation, characterization and photocatalytic properties of $REFeO_3$ (RE = Sm, Eu, Gd). Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 232, 89 (2005).

O'FLYNN, D. Multiferroic behaviour in $Sm_{1-x}Y_xMnO_3$. Journal of Physics: Conference Series 200, 012149 (2010).

OHTANI, T. et al. Electrical resistivity and thermopower of $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ and $(La_{1-x}Sr_x)CoO_3$ at elevated temperatures. Journal of the European Ceramic Society, vol. 20, 2721 (2000).

PATIL, Kashinath C.; . ARUNA, S.T.; MIMANI, Tanu. Combustion synthesis: an update. Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 6, 507 (2002).

PÉREZ, Oscar Armando García. Estudos Estruturais a Baixas Temperaturas em Compostos com Estrutura Perovskita. 2000. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física Gleb Wataghin. Campinas. 2000.

SAJITH, P. K.; KURIAN, J.; KOSHYY, J. $DyBa_2ZrO_{5:5}$: a new perovskite ceramic substrate for YBCO and Bi(2223) superconductor films. Supercond. Sci. Technol. Vol.10, 862 (1997).

SANGALETTI, L. et al. An X-ray study of the trimetallic $La_xSm_{1-x}FeO_3$. Journal of the European Ceramic Society, vol 21, 719 (2001).

SILVA, Ronaldo S. Síntese e propriedades elétricas de cerâmicas nanoestruturadas de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3(0 \leq x \leq 0.3)$ sinterizadas à laser. 2006. 185f. Tese (Doutorado em Ciências: Física Aplicada). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2006.

SOUSA, V.C. et al. Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. International Journal of Inorganic Materials, vol.1, 235 (1999).

SZOTEK, Z. Half-metallic transition metal oxides. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 272, 1816 (2004).

TREVES, D. Studies on Orthoferrites at the Weizmann Institute of Science. Journal of Applied Physics, vol.36, 1033 (1965).

TROYANCHUK, O. et al. Magnetic phase diagrams of the manganites $Ln_{1-x}Ba_xMnO_3$ (Ln = Nd, Sm). Journal Physics: Condensed Matter, vol. 11, 8707 (1999).

VENKATESAN, M. et al. Enhanced magnetoresistance in Sr_2FeMoO_6 by combustion synthesis. J. Mater. Chem.,vol. 12, 2184 (2002).

VENKATESAN, M. et al. Intergrain Magnetoresistance in Electron-Doped Sr_2FeMoO_6. IEEE transactions on magnetics, vol. 38, 2901 (2002).

VERMA, A. et al. High-resistivity nickel - zinc ferrites by the citrate precursor method. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 192, 271 (1999).

VERMA, A.; GOEL, T.C.; MENDIRATTA, R.G. Frequency variation of initial permeability of NiZn ferrites prepared by the citrate precursor method. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 210, 274 (2000).

WHITE, R. L. J. Appl. Phys. 40, 1061 (1969).

WHITE, R. M. Quantum Theory of Magnetism: Magnetic Properties of Materials. Springer. Third edition. 2006.

WOLFRAM T. ; ELLIALTIOGLU. D. S . Electronic and Optical Properties of d-band Perovskites. 2006.Cambridge University Press. 2006.

WU, K.H. et al. Sol-gel auto-combustion synthesis of SiO_2-doped NiZn ferrite by using various fuels. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 298, 25 (2006).

ZHONG, Fan; WANG, Z. D. Landau theory of the phase transitions in half-doped manganites: Interplay of magnetic, charge, and structural order. Physical Review B, vol. 61, 3192 (2000).

APÊNDICE A – Métodos Experimentais

A.1 Difratometria de Raios X

A descoberta do Raio X teve início com o uso de "tubos catódicos"[1], muito estudados no final do sécuo XIX. Os raios provindos deste tubo eram absorvidos pela matéria.

O físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, passou a estudar estes raios produzidos pelos tubos catódicos, chamados então de raios catódicos. Em 1895 começou a observar em seus estudos uma radiação ainda desconhecida, que chamou de Raios X. Em seus experimentos Röntgen observou a fluorescência de uma placa recoberta com Platinocianeto de Bario que se encontrava na mesma mesa do tubo.

A radiação descoberta por Röntgen tinha algumas propriedades, estudadas por ele, como: propagação em linha reta, alta capacidade de penetração na matéria, indiferença a campos magnéticos e capacidade de impressionar chapas fotográficas. Suas descobertas foram publicadas no fim do ano de 1895 e não demorou para que a radiação fosse usada na medicina. A aplicação em cristais se deu com Laue em 1912.

Os Raios X são gerados quando uma partícula altamente energética é desacelerada e pode ser entendida a nível atômico. O modo mais comum de produzir esta radiação é quando um elétron acelerado gerado no cátodo, é lançado em direça ao ânodo. Ao se chocar com o material do alvo, ocorre o fenômeno ilustrado na Figura A.1.

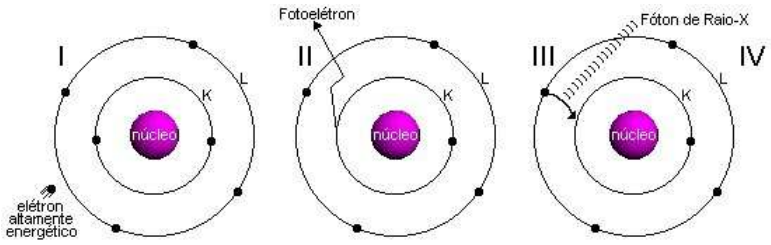


Figura A.1: Produção de Raios X a nível atômico

[1]Este dispositivo consiste de um tubo de vidro ligado à uma bomba de vácuo, a qual é aplicada uma diferença de potencial gerando uma corrente dentro do tubo

Quando o elétron acelerado atinge o alvo (I) um elétron da camada eletrônica é liberado na forma de fóton-elétron (II), existindo o buraco deixado pelo elétron ejetado, inicia-se o chamado "efeito cascata"com os elétrons das camadas mais externas decaindo para preencher o buraco (III), este decaimento libera energia na faixa de Raios X, sendo que a energia do fóton emitido é igual a diferença de energia entre as duas camadas (IV).

Com o decorrente estudo desta radiação, percebeu-se que quanto mais se aumentava a voltagem do sistema, mais intenso era o Raio X produzido e com uma faixa mais ampla de comprimentos de onda, como pode ser visto na Figura A.2. Para voltagens mais altas são produzidos Raios X com intensidades mais definidas, a chamada radiação característica do alvo, as demais são chamadas de radiação branca. A energia em cada nível atômico, e portanto a energia do fóton, varia dependendo do material alvo.

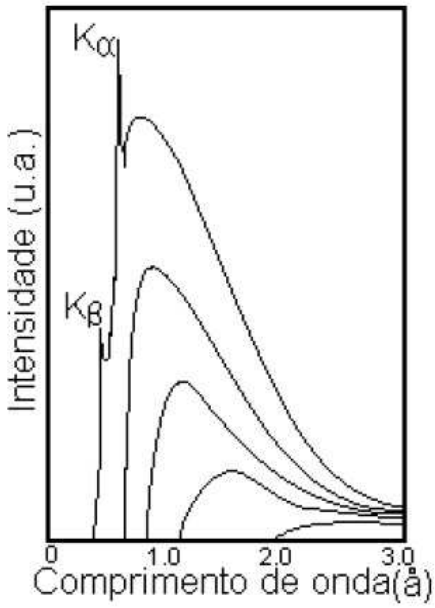


Figura A.2: Intensidade da radiação emitida no decaimento dos elétrons em função do comprimento de onda. Cada curva se refere a uma voltagem aplicada, em que maiores intensidades correspondem a maiores voltagens.

Outra maneira de produzir Raios x é em um laboratório síncroton. Neste caso, o elétron é colocado em movimento em altissímas velocidades, próximo da velocidade da luz. Ao passar por eletroimãs, surge sobre o elétron uma força que o faz mudar de direção, ao serem desacelerados emitem radiação, em vários comprimentos de onda, dentre os quais, está o Raio X.

O uso de Raios X no estudo de estruturas cristalinas se deve ao fato de que esta radiação tem comprimento de onda comparável as distâncias interatômicas, o que permite

a ocorrência do fenômeno da difração.

Este fenômeno também pode ser analisado em nível eletrônico. Quando um feixe de Raio X atinge um elétron, ocorre o espalhamemento, basicamente de duas formas, por colisão elástica e inelástica. No caso elástico, a onda segue com mesma fase e energia da onda incidente e direção definida. Já no caso inelástico a onda espalhada não tem direção definida nem mantém a fase e energia da onda incidente. No caso do espalhamento inelástico, temos o chamado Efeito Comptom.

Em 1914 Laue deu início ao uso de Raios X para estudar estruturas cristalinas, ele montou um experimento, incidindo Raio X sobre um cristal, sendo que atrás deste cristal havia uma chapa fotográfica. Com este experimento, Laue verificou pela primeira vez um padrão de difração semelhante ao da Figura A.3.

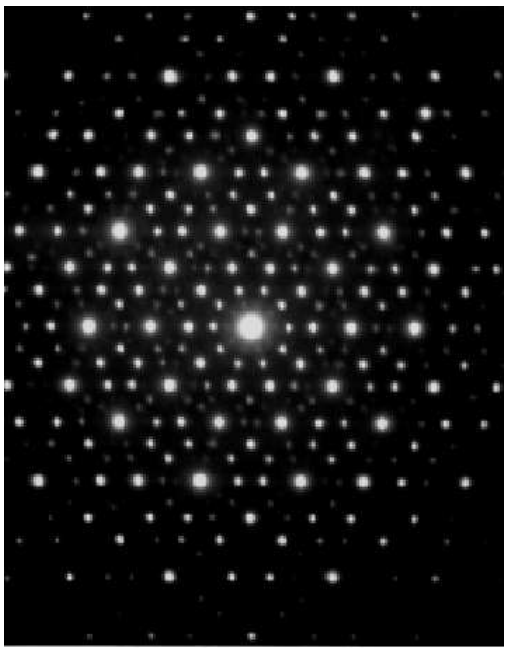


Figura A.3: Figura de difração observada por Laue quando incidiu um feixe de Raios X em um cristal.

Observada a difração dos Raios X em cristais, até então com natureza desconhecida, comprovou-se que esta radiação era uma onda. Desde então, os Raios X vêm sendo aplicados no estudo de estruturas cirstalinas.

A formação dos picos de difração observados por Laue, são explicados pela lei de Bragg aplicada a planos cristalinos. Na ilustração da Figura A.4 podemos observar a condição de difração, que nos diz que haverá um pico, ou interferência construtiva quando:

$$\lambda = 2\text{dsen}\theta \tag{A.1}$$

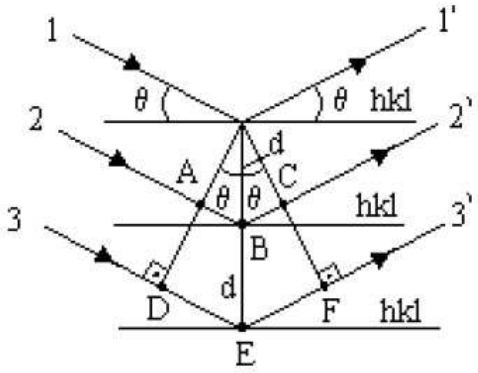


Figura A.4: Lei de Bragg aplicada a nivel planar

As amostras estudadas neste trabalho foram caracterizadas estruturalmente usando um difratômetro de Raios X da *Rigaku* com alvo de *Cobre* com radiação característica K_α. A Figura A.5 é uma imagem do difratômetro que fica localizado no Departamento de Física (DFI) da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

Figura A.5: Difratômetro da Rigaku, pertencente ao DFI da UFS

Basicamente um difratômetro é contituído por um tubo de Raios X (em detalhe na Figura A.6), plaquetas colimadoras, porta amostras (que pode ser fixo ou rotacional),

braço robótico controlado por computador e detector. As plaquetas colimadoras são usadas para colimar e restringir a área de incidência do feixe sobre a amostra. Os braços robóticos são utilizados para posicionar o feixe e o detector em uma dada orientação θ de estudo. A formação do difratograma é dada pela medida da intensidade de radiação que chega ao detetor em determinadas posições θ.

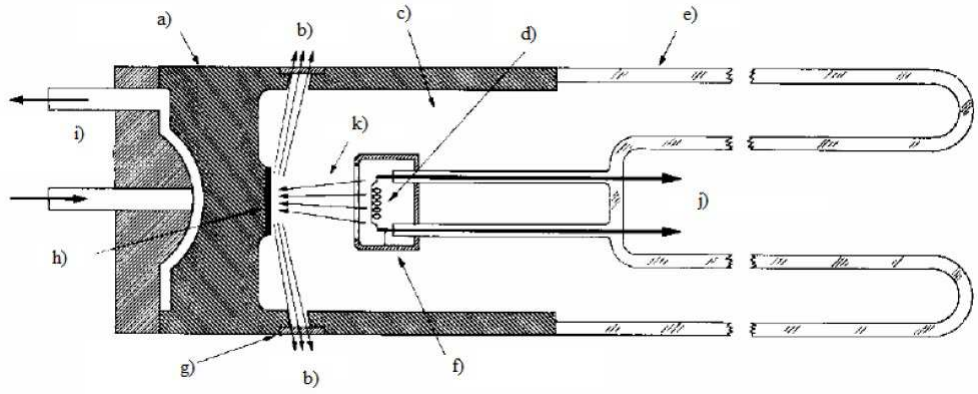


Figura A.6: Esquema dos componentes de um tubo de Raios X convencionalmente usado em difratômetros. a)Anodo. b)Saída de Raios-X c)Vácuo. d)Filamento de Tungstênio. e)Vidro. f)Recipiente metálico de focalização. g)Janela de Berílio. h)Alvo metálico. i) Refrigerador. j)Fonte de energia do filamento. k)Elétrons acelerados

Os padrões que analisamos neste trabalho foram tomados em temperatura ambiente, com equipamento de geometria Bragg Bretano e porta amostras giratório, o que mellhora a uniformidade de incidência do feixe sobre a amostra e aleatoridade dos cristalitos do pó. O intervalo de medida usado foi de $\theta = 20^o$ até $\theta = 80^o$. O tubo operava, com diferença de potencial catodo-anodo de $40kV$ e corrente no filamento de $40mA$.

A.2 Magnetometria

As medidas de magnetização apresentadas nesta dissertação foram obtidas usando um magnetômetro comercial, *Magnetic Property Measurement System* $MPMS - XL$ da *Quantum Design* pertencente ao Departamento de Física (DFI) da Universidade Federal de Sergipe (UFS). O MPMS é um sistema de alta tecnologia, formado por um conjunto de controladores de sistemas acoplados, amplificadores, detectores e sistemas mecânicos.

Figura A.7: Magnetômetro localizado no DFI da UFS, usado para as medidas que compõem este trabalho.

O MPMS é projetado para o estudo de propriedades magnéticas de amostras com momento magnético pequeno ($10^{-}6emu$). Operacional em um intervalo de temperatura de $1,8K$ até $400K$, podendo chegar até $800K$ quando equipado com um forno especial. O campo magnético usado neste magnetômetro pode variar de -7 Tesla até 7 Tesla.

O sistema operacional do MPMS consiste basicamente dos seguintes componentes:

1. Sistema de controle de temperatura: Controle de precisão da temperatura de amostra no intervalo de $1,8K$ até $400K$. Podendo ser equipado com um forno que possibilita alcançar até $800K$. Isto requer controle do fluxo de calor no espaço da amostra e do gás necessário para prover potência de resfriamento.

2. Sistema de controle magnético: A corrente de uma fonte de potência bipolar proporciona campos magnéticos de 0 até ± 7 Teslas.

3. Sistema amplificador superconductor SQUID: O detector SQUID RF é o dispositivo principal do sistema de detecção e que compõe o equipamento usado para as medidas aqui apresentadas.

4. Sistema de manipulação de amostra: Esta facilidade permite variar a amostra através das bobinas de detecção.

5. Sistema operacional de computador: Todas as características operacionais do MPMS são automatizadas e controladas por um computador com o sistema operacional Windows XP Professional.

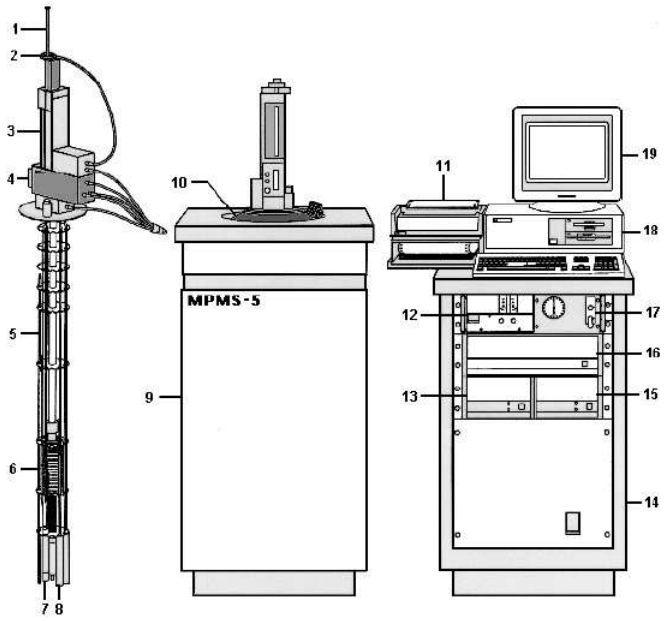


Figura A.8: Esquema do magnetômetro SQUID típico, contendo os seu principais componentes: 1) Suporte de amostra; 2) Mecanismo para girar a amostra; 3) Mecanismo para o transporte da amostra; 4) Visor; 5) Sensor de nível de Hélio; 6) Magneto supercondutor; 7)Impedância de fluxo (para controle de temperatura);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

Uma das principais caracteristícas deste magnetômetro é a alta sensibilidade, fazendo com que este aparato seja um dos mais comercializados na sua categoria. A alta sensibilidade do equipamento é devido ao sistema de detecção com *(Superconductor Quantum Interference Device)* SQUID. Tal dispositivo funciona com o uso de dois supercondutores fracamente acoplados e separados por uma pequena camada de isolante. Esta configuração é denominada de junção de Josephson.

O princípio de operação do SQUID baseia-se no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. Experimentalmente, o efeito Josephson se caracteriza por uma corrente crítica, abaixo da qual uma barreira de potencial ou junção é supercondutora. No estado supercondutor, o circuito apresenta resistência

e tensão nula, mesmo quando polarizado por uma corrente elétrica. Para um valor de corrente superior à corrente crítica, a junção transita para o estado normal, e passamos a detectar um nível de tensão não nulo.

É demonstrado que no SQUID, a corrente crítica é função do fluxo magnético aplicado, apresentando uma periodicidade equivalente ao quantum de fluxo $^{h}/_{2e}$, onde h é a constante de Plank e e é a carga do elétron. A medida da variação da corrente crítica permite determinar a variação do fluxo no dispositivo com alta resolução. Basicamente, um SQUID consiste em um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções Josephson. A primeira configuração é denominada SQUID RF, na segunda SQUID DC. A primeira configuração corresponde ao MPMS utilizado para as medidas deste trabalho.

A medida é realizada movendo a amostra através das bobinas de detecção supercondutoras que são localizadas fora da câmara da amostra e no centro do imã. Quando a amostra move-se através das bobinas, o momento magnético da amostra induz uma corrente elétrica nas mesmas. Devido ao fato de que as bobinas de detecção, os fios que conectores, e a entrada do SQUID formarem um ciclo supercondutor fechado, qualquer mudança de fluxo magnético nas bobinas produz uma mudança na corrente persistente do circuito detector que é proporcional a mudança em fluxo magnético. As variações de corrente nas bobinas produzem variações correspondentes na voltagem de saída do SQUID que são proporcionais ao momento magnético da amostra.

Os tipos de medidas que podem ser executados neste magnetômetro podem ser classificadas primeiramente com relação à dependência que pode ser com a temperatura (M *vs.* T) ou com campo magnético (M *vs.* H).

É possível executar medidas visando observar o comportamento magnético da amostra em função do campo magnético (M *vs.* H). Neste procedimento, a magnetização é medida com uma temperatura fixa, enquanto o campo magnético é varrido, partindo de 0 e indo até um máximo (7 Tesla, neste caso), retornando ao campo magnético nulo, invertendo até um mínimo (-7 Tesla, neste caso) e retornando, passando pelo campo nulo novamente, indo até atingir o máximo. A variação do campo com temperatura fixa é o método de obtenção de curvas de histerese (se houver) em materiais magnéticos.

As medidas em função da temperatura são obtidas ao medir a magnetização com um campo magnético fixo e varrendo a temperatura. Essas medidas podem ser classificadas de acordo com o tipo de resfriamente aplicado na amostra, uma vez que podemos obter comportamentos diferentes. As variâncias são:

- ZFC *(Zero Field Cooling)*: Consiste em resfriar o material sem campo magnético aplicado, de temperatura ambiente até a temperatura de início da medida. Após alcançar a temperatura mínima desejada, é aplicado um campo magnético e a medida de magnetização é tomada com o aquecimento da amostra.

- FCC *(Field Cooled Cooling)*: Consiste em resfriar a amostra com um campo magnético aplicado, desde temperatura ambiente até a mínima temperatura desejada, obtendo a medida de magnetização no resfriamento da amostra.

- FCW *(Field Cooled Warming)*: Consiste em resfriar a amostra com campo magnético aplicado até atingir uma temperatura mínima desejada, de início da medida, tomando os dados de magnetização enquanto a amostra é aquecida.

O MPMS ainda é equipado com dois sistemas de opção de medida, o RSO *(Reciprocating Sample Option)*, e o DC. O sistema RSO utiliza um motor para movimentar a amostra, e um processador de sinal digital, DSP, que permite uma coleta de dados muito mais rápida que o método DC. Na medida RSO, a amostra oscila (com uma frequência fixada pelo usuário) por uma região da bobina detectora.

APÊNDICE B – Publicações

Produção bibliográfica resultante das atividades desenvolvidas no período do mestrado.

Cláudia A. da Silva, Raul S. Silva, E. J. R. Plaza and N. O. Moreno.Magnetic state and magnetocaloric effect of $SmMnO_3$. Submetido à revista Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. 2011.

SILVA, Cláudia A. ; Raul S. Silva ; E.J.R.Plaza ; N.O.Moreno . Magnetic Measurements and Magnetocaloric Effect of SmMnO3. In: 20th Latin American Symposium on Solid State Physics, 2011, Maraogi-AL. XX SLAFES, 2011.

SILVA, Cláudia A. ; Raul S. Silva ; N.O.Moreno . Medidas Magnéticas e Efeito Magnetocalórico da Perovskita Dupla Sm2MnFeO6. In: Workshop sobre Luz Síncroton e I Escola de Inverno do Programa de Pós Graduação em Física da UFS, 2011, Aracaju. Workshop sobre Luz Síncroton e I Escola de Inverno do Programa de Pós Graduação em Física da UFS, 2011

SILVA, Cláudia A. ; Raul S. Silva ; N.O.Moreno . Efeito de Aging no SmMnO3. In: VIII Escola Brasileira de Magnetismo, 2011, Ouro Preto. VIII Escola Brasileira de Magnetismo, 2011.

SILVA, Cláudia A. ; N.O.Moreno . MEDIDAS MAGNÉTICAS E EFEITO MAGNETOCALÓRICO NO COMPOSTO SmMnO3. In: III Encontro de Físicos de Itabaiana, 2011, Itabaiana. III Encontro de Físicos de Itabaiana, 2011.

SILVA, Cláudia A. ; Raul S. Silva ; N.O.Moreno . Efeito Magnetocalórico em Manganita de Samário. In: 16º Encontro Sergipano de Física, 2011, Aracaju. 16º Encontro Sergipano de Física, 2011.

Raul S. Silva ; SILVA, Cláudia A. ; N.O.Moreno . MEDIDAS DA MAGNETIZAÇÃO E DA CONSTANTE DIELÉTRICA NO SmMnO3. In: 16º Encontro Sergipano de Física, 2011, Aracaju. 16º Encontro Sergipano de Física, 2011.

SILVA, Cláudia A. ; N.O.Moreno . Estudo das Propriedades Magnéticas de Per-

ovskitas de SmMnO3. In: 6º Encontro da pós graduação da UFS, 2010, Aracaju-SE. 6ºEncontro de pós graduação da UFS, 2010.

SILVA, Cláudia A. ; N.O.Moreno . Medidas Magnéticas do Composto SmMnO3. In: XXVIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2010, Terezina-PI. XXVIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2010

SILVA, Cláudia A. ; N.O.Moreno . ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE PEROVSKITAS DE SmMnO3. In: 6º Encontro de Pós Graduação da UFS, 2010, Aracaju. 6º Encontro de Pós Graduação da UFS, 2010.