

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

Núcleo de Pós-graduação em Física

Síntese e Caracterização Estrutural e Magnética dos sistemas LaMTO_3 (MT = Cr, Fe e Mn)

Fernanda Antunes Fabian

São Cristóvão

2012

Fernanda Antunes Fabian

Síntese e Caracterização Estrutural e Magnética dos sistemas LaMTO_3 (MT = Cr, Fe e Mn)

Dissertação de mestrado apresentada ao Núcleo
de Pós – Graduação em Física da Universidade
Federal de Sergipe como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Física

Orientador: Dr. Cristiano Teles de Meneses

São Cristóvão

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Núcleo de Pós-Graduação em Física

***Síntese e caracterização estrutural e magnética dos
sistemas LaMTO_3 ($\text{MT}=\text{Cr}$, Fe e Mn)***

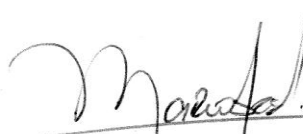
por

Fernanda Antunes Fabian

Dissertação de mestrado **APROVADA** em sessão pública no dia dez de julho do ano dois mil e doze perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:


Prof. Dr. Cristiano Teles de Menezes
(DFI-UFS)


Prof. Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque
(DFI-UFS)


Prof. Dr. José Marcos Sasaki
(DF-UFC)

Dedico este trabalho:
Aos meus pais Vicente e Marilene,
Aos meus irmãos Flávia e Gabriel
e a minha sobrinha Ana Clara.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Cristiano Teles de Meneses pela orientação e discussões no decorrer deste trabalho, e pela preocupação com a minha formação.

Agradeço ao técnico Adelino Coelho pelas medidas de magnetização, realizadas no Laboratório de Materiais de Baixas Temperaturas da Unicamp-SP.

Ao Laboratório de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) pelas imagens de microscopia.

Ao Rodrigo Lima pelas imagens de microscopia e discussões do trabalho.

Agradeço aos professores da escola, graduação e pós-graduação pelo conhecimento transmitido.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Aos colegas de mestrado pelas risadas, pelo carinho e apoio recebidos nos momentos difíceis e alegres. Em especial a Karoline, Bruno, Adriano, Claudiane, Augusto, Yuri, Manassés e Marcão.

Aos amigos de pesquisa em Materiais (GPMat), em especial a Ivani, Pablo e Thiago.

Aos amigos de infância e as amigas Ana Itamara e Claudia (xica), pela amizade sincera.

Aos professores Judes e Luciene pelo incentivo à pesquisa.

Agradeço ao Diego pelo amor, carinho e principalmente paciência recebidos.

Aos meus pais Vicente e Marilene, e aos meus irmãos Flavia e Gabriel, pelo amor e apoio incondicional.

Em fim, a todos que contribuíram para realização deste trabalho e torceram por mim, os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Neste trabalho foram obtidas nanopartículas de LaMTO_3 ($\text{MT}=\text{Cr}$, Fe e Mn) com tamanhos que variam de 20 a 100 nm usando o método químico de co-precipitação. Sistemas contendo diferentes concentrações de sacarose foram preparados com objetivo de estudar a influência do agente quelante no crescimento das nanopartículas. Todas as amostras foram analisadas utilizando técnicas de caracterização estrutural e magnética. O método de refinamento Rietveld confirmou a formação das fases principais em todos os sistemas preparados, com e sem adição de sacarose. Em todas as amostras preparadas é observada a dependência do tamanho com a temperatura de síntese. Os sistemas LaCrO_3 e LaFeO_3 apresentaram um decréscimo nos tamanhos das partículas nas amostras preparadas com a adição de sacarose. Entretanto, o conjunto de amostras do sistema de LaMnO_3 não foi verificado uma mudança considerável no tamanho das partículas com a adição da sacarose quando comparadas com as amostras obtidas sem adição da mesma. De uma maneira geral foi possível observar que a concentração de 0,02 mol/L de sacarose foi a condição de síntese que melhor apresentou controle dos tamanhos das nanopartículas. Os resultados das medidas de magnetização em função do campo magnético e da temperatura mostram que os sistemas estudados são antiferromagnéticos. Além disso, esses resultados mostram que os sistemas de LaMTO_3 ($\text{MT} = \text{Cr}$, Fe e Mn) apresentam uma forte dependência da temperatura de Néel (T_N) com o tamanho da partícula.

Palavras Chaves: Perovskitas, Nanopartículas, Co-precipitação, Difração de raios X, Propriedades magnéticas, Refinamento Rietveld.

ABSTRACT

In this work were obtained nanoparticles of LaMTO_3 (MT – Cr, Fe and Mn) with particles sizes between 20 to 100 nm using the co-precipitation method. Systems containing different concentrations of sucrose were prepared to study the influence of the chelating agent in the growth of nanoparticles. All samples were analyzed using structural and magnetic techniques of characterization. X-ray diffraction (XRD) results added to the Rietveld refinement analysis of the X-ray powder diffraction data confirmed the formation of the main phases in all the systems prepared, with and without addition of sucrose. All prepared systems we have observed the dependence of the size with the synthesis temperature. The system LaCrO_3 and LaFeO_3 showed a decrease in particle size to the samples prepared with addition of sucrose. However to the set of samples of the LaMnO_3 we have not observed significant changes in particle size by the addition of sucrose when compared to samples without the addition of the same. Overall it was observed that the concentration of 0,02mol/L sucrose was the best condition with control of the sizes of nanoparticles. The results of magnetization measurements as a function of magnetic field and temperature show that the systems studied are antiferromagnetic. Furthermore, these results show that systems of LaMTO_3 (Cr, Fe and Mn) exhibit a strong dependence of Néel temperature (T_N) with the particle size.

Keywords: Perovskite, Nanoparticles, Co-precipitation, X-ray diffraction, magnetic properties, Rietveld refinement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Representação da célula unitária de uma perovskita cúbica ideal (a) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 (b).....	16
Figura 2.2: Estrutura do cristal LaCrO_3 com estrutura ortorrômbica ($Pbnm$).....	19
Figura 2.3: Estrutura cristalina do sistema LaFeO_3 com estrutura ortorrômbica ($Pnma$).....	20
Figura 2.4: Estrutura cristalina do sistema LaMnO_3 (a) ortorrômbico ($Pnma$) e em (b) romboédrica ($R-3c$).....	21
Figura 2.5: Gráfico do inverso da susceptibilidade em função da temperatura de um material paramagnético (lei de Curie) e de um material ferromagnético acima de uma temperatura de ordem magnética (lei de Curie-Weiss).....	23
Figura 2.6: Gráfico do inverso da susceptibilidade para materiais ferromagnéticos.....	25
Figura 2.7: Gráfico do inverso da susceptibilidade para materiais antiferromagnéticos....	25
Figura 3.1: Fluxograma do método de preparação dos sistemas LaMTO_3 ($\text{MT} = \text{Cr, Fe e Mn}$).....	27
Figura 3.2: (a)Fluxograma do método de preparação com adição de sacarose (b) estrutura da sacarose.....	28
Figura 3.3: Representação de um: a) sólido cristalino com face centrada, b) da célula unitária representada por esferas rígidas, c) outra representação onde os círculos representam a posição dos átomos na célula unitária e d) os parâmetros de rede da célula.....	30
Figura 3.4: Índices de Miller para diferentes planos de um cristal.....	31
Figura 3.5: As linhas horizontais representam os planos cristalinos e as setas representam os raios x incidentes.....	31
Figura 3.6: Difrátômetro com geometria Bragg-Bretano.....	32
Figura 3.7: Ilustração das funções Gaussiana, lorentziana e pseudo-Voigt.....	35
Figura3.8: Largura a meia altura do pico de difração (FWHM).....	37

Figura 4.1: Padrão de DRX das amostras de LaCrO_3 obtidas sem adição da sacarose. O símbolo * indica a fase Cr_2O_3 presente na amostra e os índices {hkl} indicam a família de planos cristalinos responsáveis por cada reflexão da amostra de acordo com ICSD 050755.....	42
Figura 4.2: Padrão de DRX das amostras de LaCrO_3 obtidas com a adição de 0,02mol/L da sacarose. O símbolo * indica as fases de presentes e os índices {hkl} indicam a família de planos cristalinos responsáveis por cada reflexão da amostra de acordo com ICSD 050755.....	43
Figura 4.3: Padrão de DRX das amostras LaCrO_3 obtidas com a adição de 0,04mol/L de sacarose. O símbolo * indica a fase do La_2O_3 presente na amostra e os índices {hkl} indicam a família de planos cristalinos responsáveis por cada reflexão da amostra ortorrômbica de acordo com ICSD 050755.....	45
Figura 4.4: Parâmetros de rede a, b, c e volume (Vol) da célula unitária normalizados a partir dos valores da amostra obtida em 700°C para o sistema de LaCrO_3 . (b) com adição de 0,02 mol/L de sacarose (c) com adição de 0,04 mol/L de sacarose.....	46
Figura 4.5: Curvas ZFC-FC para o sistema LaCrO_3 , sem sacarose e com adição de 0,02mol/L de sacarose, calcinadas a 700°C por 12 horas.....	49
Figura 4.6: Curvas de magnetização em função do campo a 2 e 300K, do sistema LaCrO_3 sintetizada a 700°C sem adição de sacarose e com adição de 0,02mol/L de sacarose.....	51
Figura 4.7: Padrão de DRX do sistema LaFeO_3 sem sacarose. O símbolo * indica a fase espúria presente na amostra e os índices {hkl} indicam a família de planos cristalinos responsáveis por cada reflexão da amostra ortorrômbica de acordo com ICSD 084941	52
Figura 4.8: Padrão de DRX do sistema LaFeO_3 com 0,02mol/l de sacarose. O símbolo * indica a fase espúria presente na amostra e os índices {hkl} indicam a família de planos cristalinos respondaveis por cada reflexão da amostra ortorrômbica de acordo com ICSD 084941.....	54
Figura 4.9: Padrão de DRX do sistema LaFeO_3 com 0,04mol/l de sacarose. O símbolo asterisco indica a fase espúria presente na amostra e os índices {hkl} indicam a família de planos cristalinos respondaveis por cada reflexão da amostra ortorrômbica de acordo com ICSD 084941	55

Figura 4.10: Parâmetros de rede a, b, c e volume (Vol) da célula unitária normalizados em 600°C para o sistema de LaFeO ₃ (a) sem adição (b) com 0,02 mol/L e (c) com 0,04 mol/L de sacarose.	56
Figura 4.11: Microscopia eletrônica de varredura da amostra de LaFeO ₃ calcinada a 700°C (a) sem adição (b) com 0,02mol/L e (c) com 0,04mol/L de sacarose.	59
Figura 4.12: Curvas ZFC-FC Do sistema LaFeO ₃ sem sacarose com temperaturas de síntese variando de 600-900°C.	60
Figura 4.13: Padrão de DRX do sistema LaMnO ₃ calcinada em atmosfera oxidante.....	61
Figura 4.14: Microscopia eletrônica de varredura da amostra de LaMnO ₃ calcinada em atmosfera oxidante, a 700, 900 e 1100°C.	62
Figura 4.15: Curvas ZFC-FC Do sistema LaMnO ₃ calcinada em ar, com temperaturas de síntese 700, 900 e 1100°C. O gráfico inserido é a derivada da magnetização DM/DT.....	63
Figura 4.16: Curvas de magnetização em função do campo a 2K, para o sistema LaMnO ₃ calcinada em ar com temperaturas de síntese 700, 900 e 1100°C.	64
Figura 4.17: Padrão de DRX do sistema LaMnO ₃ sem sacarose. Os índices {hkl} indicam a família de planos cristalinos responsáveis por cada reflexão da amostra ortorrômbica de acordo com ICSD 082320.....	65
Figura 4.18: Padrão de DRX do sistema LaMnO ₃ com 0,02mol/L de sacarose. Os índices {hkl} indicam a família de planos cristalinos responsáveis por cada reflexão da amostra ortorrômbica de acordo com ICSD 082320.....	66
Figura 4.19: Padrão de DRX do sistema LaMnO ₃ com adição de 0,04 mol/L de sacarose. Os símbolo * indica as fases espúrias e os índices {hkl} indicam a família de planos cristalinos responsáveis por cada reflexão da amostra ortorrômbica de acordo com ICSD 082320.....	67
Figura 4.20: Parâmetros de rede a, b, c e volume (Vol) da célula unitária normalizados em 600°C para o sistema de LaMnO ₃ (a) sem adição, (b) com 0,02 e (c) 0,04mol/L de sacarose.	68

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO	13
CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Perovskitas	15
2.2 Estruturas Perovskitas	16
2.3 Óxidos Perovskitas LaMTO_3 (MT = Cr, Fe e Mn)	18
2.3.1 LaCrO_3	18
2.3.2 LaFeO_3	19
2.3.3 LaMnO_3	20
2.4 Sistemas Nanoestruturados	21
2.5 Propriedades Magnéticas dos materiais	22
2.5.1 Paramagnetismo	23
2.5.2 Ferromagnetismo	24
2.5.3 Antiferromagnetismo	25
CAPÍTULO 3 – SÍNTESE E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	26
3.1 Preparação das amostras	26
3.1.1 Sacarose	27
3.2 Difração de raios X	29
3.2.1 Refinamento Rietveld	33
3.2.2 Cálculo do Tamanho médio das partículas	37
3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	38
3.4 Magnetização	39
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 LaCrO_3	41
4.2 LaFeO_3	51

4.3 LaMnO_3	59
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	69
REFERÊNCIAS	72
APÊNDICE I	77

CAPÍTULO 1

Introdução

Nos últimos anos, tem se observado um crescente interesse pelo estudo de diversos materiais da família das perovskitas do tipo ABO_3 , com o objetivo de entender suas propriedades estruturais, mecânicas, elétricas e magnéticas [1]. Esse interesse é devido essas estruturas apresentarem uma diversidade de propriedades de grande interesse tecnológico: como magnetorresistência gigante colossal, nas manganitas [2], a supercondutividade com alto T_c [3] e ressonadores dielétricos [4]. Os sistemas perovskita propostos neste trabalho são fortes candidatos a serem utilizados no desenvolvimento de dispositivos de gravação magnética, como sensores e eletrodos condutores, dependendo apenas do metal de transição (MT) inserido na estrutura $LaMTO_3$ (MT = Mn, Fe e Cr) [5]. É bem conhecido que essas propriedades apresentadas podem ser influenciadas pelo tamanho e morfologia das partículas. E como esses materiais têm sido pouco estudados na forma nanométrica tivemos o interesse em estudá-los.

Atualmente, existe um grande interesse nos materiais nanoestruturados tanto para o entendimento das suas propriedades físicas quanto às grandes perspectivas que existe na miniaturização e eficiência dos materiais em futuras aplicações tecnológicas. Do ponto de vista da física básica, o interesse está relacionado com as mudanças significativas de suas propriedades físicas quando comparadas com as propriedades do mesmo material na forma massiva (*bulk*). Por outro lado, o interesse em nanomateriais tem sido crescente devido ao grande número de aplicações que estes materiais podem oferecer. No entanto, para tais aplicações é preciso um bom controle de tamanho, morfologia, distribuição de tamanho das partículas. Neste sentido, vários métodos de síntese têm sido estudados com o objetivo de

controlar essas características. Dentre os métodos mais utilizados na obtenção desses materiais, destacam-se os métodos químicos: hidrotérmico [5], co-precipitação [6], além de outros [7]. Os dois primeiros métodos têm se mostrado bastante promissores para obter materiais policristalinos de óxidos binários ou ternários na escala nanométrica ou na forma massiva, e por isso ganharam interesse devido à facilidade e o baixo custo do processo quando comparados com outros métodos de obtenção de nanomateriais [8, 9, 10].

Do ponto de vista dos materiais magnéticos nanoestruturados, se torna importante entender a relação intrínseca entre as propriedades magnéticas e estruturais. Além da grande possibilidade de otimização da estrutura e processos magnéticos utilizados em diversos dispositivos tecnológicos e a perspectiva de produzir novos materiais com características particulares relacionadas com requerimentos tecnológicos específicos para aplicação. Esses são alguns dos fatores que constituem a maior motivação para o estudo das propriedades desta família de compostos de trabalho.

Assim, este trabalho é composto de quatro capítulos que mostram os detalhes do trabalho realizado. O primeiro capítulo descreve uma revisão dos óxidos perovskitas e suas propriedades físicas. No segundo capítulo descrevemos os procedimentos experimentais para a preparação das amostras e para realização das medidas de caracterização estruturais e magnéticas. Em seguida, no capítulo três, mostramos os resultados experimentais obtidos juntamente com a discussão e análise destes dados. Finalmente, no capítulo quatro, apresentamos as conclusões com algumas perspectivas para continuidade do trabalho.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão mostradas as principais características da estrutura cristalina das Perovskitas. Será feita uma breve abordagem dos materiais e suas propriedades estruturais que serão estudadas neste trabalho.

2.1 Perovskitas

Matérias multiferróicos tem gerado grande interesse devido o crescente desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos [11]. Esses materiais podem apresentar simultaneamente ordenamento ferroelétrico e ferromagnético na mesma fase. As perovskitas do tipo ABO_3 são uma importante classe de materiais multiferróicos, que apresentam propriedades físicas de grande interesse como: ferromagnetismo, supercondutividade, transição metal-isolante, magnetoresistência gigante. Essas propriedades são de grande importância para aplicações tecnológicas [5].

De um modo geral, as perovskitas podem ser formadas por metais e não-metais, com estequiometria ABX_3 . O átomo A é maior que B, e pode ser representado por íons positivos metálicos como: bário, potássio e elementos terras-raras. Já o átomo B pode ser representado por quase metade dos elementos da tabela periódica, incluindo os metais de transição [12]. O átomo X pode ser constituído por elementos como o bromo, cloro, flúor ou oxigênio. Quando o último elemento é o oxigênio, estes materiais são conhecidos como

óxidos perovskitas (ABO_3). Neste trabalho foram escolhidos particularmente os sistemas $LaMTO_3$ ($MT = Cr, Fe$ e Mn). Isto porque, esses três sistemas apresentam propriedades magnéticas e elétricas de grande interesse tecnológico.

O processo de produção das perovskitas é um fator importante, que pode influenciar na estabilidade, estrutura e propriedades elétricas e magnéticas desses materiais. Desta forma, muitos métodos têm sido usados na preparação de perovskitas, os que mais se destacam são: reação do estado sólido [13], co-precipitação [6], reação de combustão [5], sol-gel [14], síntese hidrotérmica [5], entre outros

2.2 Estruturas Perovskita

Uma perovskita ideal (ABO_3) apresenta arranjo simples de íons com simetria cúbica, como mostra a Figura 2.1. O átomo B na estrutura cristalina dessas perovskitas localiza-se no centro do octaedro de oxigênios e os átomos A nos vértices de cada célula unitária. Os átomos de O localizam-se no centro de cada face da célula (ver figura 2.1-a). De outra perspectiva, os átomos A estão no interior de um dodecaedro de oxigênios ao seu redor e os B dentro de um octaedro regular constituído de seis oxigênios como mostra a Figura 2.1-b.

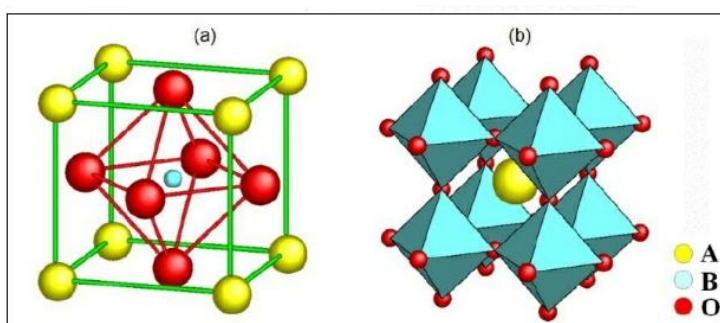


Figura 2.1: Representação da célula unitária de uma perovskita cúbica ideal (a) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 (b). [15]

A maior parte das perovskitas ABO_3 não apresenta simetria ideal cúbica em temperatura ambiente devido a distorções ou deslocamento dos átomos, que geram mudança de simetria na estrutura ideal. Essas distorções que normalmente acontecem

podem ser associadas a distorções dos octaedros ou por causa da desigualdade nos tamanhos relativos dos raios iônicos dos elementos que a constitui. Essas distorções geralmente conduzem materiais com simetria cúbica para sistemas com simetria ortorrômbica ou romboédrica.

Nas estruturas perovskitas do tipo ABO_3 distorcidas, utiliza-se certa tolerância de ocupação do átomo A na célula unitária. Essa propriedade Goldschmidt definiu um fator de tolerância t [16]:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.1)$$

onde r_A , r_B e r_O são os respectivos raios iônicos empíricos dos elementos A, B e O. A estrutura cúbica tem um fator de tolerância 1. O fator de tolerância indica quanto uma estrutura desvia-se da estrutura cubica ideal. O intervalo onde a estrutura perovskita ocorre é de $0,89 < t < 1,02$ [12]. Se t se aproxima de um, pode ocorrer à formação de uma estrutura com uma leve distorção para a estrutura romboédrica devido a uma rotação do octaedro BO_6 . Quando os valores se afastam de 1 pode surgir uma estrutura ortorrômbica.

No caso das distorções dos octaedros, elas ocorrem devido ao efeito Jahn-Teller. Nos sistemas que possuem íons de manganês podem apresentar este efeito. O efeito do campo cristalino aumenta a degenerescência parcialmente, restando níveis t_{2g} triplamente e e_g duplamente degenerados. Sempre que os orbitais d_{x^2} e $d_{x^2-y^2}$ estiverem ocupados de modo desigual, ocorre um aumento na degenerescência dos níveis e_g gerando uma distorção do octaedro conhecida como distorção de Jahn-Teller [17]. Esse efeito estabelece que se a configuração eletrônica fundamental de um complexo não linear que possui orbital degenerado será instável, o complexo se distorcerá para remover a degenerescência e atingir menor energia da molécula [18].

Além do tamanho dos raios iônicos, a temperatura também pode gerar distorções e levar a transições estruturais [19]. Com o aumento da temperatura, a estrutura perovskita apresenta maior simetria, e ao atingir certa temperatura crítica (Temperatura de Curie) a estrutura ideal cubica é obtida. Um exemplo disso é a perovskita niobato de sódio ($NaNbO_3$), que possui varias transições estruturais. No trabalho de Megaw, esse material é estudado e essas transições foram explicadas através de dois efeitos gerados através das mudanças da temperatura [20]. O primeiro é o chamado “*off-centring*” ou deslocamento,

que é devido o deslocamento do Nb do centro do octaedro de oxigênios. O segundo “*tilting*” ou inclinação, que ocorre quando os átomos dos octaedros formam estruturas rígidas e são pequenos o bastante para ocorrer uma inclinação. É devido a essas deformações que encontramos as diversas propriedades elétricas e magnéticas de grande interesse tecnológico.

2.3 Óxidos Perovskitas: LaMTO_3 (MT = Cr, Fe e Mn)

Neste trabalho foram escolhidas três estruturas perovskitas formadas pelo elemento La da família dos lantanídeos e pelos metais de transição cromo, ferro e manganês. Esses sistemas foram escolhidos por apresentarem propriedades estruturais e magnéticas interessantes. Duas importantes propriedades descobertas nesses materiais foram a supercondutividade com alta T_C e magnetoresistência gigante à temperatura ambiente [12].

2.3.1 LaCrO_3

O sistema LaCrO_3 entre outros compostos da família ABO_3 , é um dos principais materiais que estão sendo estudados para operarem nas chamadas células de combustíveis de óxido sólido (SOFC) [21]. O SOFC é um dispositivo que tem sido muito estudado por ser um ótimo conversor de energia e não ser poluente.

A cromita de lantânio (LaCrO_3) é uma perovskita que tem estrutura ortorrômbica do tipo GdFeO_3 a temperatura ambiente com grupo espacial $Pbnm$ [22]. A cromita de lantânio apresenta a mesma estrutura magnética do sistema CaMnO_3 , devido os íons Cr^{3+} ter o mesmo número de elétrons 3d que os íons Mn^{4+} .

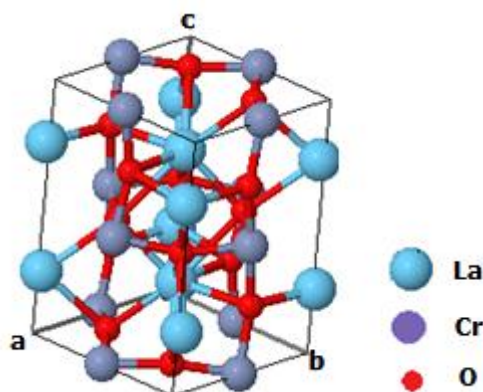


Figura 2.2: Estrutura cristalina do sistema LaCrO_3 com estrutura ortorrômbica ($Pbnm$) [23].

O sistema LaCrO_3 possui uma transição estrutural próximo de 540K, da fase ortorrômbica para fase romboédrica, e revela uma transição antiferromagnético a 282K [24]. A cromita de lantânio é isolante a temperatura ambiente, mas com dopagem com íons de Mg, Ca ou Sr, esse material comporta-se como condutor [2].

2.3.2 LaFeO_3

Outra perovskita que tem recebido grande atenção é o sistema LaFeO_3 , devido às suas aplicações em células de combustível, catalisadores, membranas e sensores de gás [25]. Este composto entre outros apresentam altos níveis de condutividade iônica e eletrônica [25]. Ele também apresenta estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente com ordenamento antiferromagnético abaixo de 740 K [12]. A estrutura antiferromagnética tipo G, característico do CaMnO_3 , é encontrado neste sistema. Ou seja, o ordenamento ocorre devido ao acoplamento antiferromagnético dos íons Fe^{3+} com os seis oxigênios mais próximos [26]. A dopagem desse sistema com íons de Sr mantém seu comportamento isolante mesmo com quantidades grandes de dopagem (maior que 40%).

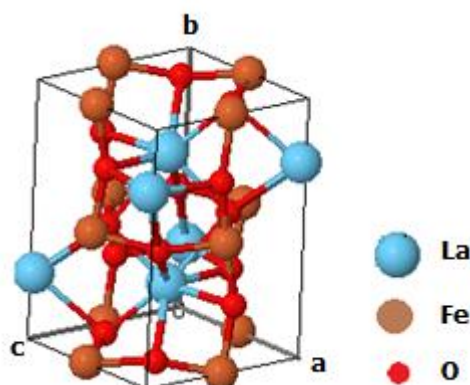


Figura 2.3: Estrutura cristalina do sistema LaFeO_3 ortorrômbico ($Pnma$) [23].

2.3.3 LaMnO_3

Os óxidos perovskitas que contêm manganês em sua estrutura tem se tornado uma linha de pesquisa muito importante, por apresentar propriedades magnéticas interessantes como magnetoresistência gigante (MG) [27]. Assim, esses materiais são ótimos candidatos para produção de dispositivos eletrônicos. Compostos que apresentam MG são utilizados em diferentes linhas de aplicações, desde sensores a armazenamento de dados. [5].

A perovskita formada por cátions trivalentes de manganês e lantânio geram sistemas LaMnO_3 puro. Esse sistema é o único da série LaMTO_3 que apresenta um considerável excesso de oxigênio [17]. Essa não estequiometria afeta as propriedades magnéticas do material consideravelmente, quando comparamos com o material puro. O sistema LaMnO_3 puro é antiferromagnético abaixo de $T_N = 140$ K, apresentando comportamento semicondutor nas regiões de alta e baixa temperatura [12]. Estudos feitos [28] através de difração de nêutrons mostram que o sistema LaMnO_3 é isoestrutural ao GdFeO_3 .

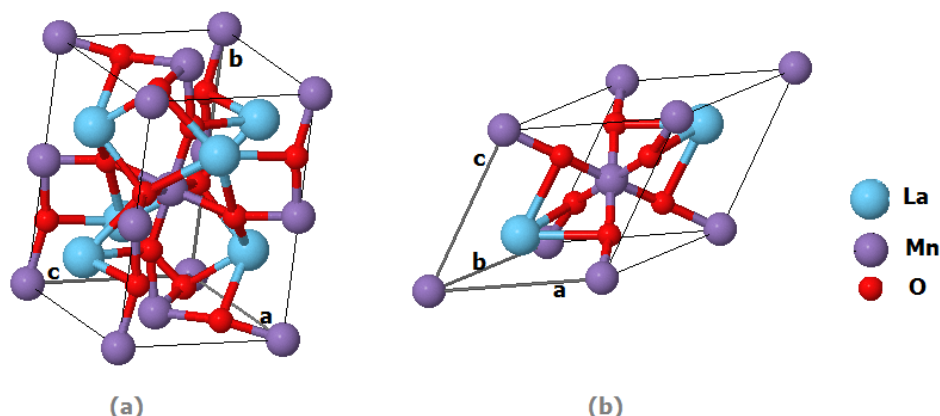


Figura 2.4: Estrutura do cristal LaMnO₃ de simetria (a) ortorrômbica (*Pnma*) e em (b) romboédrica (*R-3c*) [23].

O sistema LaMnO₃ apresenta geralmente dois tipos de estrutura: ortorrômbica ou romboédrica. O tipo de estrutura cristalina obtida está intimamente relacionada às condições de preparação da amostra [12], do estado de oxidação do manganês, do método de síntese e atmosfera utilizada (ar, argônio, etc). A estabilidade no ordenamento orbital dos sistemas LaMnO₃ pode estar relacionado a uma contribuição do efeito Jahn-Teller na quebra da degenerescência da configuração eletrônica do Mn³⁺[29], e essa pode gerar efeitos particulares.

2.4 Sistemas Nanoestruturados

Partículas com diâmetro na faixa de 1-100 nm frequentemente são considerados nanopartículas ou nanomateriais. Os nanomateriais diferem dos materiais massivos (*bulk*) devido o tamanho das unidades estruturais que os compõem [30]. A diferença mais importante desses materiais existe quando as propriedades físicas e químicas de um sistema nanoestruturado diferem substancialmente comparadas com o mesmo material na forma massiva. O limite entre as nanopartículas e os materiais massivos é o percentual de átomos da superfície. Um tamanho na faixa de 1-100 nm impõe um número de átomos por partículas variando de 10 milhões ou mais. Por exemplo, em uma esfera fechada o percentual de átomos na superfície é cerca de 80% para uma partícula com poucos átomos,

e para uma partícula com um numero muito maior de átomos é cerca de 20%. Devido à grande área de superfície, propriedades *bulk* são governadas por propriedades de superfície [31]. Deste modo, as nanopartículas são caracterizadas pelo fato da razão entre o número de átomos na superfície e o número de átomos no volume ser grande [30].

Os sistemas perovskitas têm sido pouco estudados na forma nanoestruturada. Os materiais com dimensões de ordem nanométricas tem sido um assunto de grande interesse. Esses materiais são formados por partículas cristalinas constituídas por um único domínio magnético. Isso acontece porque a energia necessária para dividir a nanopartícula em domínios magnéticos é muito maior que a energia necessária para permanecer em um único domínio magnético [32]. Sistemas nanométricos geralmente apresentam um comportamento magnético conhecido como superparamagnetismo. Por isso, se torna interessante obter esses sistemas e analisar o comportamento magnético em diferentes faixas de tamanhos.

Para obtenção de sistemas nanoestruturados geralmente são utilizados os métodos: sol-gel [14], co-precipitação [6], decomposição térmica [5], hidrotérmicos [31] dentre outros métodos químicos. Devido o baixo custo, estes métodos têm sido muito importantes na obtenção de sistemas policristalinos de óxidos binários e ternários, em escala manométrica e massiva. O método utilizado para produção é importante para se obter nanopartículas com tamanho e morfologia bem definidos.

2.5 Propriedades Magnéticas dos materiais

A origem das propriedades magnéticas dos materiais está relacionada aos momentos magnéticos eletrônicos dos átomos que possuem camadas semipreenchidas (camada $3d$ no grupo dos metais de transição e $4f$ nos terras raras) e de elétrons desemparelhados na banda de condução (metais) [33]. O momento magnético do átomo é um vetor soma de todos os momentos eletrônicos [32]. Os momentos magnéticos estão associados ao movimento dos elétrons no átomo. Sendo assim, as propriedades magnéticas dos materiais estão diretamente relacionadas à maneira de como esses momentos magnéticos dos elétrons se comportam dentro do material.

Quando uma amostra é submetida a um campo magnético externo (H) surge um momento magnético (M), que é a medida do momento magnético total dividido pelo volume da amostra. A medida da resposta magnética de um material que está submetido a um campo magnético (H) é dada por sua suscetibilidade magnética ($\chi = M/H$). Podemos classificar os tipos de comportamento magnético em termo da susceptibilidade magnética. Abaixo serão abordados alguns tipos de comportamentos magnéticos dos materiais.

2.5.1 Paramagnetismo

Os materiais considerados paramagnéticos apresentam uma suscetibilidade positiva, ou seja, quando submetidos a um campo magnético seus momentos se alinham com o campo. Esses materiais apresentam magnetização apenas na presença de um campo magnético aplicado e o inverso da suscetibilidade varia linearmente com a temperatura. Outra propriedade dos paramagnetos é que os mesmos dependem da temperatura, e esta dependência por ser descrita pela relação:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.2)$$

onde C é uma constante. Esta relação é conhecida como Lei de Curie. Nos matérias ferro e antiferromagnéticos (que serão descritos posteriormente) ocorre comportamento paramagnético acima de certa temperatura e nesses casos aplica-se a Lei de Curie-Weiss, que é dada por

$$\chi = \frac{C}{(T-\theta)} \quad (2.3)$$

onde θ é uma constante, que é igual a zero quando o material obedece a lei de Curie. A lei de Curie-Weiss é uma forma geral de descrever o comportamento de materiais magnéticos.

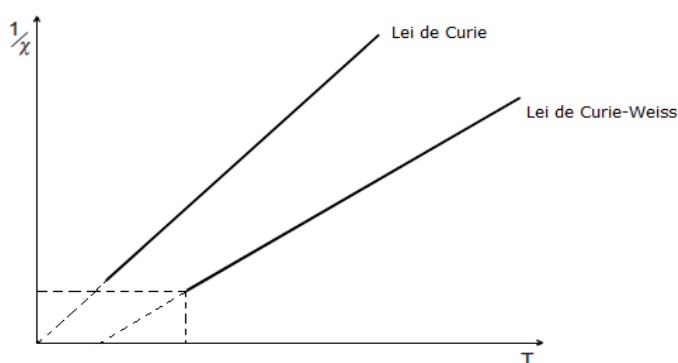


Figura 2.5: Gráfico do inverso da suscetibilidade em função da temperatura de um material paramagnético (lei de Curie) e de um material ferromagnético acima de uma temperatura de ordem magnética (lei de Curie-Weiss) [33].

2.5.2 Ferromagnetismo

Substâncias que possuem uma magnetização espontânea onde todos os momentos magnéticos estão alinhados na mesma direção e sentido, mesmo na ausência de um campo magnético externo, são consideradas ferromagnéticas. Esses materiais quando aquecidos a temperaturas suficientemente altas perdem essa magnetização, e passam a se comportar como um material paramagnético. Na figura abaixo temos uma ilustração de como a suscetibilidade se comporta em função da temperatura. Existe uma temperatura crítica (T_c), onde o material abaixo desta T_c se comporta como ferromagnético e acima paramagnético.

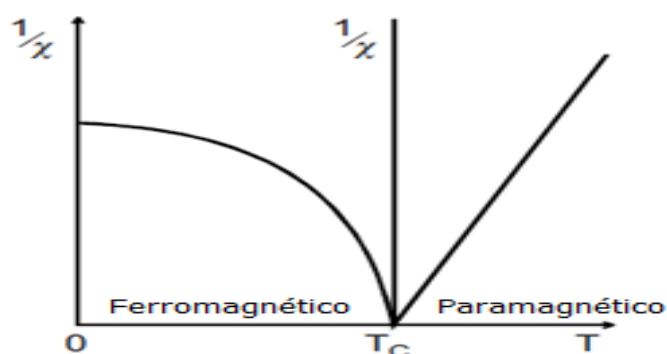


Figura 2.6: Gráfico do inverso da suscetibilidade para materiais ferromagnéticos [32].

2.5.3 Antiferromagnetismo

Outra propriedade magnética dos materiais é o antiferromagnetismo. Nesses materiais os momentos atômicos se alinham antiparalelamente, com magnetização resultante zero. De forma similar aos materiais ferromagnéticos, nos materiais antiferromagnéticos também há uma temperatura de transição, sendo esta chamada de temperatura de Néel (T_N), onde o material tende a se comportar como um material paramagnético acima de T_N e antiferromagnético abaixo dela. Acima de T_N os materiais antiferromagnéticos obedecem à lei de Curie-Weiss com o valor de θ negativo e a suscetibilidade neste caso é dada por

$$\chi = \frac{C}{T - (-\theta)} = \frac{C}{(T + \theta)} \quad (2.4)$$

onde θ é uma constante. O comportamento da suscetibilidade em função da temperatura em materiais antiferromagnéticos é ilustrado na Figura abaixo:

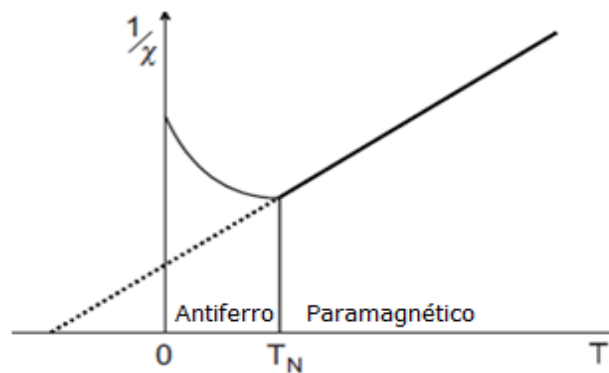


Figura 2.7: Gráfico do inverso da susceptibilidade para materiais antiferromagnéticos [33].

CAPÍTULO 3

Síntese e Técnicas Experimentais

Neste capítulo será apresentado o método da co-precipitação, o método escolhido para obtenção das amostras, e as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

3.1 Preparação das amostras

Os sistemas LaMTO_3 ($\text{MT} = \text{Mn}, \text{Fe} \text{ e } \text{Cr}$) estudados neste trabalho sem adição de agente quelante foram preparados pelo método da co-precipitação [34]. Para obtenção do sistema LaMnO_3 , foram dissolvidas quantidades estequiométricas dos sais $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%) e $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.99%) em 20 ml de água destilada à temperatura ambiente, utilizando como agente precipitante o NaOH (99.99%). Essa solução foi agitada mecanicamente por 30 minutos, sendo que o precipitante foi adicionado à solução em intervalos de 5 minutos até atingir um pH próximo de 13. A escolha do valor deste pH é para garantir que todos os metais envolvidos na solução estivessem hidrolisados. O precipitado foi coletado utilizando uma centrífuga e lavado várias vezes até a remoção do NaNO_3 . Após a lavagem o precipitado foi submetido ao processo de secagem à 50°C para remoção da água por 48 horas. Para obtenção das amostras, o precipitado seco (precursor) foi calcinado em várias temperaturas por 12 horas, sob atmosfera preestabelecida. Para obtenção dos sistemas LaFeO_3 e LaCrO_3 foram utilizados os mesmos procedimentos estabelecidos para o sistema LaMnO_3 , sendo que os sais utilizados na preparação do

LaFeO_3 foram $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%) e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.99%), e para o sistema LaCrO_3 foram $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%) e $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.99%). Abaixo segue o fluxograma detalhando os procedimentos utilizados na preparação das amostras.

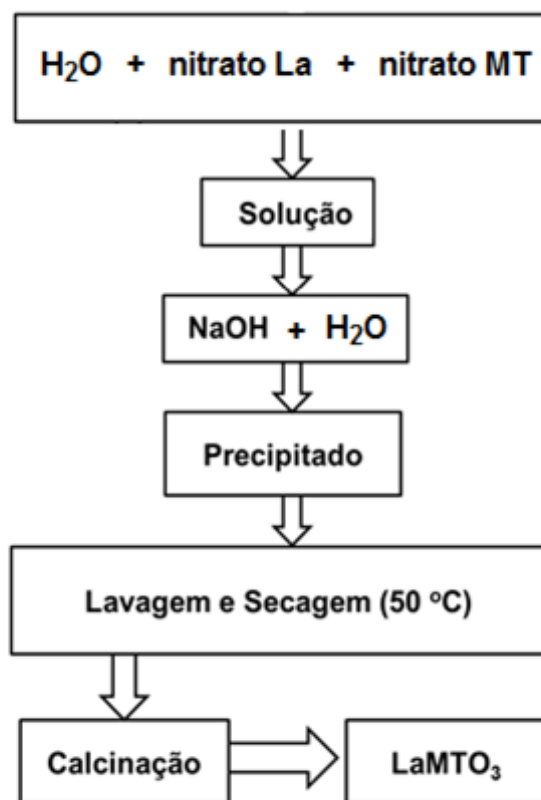


Figura 3.1: Fluxograma do método de preparação dos sistemas LaMTO_3 (MT=Cr, Fe e Mn).

3.1.1 Sacarose

A sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), conhecida como açúcar comum, é o carboidrato cristalino mais conhecido e mais abundante na natureza. Ela é formada pela combinação das moléculas de glicose e frutose (monossacarídeos), geralmente numa reação de síntese de condensação. Onde os monossacarídeos de glicose e frutose, são unidos para formar uma molécula de sacarose e liberando uma molécula de água. As moléculas dos monossacarídeos frutose e glicose são unidas por uma ligação denominada glicosídica,

essa ligação ocorre entre o carbono anomérico de um monossacarídeo e qualquer outro carbono do monossacarídeo seguinte, através de suas hidroxilas [35].

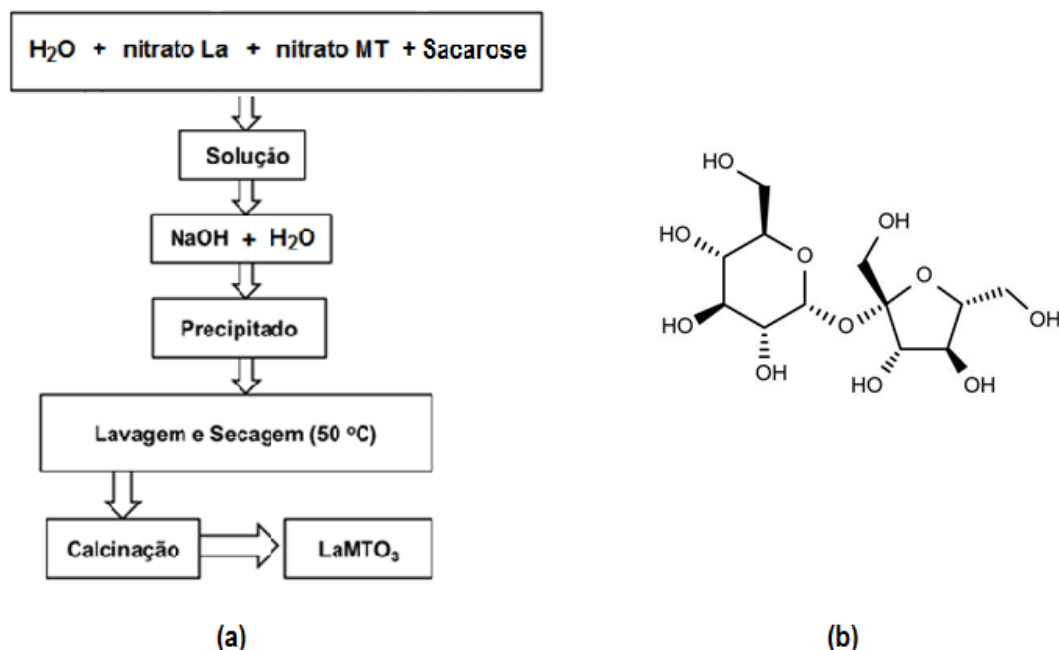


Figura 3.2: (a) Fluxograma do método de preparação com adição da sacarose (b) Estrutura da sacarose [36].

É conhecido que esse composto é importante e muito utilizado na indústria alimentícia e em alguns derivados químicos. No entanto, nos últimos anos a sacarose vem sendo utilizada como agente quelante na rota química para obtenção de nanopartículas. Bose *et al.* [37], estudaram a sacarose como agente quelante e utilizaram ácido nítrico na solução para quebrar a sacarose em ácido sacárico para produzir nanopartículas. Alguns anos depois, Souza-Junior *et al.* [38], obtiveram nanopartículas de NiO e NiFe₂O₄ com tamanhos de partículas de 11-36 nm utilizando a sacarose como agente quelante em soluções aquosas de sais metálicos. Mais recentemente, Lima *et al* [39], utilizou a sacarose como um precursor orgânico na síntese de nanopartículas de Fe₂O₃ obtidas pelo método de co-precipitação. Neste trabalho, os autores observaram a influencia da adição da sacarose no processo de crescimento das nanopartículas. Ainda neste trabalho, os autores verificaram que a inserção da sacarose numa dada concentração foi possível controlar a morfologia, o tamanho das partículas, e a distribuição de tamanhos das partículas. Em complemento a este trabalho, os mesmo autores conseguiram controlar o tamanho e a morfologia de nanopartículas de Co₃O₄ utilizando os mesmo procedimentos do trabalho

anterior, mostrando a eficiência do método no processo de produção de nanopartículas oxidas [40].

As mudanças no crescimento das nanopartículas podem estar relacionadas à força de ligação entre os metais de transição e os grupos hidroxilas da sacarose [41]. Nesse sentido a sacarose pode controlar de maneira eficaz o processo de nucleação/precipitação na síntese de cooprecipitação, funcionando como uma barreira, impedindo um crescimento excessivo e desordenado do precipitado. Essa barreira de material orgânico ainda pode favorecer a não coalescência dos grãos também na etapa de tratamento térmico.

Devido a esses fatores, em nosso trabalho foi empregada a sacarose para obter os sistemas LaMTO_3 , com o objetivo de verificar a potencialidade do método na obtenção de nanopartículas de óxidos metálicos binários. Sendo assim, neste trabalho foram preparados sistemas com diferentes concentrações de sacarose, com intuito de observar mudanças na morfologia, tamanho das partículas e consequentemente nas propriedades magnéticas.

3.2 Difração de raios X (DRX)

No caso particular deste trabalho, a técnica de difração de raios X foi empregada para identificar as fases cristalinas das amostras, estimar o tamanho das partículas e parâmetros de rede, além de outras informações estruturais que serão descritas no decorrer do trabalho.

Essa técnica baseia-se no fenômeno de difração observado quando raios X, são difratados pelos planos formados por átomos ou moléculas. Ewald em 1912 usou como modelo teórico para descrever a estrutura dos cristais, considerando os átomos como pequenos osciladores tridimensionais, espaçados periodicamente, com distâncias da ordem de 10^{-8} cm. Em seguida, Laüe associou a teoria de Ewald e os dados experimentais de Röntgen, e levantou a hipótese de que um cristal pode se comportar como uma grade ideal para que os raios X difratassem. Com esse experimento foi possível obter o primeiro difratograma de cristal [42].

Um cristal é formado por uma rede de células unitárias arranjadas tridimensionalmente e cada célula representa a menor estrutura que o cristal pode ter. A célula unitária de um material pode assumir alguns tipos de simetria, como: cúbica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica, hexagonal, monoclínica e triclínica. O que

diferencia essas células são seus parâmetros de rede. Os seis parâmetros de rede que definem a célula unitária são: a , b e c (que indicam o comprimento dos três eixos), e α , β e γ , que são os três ângulos existentes em um vértice da célula (ver Figura 3.3-d). Um exemplo, esquematizando a formação de um material cristalino é mostrado na Figura 3.3. Cada célula é composta por um conjunto de átomos ou moléculas. Sendo que estas células se repetem tridimensionalmente a longo alcance.

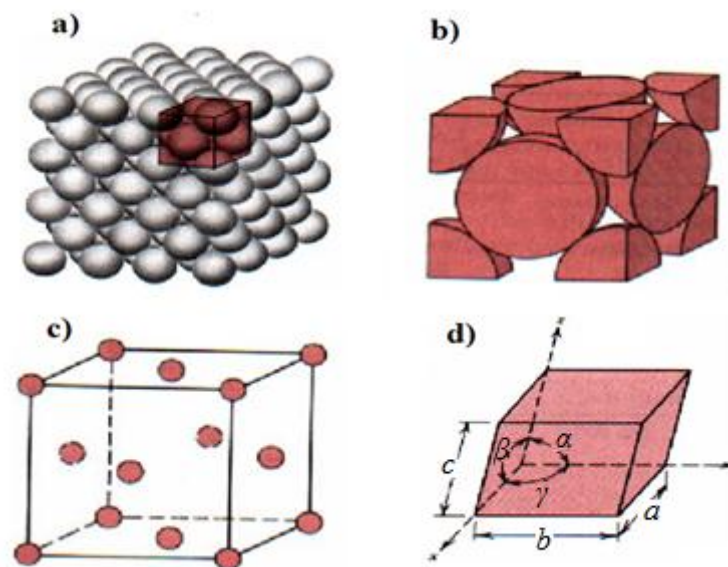


Figura 3.3: Representação de um: a) sólido cristalino com face centrada, b) da célula unitária representada por esferas rígidas, c) outra representação onde os círculos representam a posição dos átomos na célula unitária e d) os parâmetros de rede da célula [43].

Para descrever geometricamente o fenômeno de difração de raios X em cristais é necessário introduzir o conceito de planos cristalinos. Os planos cristalinos são definidos como um conjunto de planos que interceptam todos os pontos da rede. Além disso, um conceito muito familiar associado aos planos cristalinos é a distância interplanar, que é a distância entre os planos vizinhos [44]. Para simplificar a representação dos planos cristalinos, utiliza-se uma representação chamada espaço recíproco. Trata-se de três índices (hkl), conhecidos como índices de Miller. Estes correspondem ao inverso do valor em que o plano corta os eixos no eixo real. Na Figura 3.4 temos a representação dos planos cristalinos (100), (200) e (110).

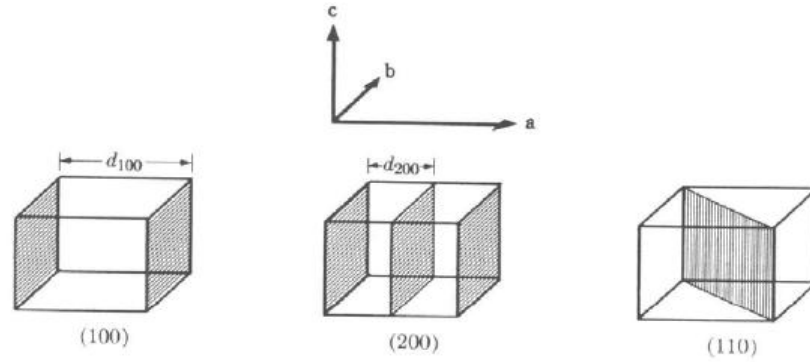


Figura 3.4: Índices de Miller para diferentes planos de um cristal [45].

Em 1915, W. H. Bragg e seu filho desenvolveram uma teoria para descrever o fenômeno de difração de raios X nos cristais. Segundo Bragg, a difração pode facilmente ser explicada considerando a incidência de um feixe de raios X monocromático em um cristal. Esse cristal é formado por um conjunto de famílias de planos paralelos e espaçados por uma distância interplanar d . Se um feixe de raios X incide sobre um cristal, este será difratado em todas as direções. Sendo que o feixe difratado é sempre coplanar e duas vezes o ângulo incidente normal à superfície. Uma intensidade positiva é observada quando ocorre o fenômeno de interferência construtiva das ondas espalhadas. As condições de interferência construtiva podem ser observadas a partir da Figura 3.5:

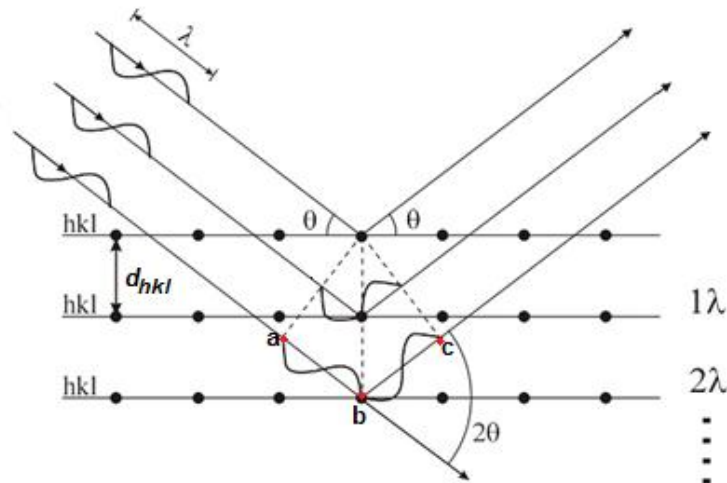


Figura 3.5: As linhas horizontais representam os planos cristalinos, e as setas representam os raios X incidentes [46].

Seja o feixe de raios X de comprimento de onda λ , incidente sobre o cristal em um ângulo θ em relação aos planos (hkl) equidistantes, com distância interplanar d_{hkl} . A interferência construtiva será observada se a diferença de caminho entre os raios X incidente e refletido for um número inteiro vezes o comprimento de onda. Ou seja:

$$ab + bc = n\lambda$$

Logo,

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.1)$$

Essa relação é conhecida como lei de Bragg. Quando incide o feixe em vários ângulos, o resultado final é um conjunto de pontos em que a amostra pode difratar construtivamente, formando um gráfico de intensidades em função do ângulo de espalhamento 2θ (ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada) chamado padrão de difração.

O instrumento utilizado nessa técnica é o difratômetro no qual emite raios X e capta o feixe difratado por meio de um detector de acordo com um arranjo geométrico escolhido. Os componentes principais do goniômetro do difratômetro são: tubo de raios X, porta amostra onde incide a radiação e um detector móvel. Neste trabalho foi utilizado um difratômetro com geometria Bragg-Brentano. Com essa geometria um feixe de radiação policromática incide com um ângulo θ em relação à superfície da amostra, enquanto que simultaneamente os dados são coletados por um detector que se move de 2θ em relação ao feixe incidente.

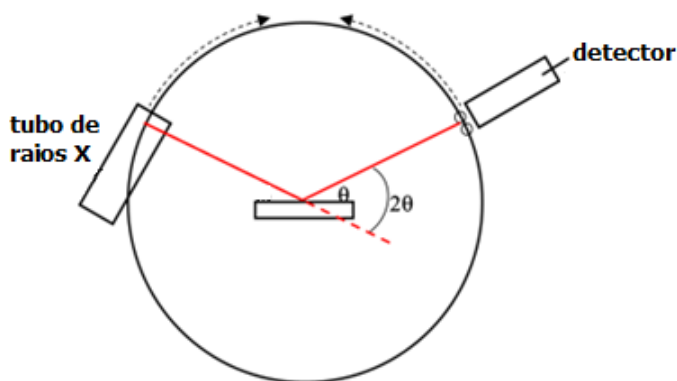


Figura 3.6: Difratômetro com geometria Bragg-Brentano [42]

A detecção dos raios X pode ser feita de diversas maneiras, a mais simples é a impressão de chapas fotográficas. Entretanto, o equipamento utilizado usa um detector de cintilação. Este detector absorve fótons de raios X e geram fótons luminosos. Em seguida esses fótons são convertidos em elétrons, e os pulsos de voltagem resultantes são registrados como contagem de fótons [47]. O padrão de difração é único para cada tipo de cristal. E é caracterizado por um conjunto de picos individuais que possuem altura, posição, largura, forma e área que estão relacionadas diretamente com o tipo de átomos e de sua localização no arranjo atômico repetitivo que forma um cristal.

Neste trabalho às medidas de difração de raios X foram realizadas utilizando um difratômetro de marca Rigaku DMAX100 com radiação $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ do cobre (1.54056 e 1.54439 Å), disponível no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, campus de São Cristóvão. O difratômetro possui geometria Bragg-Bretano similar a Figura 2.6. Neste trabalho todas as medidas foram realizadas no modo contínuo com passo de 0,02 e velocidade angular de 0,5° por minuto. O intervalo angular foi de 20 a 80°.

A identificação das fases cristalinas é feita comparando o padrão de difração da amostra (dado experimental) com dados conhecidos da literatura. Para identificação das fases cristalinas são utilizados alguns programas como o X'Pert HighScore Plus da panalytical, que usa um banco de dados PDF da ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Entretanto para analisar as medidas de difração e extrair as informações da estrutura cristalina das amostras envolvidas neste trabalho foi empregado o método de refinamento Rietveld. Uma breve discussão sobre o método será descrita no subcapítulo seguinte.

3.2.1 Refinamento Rietveld

O método de refinamento é um instrumento muito importante na análise estrutural da maioria dos materiais cristalinos na forma de pó, seja utilizando raios X ou nêutrons. O refinamento é feito através do método estatístico que minimiza os erros durante os ciclos do refinamento, conhecido como de mínimos quadrados, de tal maneira que o padrão de difração calculado se aproxime ao máximo do padrão de difração experimental. Esse

método foi desenvolvido por Rietveld [48], aplicando inicialmente a padrões de difração de nêutrons, e posteriormente foi aplicado à difração de raios X por outros pesquisadores.

No início esse método possuía falhas, e com a contribuição de vários pesquisadores esse método vem melhorando e sendo cada vez mais aplicado em análise estrutural. Uma das principais contribuições foi em 1981, quando Wiles e Young incluíram no programa polinômios para ajustar a função *background*, e em 1986 Hill e Howard quando incluíram a determinação da concentração de fases presentes na amostra [49].

Como consequência do melhoramento do método, é que o mesmo vem sendo utilizado em estudos estruturais para quantificação de fases, determinação de parâmetros de rede, distribuição de cátions, posições atômicas e de ocupação, além de outras informações particulares de matérias nanoestruturados. Como por exemplo, estimar o tamanho de cristalito e a microdeformação.

Para realizar o refinamento Rietveld é necessário seguir um modelo estrutural inicial da fase identificada. No refinamento os parâmetros usados para refinar são: parâmetros estruturais (parâmetros de rede, posições atômicas, fator de escala, parâmetros térmicos), parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros assimetria, orientação preferencial, entre outros. Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão adequado à fase que se pretende estudar.

A expressão utilizada para descrever o refinamento é dada pela equação 3.2, em que o objetivo é a minimização do resíduo S_y , dado por:

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (3.2)$$

onde:

w_i é o peso ou desvio de cada ponto medido dado por $w_i=1/y_i$;

y_i é a intensidade no i -ésimo ponto medido;

y_{ci} é a intensidade no i -ésimo ponto calculado.

Nota-se que os pesos w_i indicam somente o erro de contagem aleatória na intensidade observada e não leva em consideração o erro nas intensidades calculadas.

A expressão da intensidade calculada (y_{ci}) do padrão de DRX que se deseja ajusta é dado por

$$y_{ci} = S_t \sum_k L_{pk} |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k + y_{bi} \quad (3.3)$$

onde:

S_t é o fator de escala;

k é o índice de Miller para reflexão de Bragg;

L_{pk} representa a função polarização de Lorentz e multiplicidade;

Φ é a função do perfil de reflexão;

P_k é a função de orientação preferencial;

F_k é o fator de estrutura para a k -ésima reflexão de Bragg, e

y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo (*background*) do i -ésimo ponto.

Os parâmetros expressos na equação 3.3 são parâmetros variáveis e que serão refinados. Um fator importante que deve ser considerado no ajuste é a forma do perfil dos picos de difração. Esse ajuste dos necessita de uma atenção maior devido os picos serem eventualmente assimétricos [47]. A escolha da função que descreve melhor a forma, largura e posições de reflexões de Bragg é uma das partes fundamentais para obtenção de um excelente padrão calculado. No programa DBWS podemos usar as funções perfis: Gaussiana, Lorentziana, Voigt, Pseudo-Voigt e Pearson VII. Sendo que as funções Voigt e pseudo-Voigt são as que melhor se ajustam aos padrões de DRX. Essas duas funções são resultado de uma soma das funções gaussiana e lorentziana, ambas normalizadas. Abaixo podemos observar a diferença entre as funções:

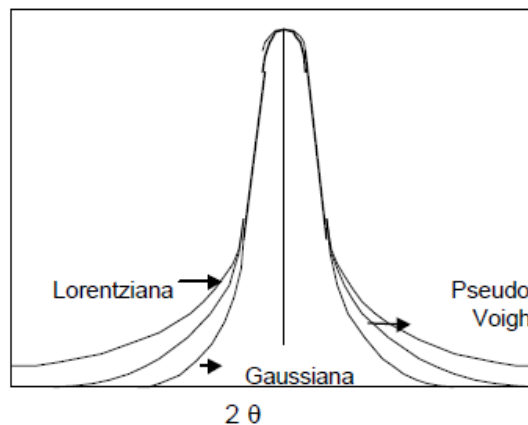


Figura 3.7: Ilustração das funções Gaussiana, lorentziana e pseudo-Voigt [47].

Caglioti *et al.* estudou o alargamento das linhas do perfil para difração de nêutrons como função do ângulo de espalhamento e dos colimadores do feixe [50], e então Rietveld

usou seu resultado para descrever a função perfil. No refinamento as larguras dos picos são modeladas como função da $\tan\theta$ e relaciona a largura à meia altura (β), também chamada de FWHM (*full width at half maximum*), com o ângulo de difração que é dada por

$$\beta^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W \quad (3.4)$$

onde U, V e W são parâmetros refináveis.

Um bom ajuste depende de adequação do modelo, ou seja, se o modelo contém os parâmetros necessários para descrever a estrutura cristalina e as condições de difração, e da existência de um mínimo global. O resíduo R_{wp} atribui o erro associado a cada intensidade uma função de número de contagens, usando o fator de ponderação w :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2}} \quad (3.5)$$

Onde y_i e y_{ci} são as intensidades observadas e calculadas no i -ésimo ponto do padrão e w_i é o valor ponderado das intensidades. O índice de ajuste ou qualidade de refinamento S_{Gof} (“*Goodness of fit*”) ou χ^2 é feito pela razão do R_{wp} com o valor do erro esperado R_{exp} . Esse erro esperado é obtido do erro estatístico associado às intensidades medidas, e é dado por:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N-P)^2}{\sum w_i y_{ci}^2}} \quad (3.6)$$

onde N é o número de observações e P o número de parâmetros a serem refinados e o denominador é a soma das intensidades observadas. Tendo definidos os valores de R_{wp} e R_{exp} , é possível avaliar a qualidade do ajuste que é dado por:

$$S_{Gof} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{(N-P)^2}} \quad (3.7)$$

onde N é o número de pontos considerados, isto é o número de y_i utilizados e P é o número de parâmetros refinados.

3.2.2 Cálculo do tamanho médio das partículas

Uma das informações que pode ser extraída do refinamento é a largura à meia altura dos picos de difração de raios X. Com este parâmetros podemos estimar o tamanho médio de cristalitos. Apesar de existir outros métodos podem ser utilizados para extrair essa mesma informação. Atualmente a forma mais utilizada para determinar o tamanho médio de nanopartículas é usando a equação de Scherrer.

A Figura 3.8 mostra um pico de difração de uma dada reflexão com máximo em $2\theta_B$. Porém a lei de Bragg considera que os feixes incidentes estão em fase e colimados, mas a prática existe um intervalo em torno do ângulo de Bragg em que o feixe incide no cristal, de tal forma que é possível considerar uma largura na região onde a intensidade do pico cai pela metade, considerada a largura à meia altura (β).

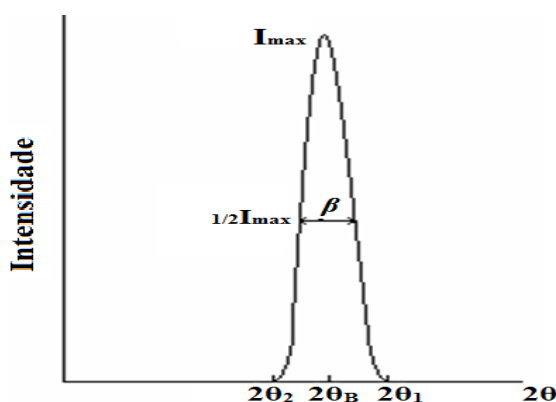


Figura 3.8: Largura a meia altura do pico de difração (FWHM).

Este alargamento no pico pode ser utilizado para medir o tamanho médio dos cristalitos. A partir da equação para a intensidade de um feixe difratado podemos obter uma relação entre a largura à meia altura do pico de difração e o tamanho da partícula. Como foi dito, a equação mais usada para estimar o tamanho de cristalito é a equação de Scherrer, que é dada por

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (3.8)$$

onde k depende da reflexão e da forma do cristalito [51], que neste trabalho foi adotado igual a 1.

Além da informação do tamanho do cristalito, a largura dos picos podem sofrer influências instrumentais e da amostra, que afetam a estimativa do tamanho da partícula quando calculamos seu tamanho através da FWHM. A divergência do feixe de raios X e a variedade nos tamanhos das partículas são alguns fatores que podem influencia neste alargamento. Para corrigir uma possível contribuição instrumental é usada uma amostra padrão com tamanhos de cristalito uniformes e relativamente grandes (da ordem 10 μm) [49]. Neste trabalho foi escolhido o padrão do hexaborato de lantânio (LaB_6).

Utilizando os valores dos parâmetros refináveis da equação 2.4, da medida experimental (β_{exp}) e da amostra padrão LaB_6 (β_{ins}) podemos calcular os valores reais (β) da largura à meia altura do pico:

$$\beta = \sqrt{(\beta^2_{\text{exp}} - \beta^2_{\text{inst}})} \quad (3.9)$$

Esses valores foram utilizados na equação de Scherrer para calcular o tamanho das partículas para cada família de planos.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV (Scanning Electron Microscope, SEM) é um equipamento utilizado em várias áreas de conhecimento, que fornece uma visualização de materiais da ordem de micrometros e alguns deles até nanômetros. Além disso, ele permite obter de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Neste trabalho, as medidas de MEV foram utilizadas somente na caracterização morfológica dos sistemas estudados.

As imagens de MEV foram realizadas em um microscópio JEOL modelo SEM-FEG JSM 6330F disponível no LNNano do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) localizado em Campinas com a colaboração do colega de grupo Rodrigo José Silva de Lima. Este microscópio é otimizado para estudos morfológicos com

resolução nanométrica consistindo de um canhão de elétrons com emissão por efeito de campo, potencial de aceleração de 0,1-30 kV, lente objetiva com resolução nominal de 1,5 nm a 25 kV, um sistema de detecção constituído por detectores de elétrons secundários e retroespalhados, além de aquisição de imagens digital com 1280x1024 *pixels* de resolução.

As imagens do MEV são formadas pela incidência de um feixe de elétrons no material, num ambiente a vácuo. Esse feixe de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é emitido por elétrons secundários ou retroespalhado e coletado por um detector que converte este sinal em imagem.

3.4 Magnetização

Para extrair informações magnéticas das amostras produzidas, foram realizadas medidas magnéticas de algumas amostras deste trabalho utilizando um magnetômetro do tipo MPMS (Magnetic Property Measurement System) produzida pela Quantum Design. O magnetômetro MPMS utiliza como sensor um Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica (SQUID) que possui a capacidade de produzir campos magnéticos de 7×10^4 Oe. Sendo que este equipamento possui um sistema de controle de temperatura de alto desempenho que permite medidas rápidas e precisas sobre um intervalo de temperatura de 2 a 400K, podendo atingir 800K quando equipado com um forno adequado.

Foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura conhecidas como *Zero Field Cooled* (ZFC) e *Field Cooled* (FC). A sensibilidade à distribuição de tamanhos do material estudados, interações magnéticas e mudança de fase são fatores importantes observados nesse tipo de medida. Inicialmente as amostras estão desmagnetizadas. Na curva ZFC, a amostra é levada a menor temperatura do aparelho, em baixas temperaturas é aplicado um campo magnético constante, a magnetização é medida com o aumento da temperatura, até um valor de T , bem maior que T_B (temperatura de bloqueio). Logo após, é feita a medida da magnetização com a diminuição da temperatura sob influência do mesmo campo, esta é a chamada curva FC [52].

Inicialmente a amostra é colocada dentro de uma cápsula e no interior de um tubo plástico (canudo). Em seguida a amostra é movida através das bobinas de detecção que

estão localizadas fora da câmara da amostra e no centro do eletroímã. Quando a amostra atravessa a região das bobinas, seu momento magnético induz uma corrente elétrica nas bobinas de detecção. Com as bobinas de detecção, os fios que a conectam e a entrada do SQUID formarem um ciclo supercondutor fechado, qualquer variação no fluxo magnético nestas bobinas gera uma mudança na corrente do circuito detector que é proporcional à mudança em fluxo magnético provocado pela amostra.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados resultados e discussões de todas as análises feitas nas amostras utilizando as diferentes técnicas estruturais e magnéticas. Ele foi dividido em três subcapítulos de acordo com os três sistemas estudados neste trabalho, seguindo a ordem: LaCrO_3 , LaFeO_3 e por último LaMnO_3 .

4.1 LaCrO_3

As amostras do sistema LaCrO_3 foram preparadas pelo método da co-precipitação, como descrito no capítulo 2, usando quantidades estequiométricas de nitratos de lantânio (99%) e cromo (99,99%) ambos da sigma-aldrich. O agente responsável pela precipitação das soluções é o NaOH . Sistemas contendo sacarose foram preparados com objetivo de estudar o papel deste agente quelante na redução do tamanho das partículas. Neste conjunto de amostra foram preparados sistemas com adição de 0,02 e 0,04 mol/L de sacarose, assim como, um conjunto sem a adição do agente quelante. Em cada conjunto de amostra, o material precursor foi submetido a tratamentos térmicos com temperaturas de síntese variando de 600 a 1100°C, todos com uma duração de 12 horas.

Na Figura 4.1 são mostrados os padrões de difração juntamente com os resultados do refinamento da série de amostra do sistema LaCrO_3 sem adição da sacarose. Os resultados mostram que todas as amostras apresentam a formação da fase de LaCrO_3 , exceto a amostra calcinada a 600°C, onde foi verificado a formação do La_2O_3 e o Cr_2O_3 . Este fato pode estar relacionado à energia térmica não ser suficiente para a formação do

óxido binário. Foi observado também a presença da fase de Cr_2O_3 nas amostras calcinadas de 800 até 1100°C, entretanto, não foi possível quantificar essa fase, provavelmente a quantidade está abaixo do mínimo que o refinamento Rietveld consegue calcular (em torno de 0,5%).

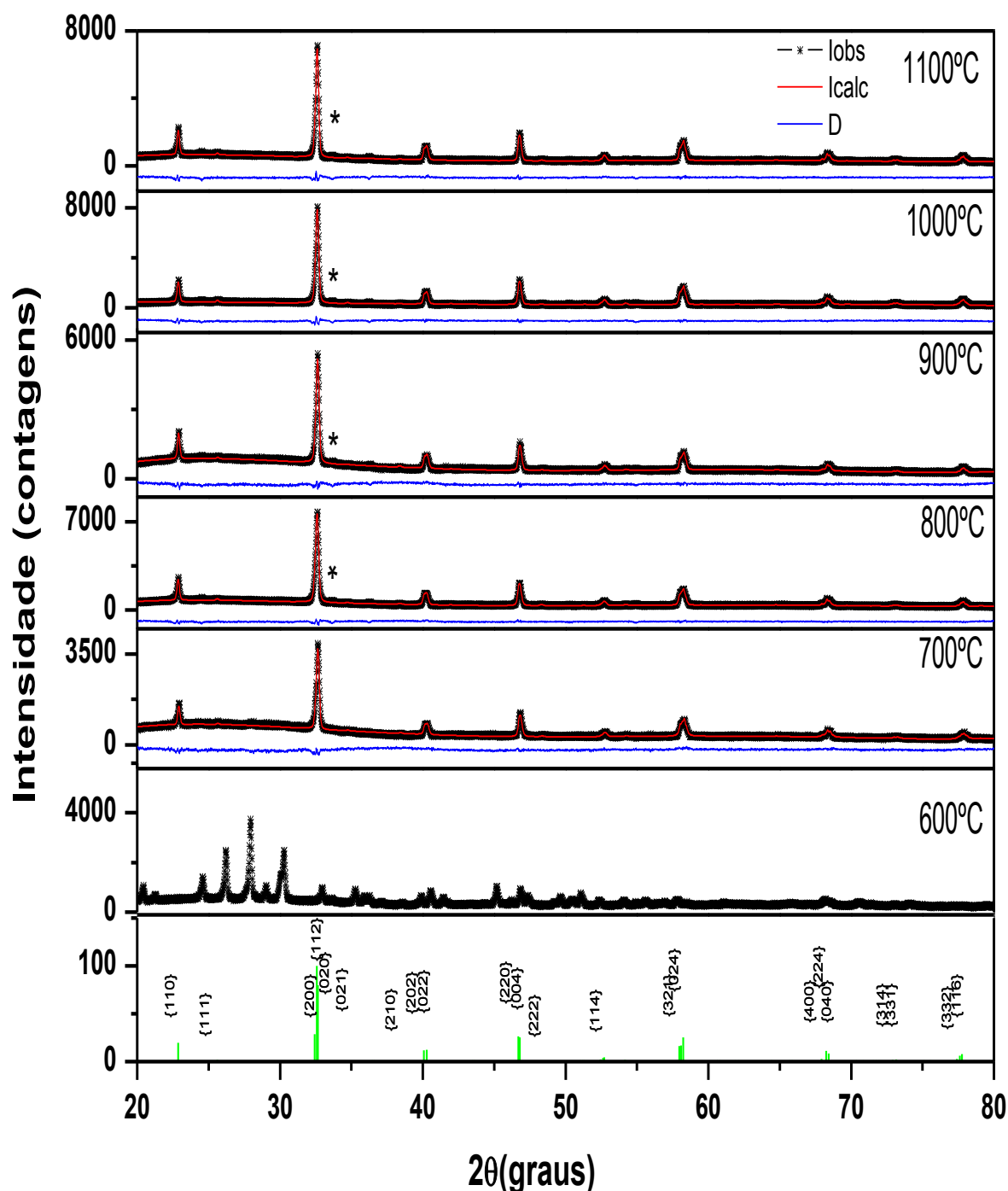


Figura 4.1: Padrão de DRX das amostras de LaCrO_3 obtidas sem adição da sacarose. O símbolo * indica a fase Cr_2O_3 presente na amostra e os índices $\{hkl\}$ indicam a família de planos cristalinos responsáveis por cada reflexão da amostra de acordo com ICSD 050755 [23].

As amostras foram identificadas com simetria ortorrômbica e grupo espacial $Pbnm$. Foram obtidos bons ajustes com a aplicação do refinamento Rietveld, sendo os fatores de confiança S_{Gof} variaram de 1,47 a 1,81.

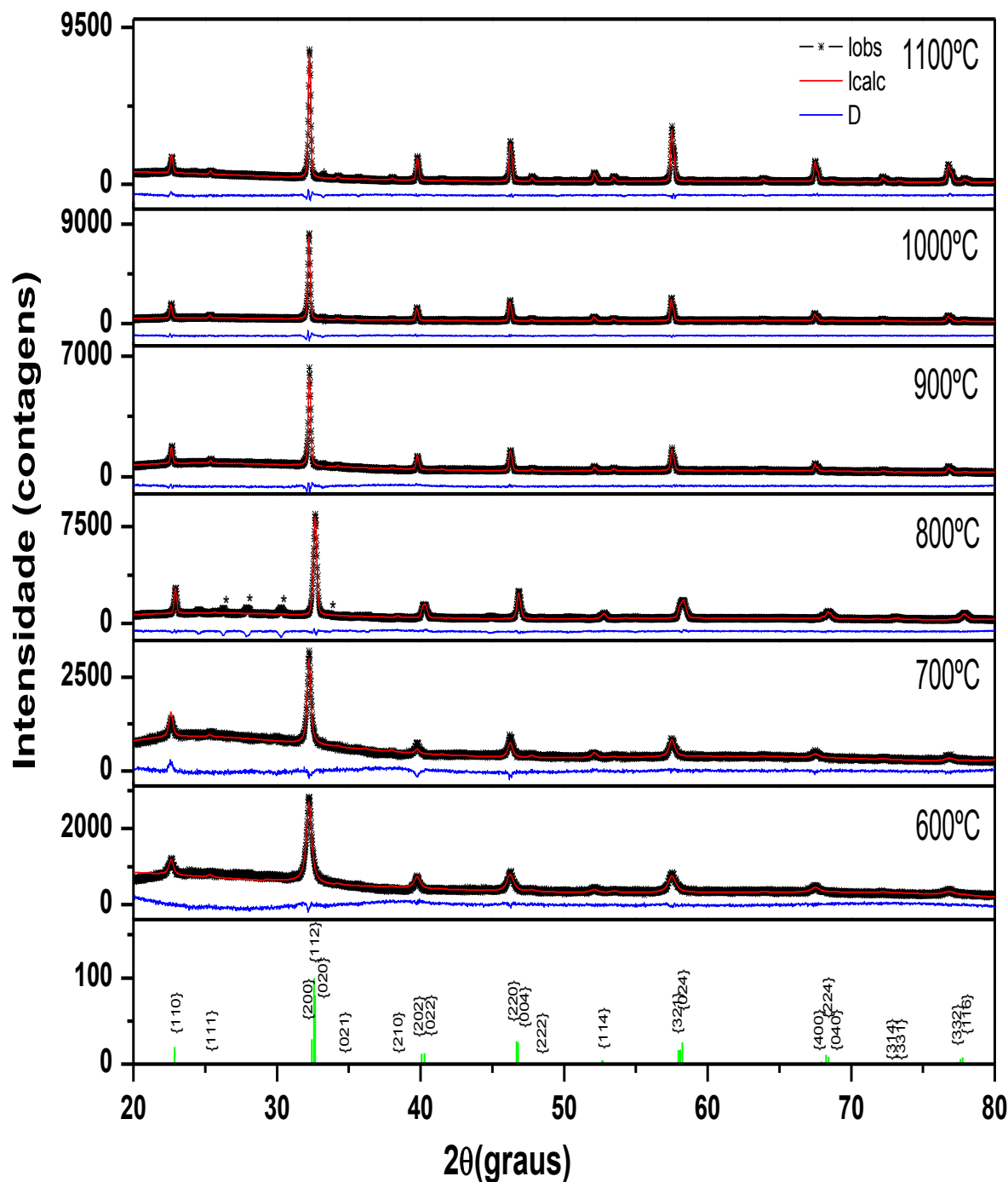


Figura 4.2: Padrão de DRX das amostras de $LaCrO_3$ obtidas com a adição de 0,02mol/L da sacarose. O símbolo * indica as fases de espurias presentes e os índices $\{hkl\}$ indicam a família de planos cristalinos responsáveis por cada reflexão da amostra de acordo com ICSD 050755 [23].

Diferente das amostras sem adição de sacarose, os resultados de DRX do conjunto de amostras obtidas com a adição de 0,02 mol/L de sacarose, aliados as análises do refinamento Rietveld, apresentados na Figura 4.2 mostram a formação da fase da cromita de lantânio é formada na amostra sintetizada em 600°C. Todas as amostras foram também identificadas com simetria ortorrômbica e grupo espacial *Pbnm*. Este resultado mostra que a adição da sacarose favorece a formação do LaCrO_3 em temperaturas mais baixas. Um fator inexplicável observado foi a presença de fases espúrias na amostra sintetizada a 800°C, onde indicou a presença de pequenas quantidades de óxido de cromo e óxido de lantânio. Em ambos os sistemas, com e sem adição de sacarose, foi à presença de um incremento no *background* nas regiões de 20 - 30°. Este fato está diretamente associado ao crescimento das amostras e pode ser explicado pela baixa cristalinidade das amostras sintetizadas em mais baixa temperatura. Além disso, foi possível verificar um aumento na largura à meia altura dos picos de DRX nos padrões de difração de amostras obtidas em temperatura de síntese mais baixas, o qual está associado ao tamanho das partículas que será descrito posteriormente.

Devido ao fato da sacarose ter reduzido à temperatura de obtenção das amostras de LaCrO_3 , foi preparado um novo conjunto de amostras com a adição de 0,04 mol/L de sacarose. A Figura 4.3 mostra os padrões de DRX experimentais juntamente com calculados pelo refinamento desta série. Diferente das amostras obtidas em 600°C com 0,02 mol/L de sacarose não foi possível verificar uma sistemática no processo de crescimento para as amostras obtidas com 0,04 mol/L, onde não houve a formação completa da fase LaCrO_3 . Este fato necessita ser investigado melhor para verificar se realmente existe uma sistemática na adição da sacarose para o crescimento do LaCrO_3 , uma vez que os dois outros sistemas que serão apresentados indicam esta sistemática. É importante ressaltar que com o aumento da quantidade de sacarose, não foi verificado a presença da fase de Cr_2O_3 nas amostras sintetizadas em mais alta temperatura.

No conjunto de amostras sintetizadas em 600 e 700°C foi observado nos padrões um aumento no *background* na região de 20-30°. Este comportamento indica que as amostras que apresentam esse aumento no *background* apresentam fase no estado amorfo. Entretanto, quando a temperatura de síntese aumenta esse incremento no *background* decresce e tende a desaparecer já nas amostras obtidas em 800°C.

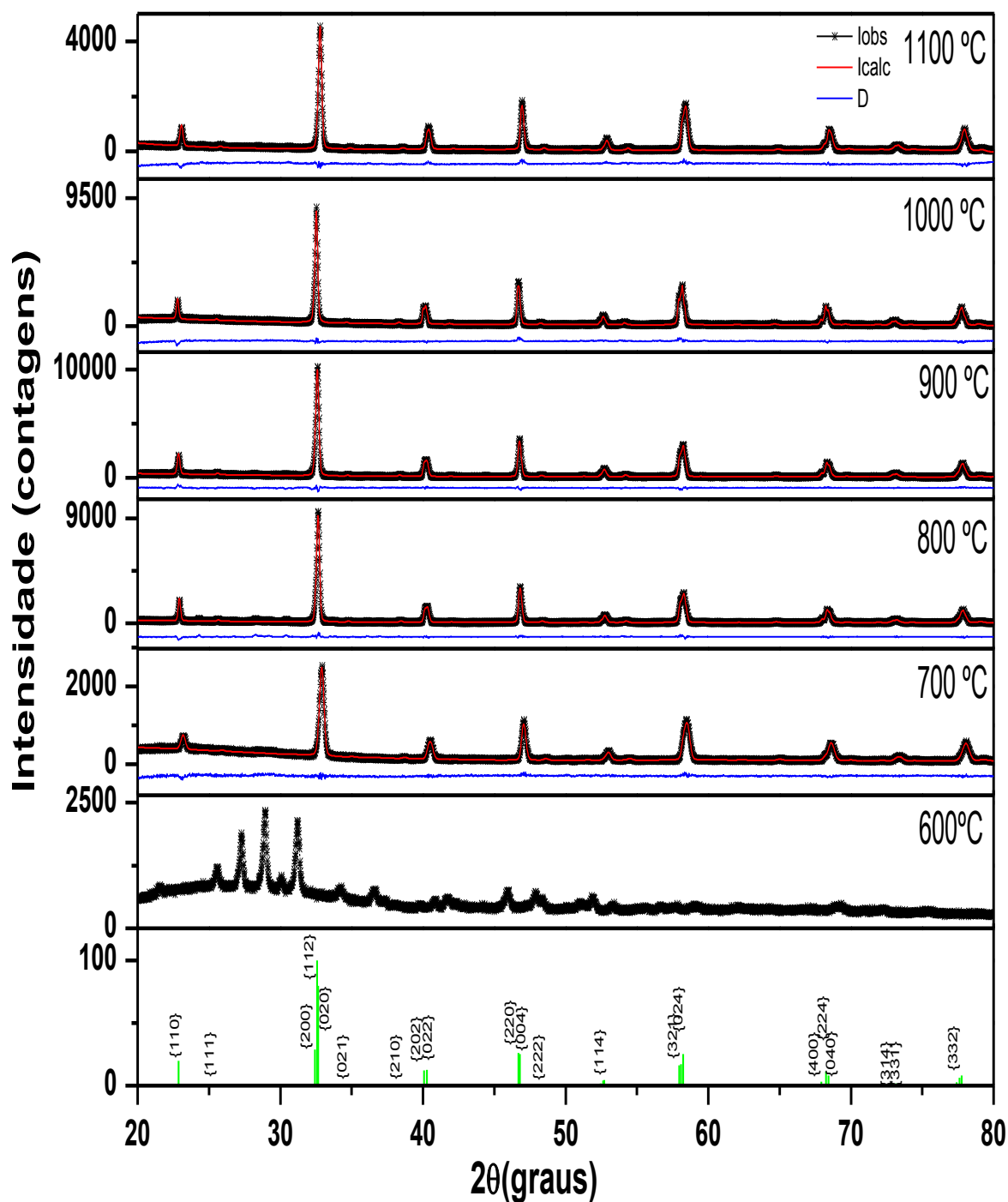


Figura 4.3: Padrão de DRX das amostras LaCrO_3 obtidas com a adição de 0,04mol/L de sacarose. O símbolo * indica a fase do La_2O_3 presente na amostra e os índices {hkl} indicam a família de planos cristalinos responsáveis por cada reflexão da amostra ortorrômbica de acordo com ICSD 050755 [23].

Avaliando as intensidades relativas, observamos um aumento considerável nas intensidades conforme o aumento da temperatura de síntese. Isso confirma que as amostras

synthesized at higher temperatures with larger particles and low microdeformation.

In addition to all the X-ray diffraction results, it is possible to verify that all the series of samples produced were identified with the LaCrO_3 phase, with orthorhombic symmetry and space group $Pbnm$, a result similar to that reported by Tsegai and collaborators [22]. However, the analysis of these materials is very complex, since this compound can present the same crystal structure, but different space groups $Pbnm$ and $Pnma$. The differences between these groups for this compound are very small, differing only in the separation of the reflections $(0k0)$ and $(h0h)$ of the $Pnma$ group observed in the $[001]$ direction of the space group $Pbnm$. However, within the resolution of the diffractometer used, it was not possible to detect the presence of the separation, directing our work that the samples of LaCrO_3 belong to the space group $Pbnm$.

From the interpretation above, we always adopted the same space group and, together with the Rietveld refinement analyses, it was possible to extract some structural parameters of the sample, among them, the lattice parameters and the unit cell volume. The latter was used to estimate the size of the crystallites, which will be discussed later.

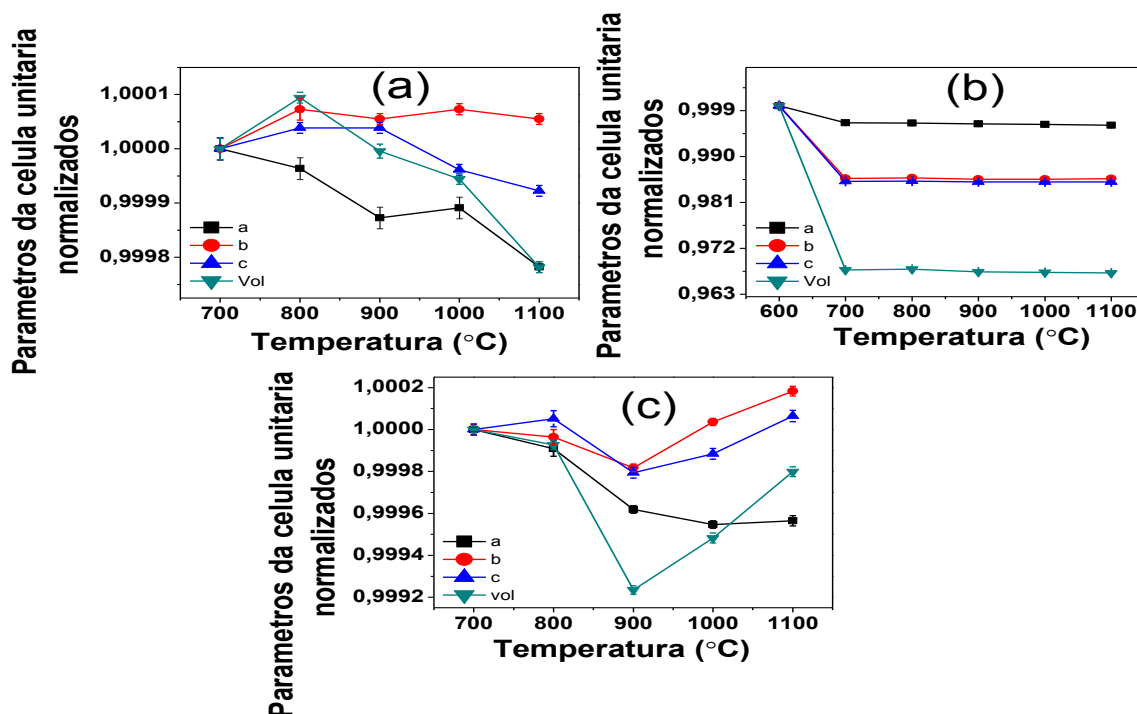


Figura 4.4: Parâmetros de rede a , b , c e volume (Vol) da célula unitária normalizados a partir dos valores da amostra obtida em 700°C para o sistema de LaCrO_3 . (b) com adição de 0,02 mol/L de sacarose (c) com adição de 0,04 mol/L de sacarose.

A variação dos parâmetros de rede como função da temperatura de síntese para a série de amostras produzidas sem adição de sacarose são mostrados na Figura 4.4-a. Apesar do parâmetro b manter-se praticamente inalterado a partir de 800°C, os outros dois parâmetros a , c e volume obedecem a uma sistemática de queda. É evidente que o decréscimo do volume está associado com os valores de a e c , visto que eles juntos tem uma contribuição maior na expressão do volume. É bem conhecido que o aumento da temperatura na síntese de materiais cerâmicos faz com que aumente o efeito de coalescência dos cristalitos envolvidos na amostra. Desta forma, a análise para esses sistemas é complexa, sendo possível este decréscimo no volume com o aumento da temperatura pode estar relacionado ao efeito de aglomeração fazendo com que exista compressão entre cristalitos (ou grãos).

Na Figura 4.4-b são mostrados as variações dos parâmetros de rede da série LaCrO_3 obtida após a adição de 0,02 mol/L de sacarose na solução precursora. Nesta figura é possível observar que todas as amostras sintetizadas a partir de 700°C, os parâmetros de rede permanecem inalterados indicando uma estabilidade na rede e consequentemente no volume. Diferentemente destes resultados, as amostras obtidas usando 0,04 mol/L de sacarose não seguem uma sistemática. Analisando grosseiramente a Figura 4.4-c, observamos uma queda nos parâmetros de rede para a amostra sintetizada a 900°C. Em seguida, os parâmetros b e c aumentam com o aumento da temperatura de síntese (as amostras sintetizadas a 1000 e 1100°C), mas o parâmetro a diminui, fazendo com que o volume também aumente. É evidente que esses resultados são muito complexos e a inserção de uma quantidade maior de sacarose pode influenciar fortemente o crescimento assim como a rede do sistema LaCrO_3 , uma vez que essas flutuações nos valores dos parâmetros de rede podem estar relacionadas a uma mudança na simetria pontual.

Os resultados de DRX das amostras de LaCrO_3 mostram que as intensidades relativas crescem conforme o aumento da temperatura de síntese, isso indica que as amostras estão tendendo para um aumento de ordem cristalina conforme o aumento da temperatura de síntese. Baseado na equação de Scherrer (equação 3.8), os resultados mostram que as partículas reduzem seus tamanhos médios com o decréscimo da temperatura de síntese. Os tamanhos das partículas médios das amostras foram estimados pela equação de Scherrer utilizando os valores das larguras a meia altura dos picos mais intensos e estão mostrados na Tabela 4.1. Importante ressaltar que foi utilizada uma medida num amostra padrão de LaB_6 para correção das larguras instrumentais.

Tabela 4.1: Tamanho das partículas das amostras de LaCrO_3 obtidas com diferentes temperaturas de síntese (T_s) e diferentes concentrações de sacarose (sac), todas sintetizadas durante 12 horas.

$T_s(^{\circ}\text{C})$	Tamanho (nm)		
	sem sac	0,02 mol/L sac	0,04 mol/L sac
600	-	24 $\pm$1	-
700	73 $\pm$15	40 $\pm$4	29 $\pm$1
800	61 $\pm$9	53 $\pm$6	62 $\pm$12
900	77 $\pm$22	55 $\pm$9	67 $\pm$8
1000	75 $\pm$15	58 $\pm$9	76 $\pm$10
1100	97 $\pm$ 33	59 $\pm$9	78 $\pm$9

Os resultados mostram que os tamanhos das partículas para todas as amostras obtidas sem adição da sacarose não obedecem a um crescimento sistemático. Além disso, os valores apresentam uma dispersão muito grande, podendo chegar até aproximadamente 30% do tamanho médio estimado. Já as amostras obtidas com adição de sacarose apresentam uma sistemática de crescimento do tamanho com o aumento da temperatura de síntese. Foi observado também que a dispersão no tamanho das nanopartículas diminui nas amostras obtidas sem o agente quelante. Um fato importante nesses resultados é que foi possível reduzir significativamente o tamanho para 25 nm (amostra obtida com 0,02 mol/L de sacarose). Apesar do bom controle no tamanho e na dispersão dos tamanhos das nanopartículas, o aumento da sacarose (0,04 mol/L) mostrou-se ineficiente para obter nanopartículas em temperaturas mais baixas. Este pode ser explicado pelo fato de que o aumento da quantidade de orgânico faz aumentar o volume da célula em que os íons metálicos estão quelados pelas cadeias orgânicas da sacarose inibindo assim as ligações entre os metais.

Devido a problemas técnicos no magnetômetro do Departamento de Física da UFS *campus* de São Cristóvão, as medidas de magnetização do sistema LaCrO_3 foram feitas pelo pesquisador Adelino Coelho no Laboratório de Materiais e Baixa Temperatura da Unicamp – SP. Para o sistema LaCrO_3 foram feitas medidas de magnetização em função da temperatura e magnetização em função do campo nas amostras obtidas em 700°C com e sem a adição de sacarose. As medidas de magnetização em função da temperatura foram

realizadas no modo Zero Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC) na faixa de temperatura de 2 a 300 K, com um campo de 100 Oe.

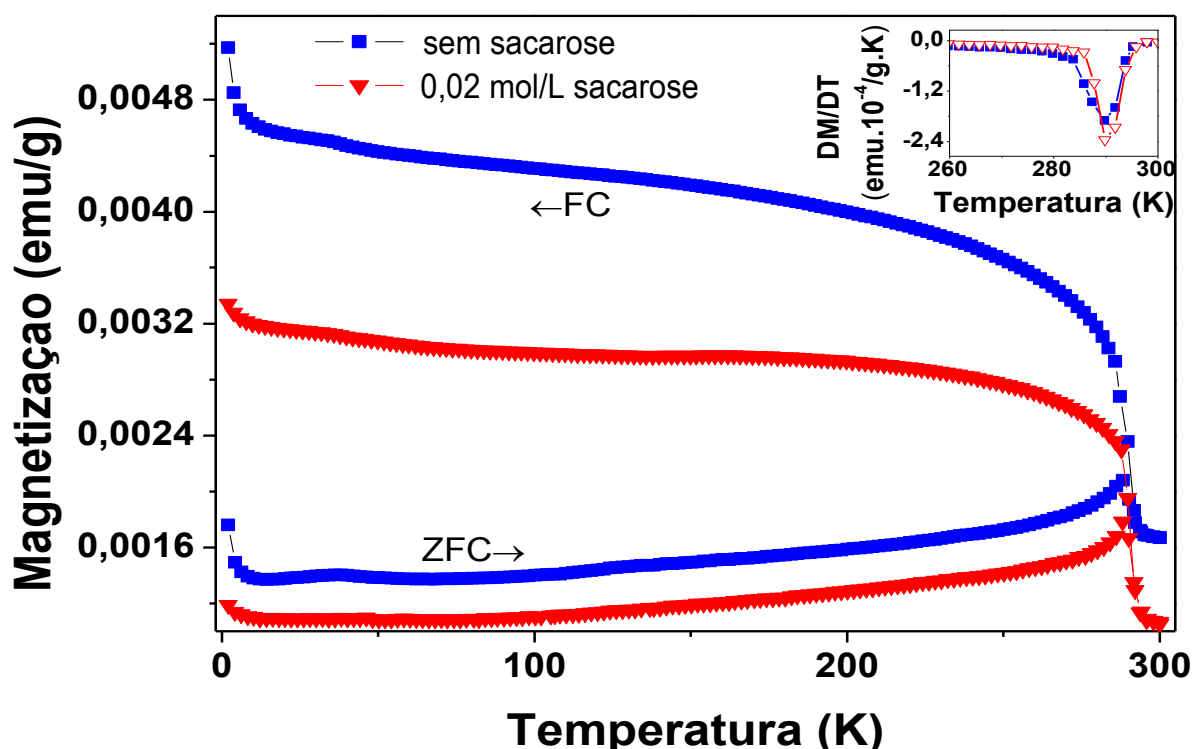


Figura 4.5: Curvas ZFC-FC para o sistema LaCrO_3 , sem sacarose e com adição de 0,02 mol/L de sacarose, calcinadas a 700°C.

Na Figura 4.5 as curvas de magnetização ZFC-FC revelam para ambas amostras uma transição antiferromagnética numa temperatura próxima de 290K. O comportamento antiferromagnético é melhor visualizado quando fazemos o inverso da suscetibilidade em função da temperatura, e o ajuste linear na parte paramagnética atravessa/corta o eixo negativo da temperatura. No gráfico inserido na Figura 4.5 é mostrado a derivada da magnetização em relação à temperatura (dM/dT) que deixa a transição evidente. Esses resultados estão de acordo com os resultados reportados nos trabalho de Tseggai e colaboradores [22]. Esses resultados também mostram que a temperatura de Néel (T_N) não muda com o tamanho da partícula, característica comum em acontecer em nanopartículas magnéticas quando o tamanho é reduzido. Entretanto, a redução de tamanho não foi suficiente para modificar o valor da T_N para o composto LaCrO_3 , diferente dos outros sistemas estudados neste trabalho.

A Figura 4.5 mostra um pequeno aumento na magnetização, em ambos os resultados (ZFC e FC), para a amostra preparada sem adição de sacarose. Este

comportamento é típico de spins não compensados sobre a superfície da partícula, nos quais aumentam com o decréscimo do tamanho da partícula [53, 54]. O aumento na magnetização na região de baixas temperaturas (abaixo de 15K) confirmam a frustração dos spins na superfície da partícula [54]. Diferentemente, nossos resultados fogem do comportamento apresentado na literatura. É evidente que esses resultados necessitariam ser reproduzidos, apesar de que esta contradição pode também estar associada à mudança da morfologia da partícula após a inserção da sacarose. A forma da partícula é também um fator que pode influenciar nas propriedades magnéticas das nanopartículas [55].

A Figura 4.6 mostra a medida de magnetização em função do campo em 2 e 300K nas amostras de LaCrO_3 sintetizadas em 700°C sem e com adição de $0,02 \text{ mol/L}$ de sacarose.

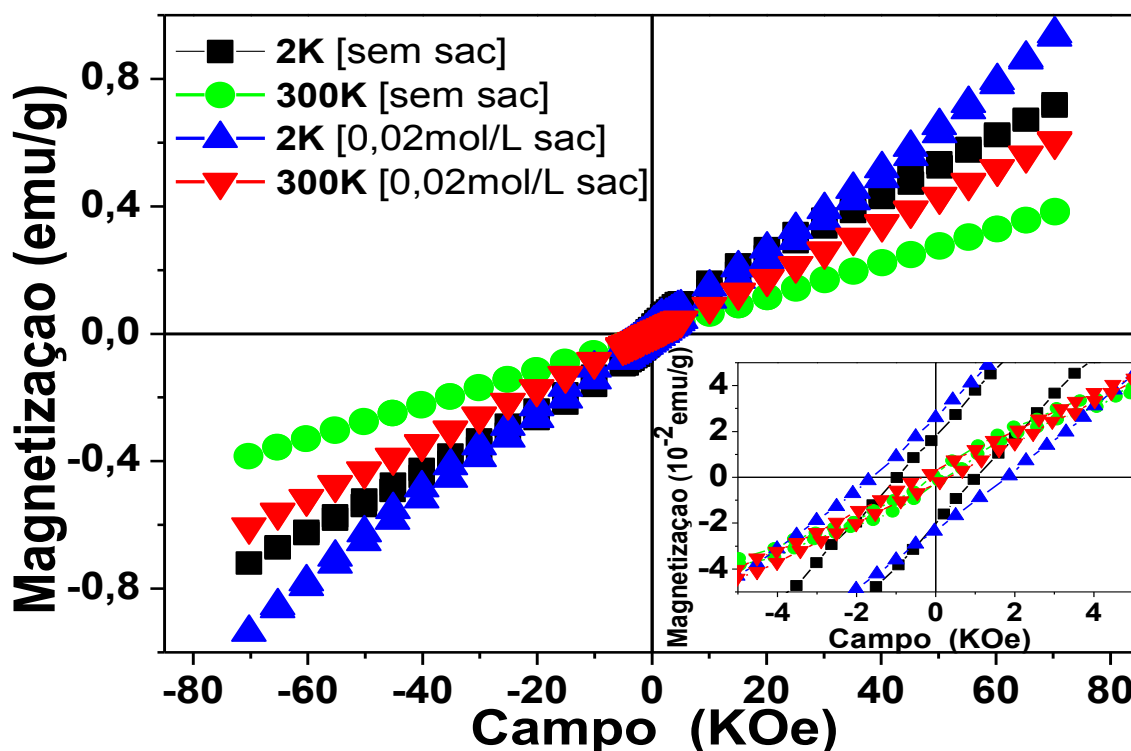


Figura 4.6: Curvas de magnetização em função do campo a 2 e 300K, do sistema LaCrO_3 sintetizada a 700°C sem adição de sacarose e com adição de $0,02 \text{ mol/L}$ de sacarose.

As curvas em temperatura ambiente mostram um comportamento linear para ambas as amostras, caracterizando um material antiferromagnético. Entretanto, a amostra obtida sem adição de sacarose apresenta um comportamento linear nas regiões de baixo campo,

caracterizando material com um comportamento superparamagnéticos, característico de sistemas nanoestruturados. Já as medidas em 2K, ambas apresentam um comportamento ferromagnético fraco que pode ser originado pelo desvio das subredes magnéticas [56].

4.2 LaFeO₃

O conjunto de amostras de LaFeO₃ foi preparado usando o mesmo procedimento utilizado para preparar as amostras de LaCrO₃, mudando apenas o nitrato de cromo para o do ferro. Esses sistemas foram também sintetizados em diferentes temperaturas, afim de que fosse observado um aumento no tamanho médio das partículas com o aumento da temperatura de síntese. A fim de reduzir o tamanho das partículas foram preparados sistemas contendo 0,02 e 0,04 mol/L de sacarose. Todas as séries dos sistemas LaFeO₃ foram preparadas fixando o tempo de síntese em 12 horas e variando a temperatura de calcinação de 500 a 1100°C.

A Figura 4.7 mostra os padrões de difração de raios X experimentais e calculados pelo método de refinamento Rietveld para o conjunto de amostras do tipo LaFeO₃, preparadas sem a adição de sacarose, calcinadas de 600 a 1100°C. Os resultados mostraram a formação da fase única de LaFeO₃ a partir das amostras sintetizadas em 600°C. As amostras foram identificadas com estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial *Pnma*, de acordo com a intensidade relativa e a posição dos picos de difração. As amostras calcinadas em 800 e 1100°C apresentaram quantidades muito baixas (menos de 0,5%) das fases de óxidos de lantânio (La₂O₃) e óxido de ferro (Fe₂O₃), respectivamente. Devido a quantidade de fase espúria ser muito baixa, o programa de refinamento não foi capaz de quantificar as fases nas amostras. O método de refinamento mostrou-se muito eficaz, apresentando um S_{Gof} para as amostras analisadas variando de 1,47 a 1,89. Os resultados mostram que para temperaturas mais baixas os picos de DRX apresentam-se mais largos quando comparados as amostras sintetizadas em maiores temperaturas. Este alargamento está relacionado diretamente com o decréscimo no tamanho das partículas, que será discutido posteriormente.

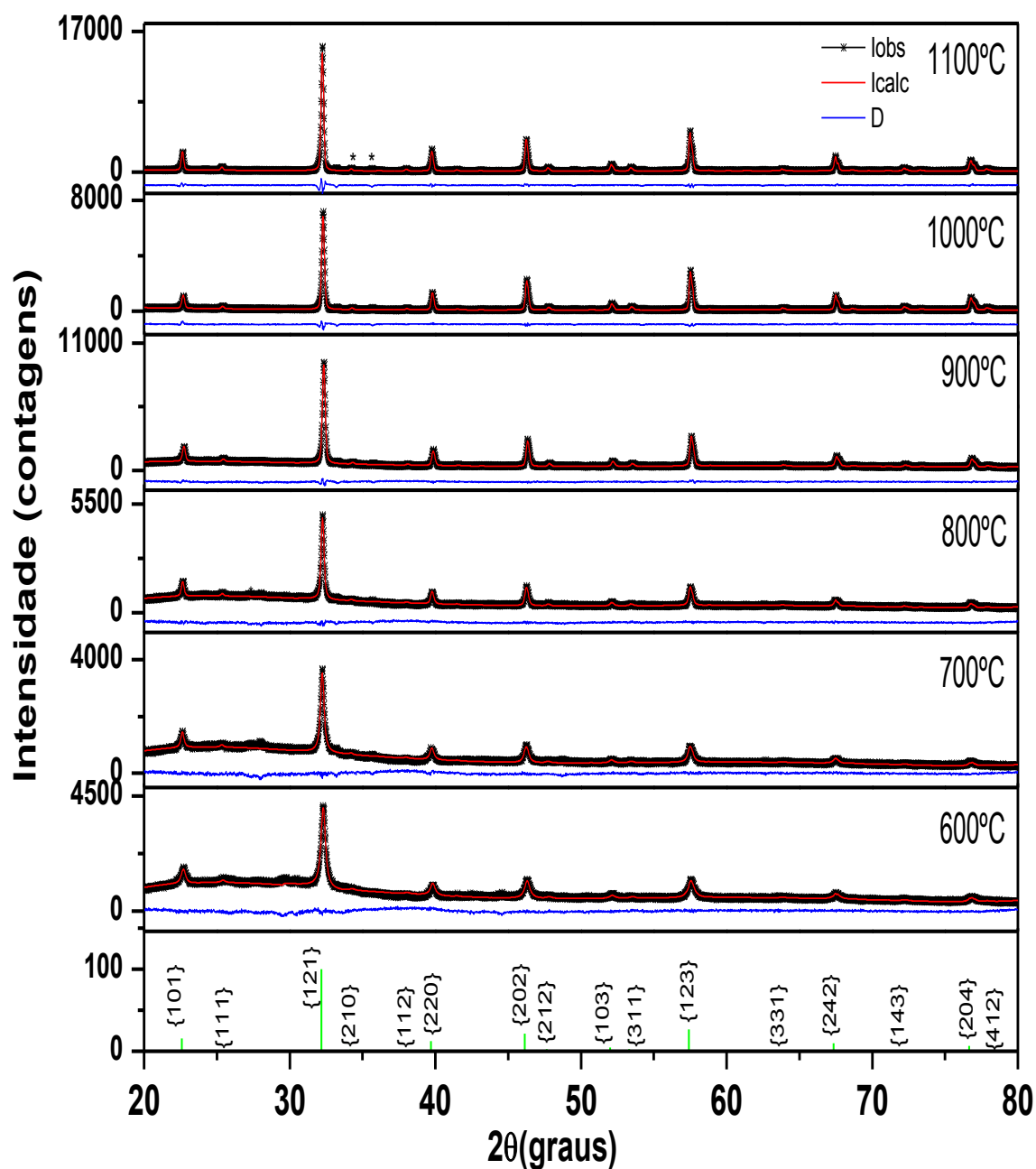


Figura 4.7: Padrão de DRX do sistema LaFeO_3 sem sacarose. O símbolo * indica a fase espúria presente na amostra e os índices $\{hkl\}$ indicam a família de planos cristalinos responsáveis por cada reflexão da amostra ortorrômbica de acordo com ICSD 084941 [23].

A Figura 4.8 mostra os resultados de DRX juntamente com refinamento Rietveld para as amostras preparadas com adição de 0,02 mol/L de sacarose. Esse sistema foi calcinado usando as mesmas condições de temperatura e tempo de síntese das amostras

anteriores. De forma similar aos resultados observados nas amostras obtidas sem a adição de sacarose, os padrões de difração mostram a formação de fase de LaFeO_3 com simetria

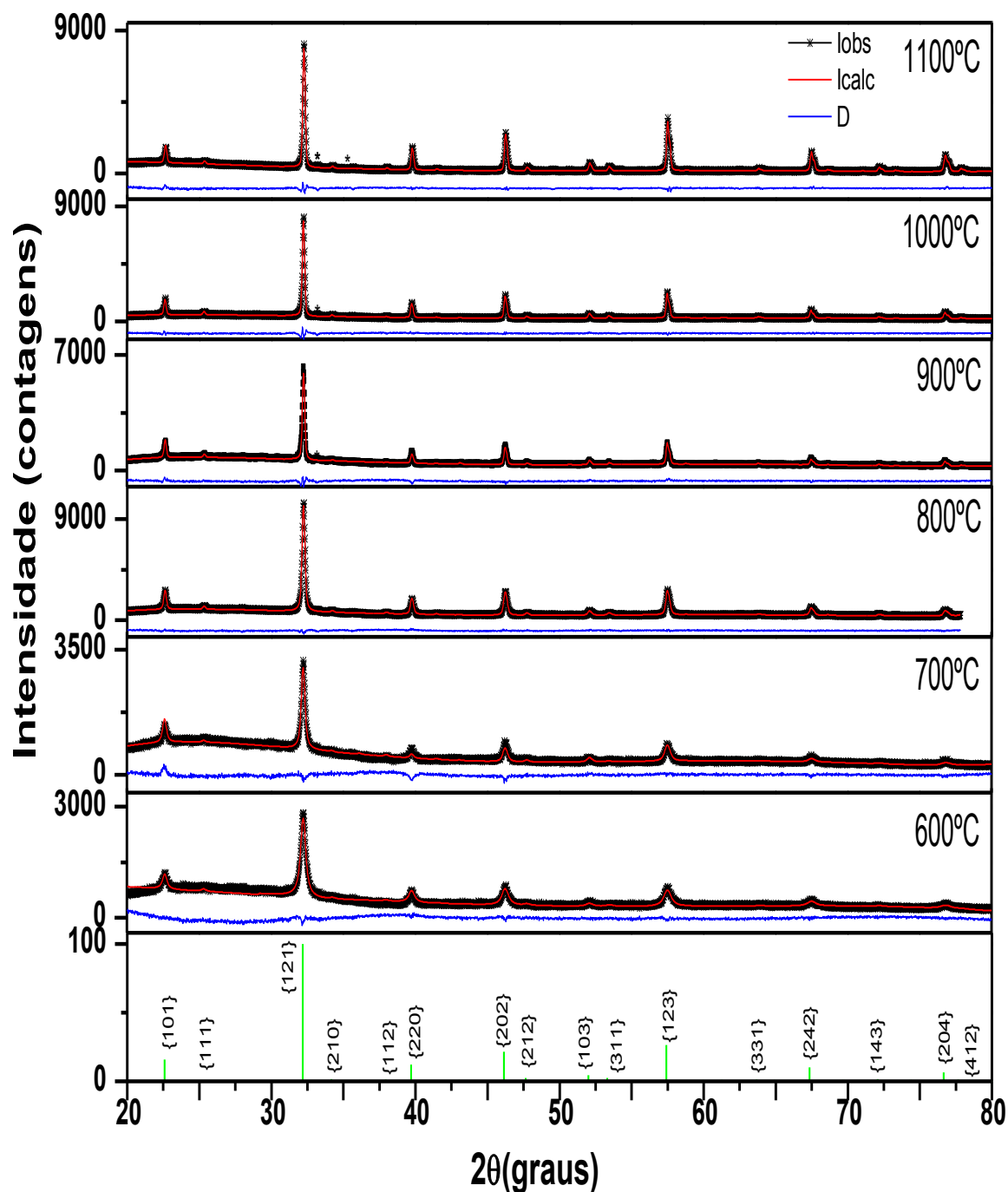


Figura 4.8: Padrão de DRX do sistema LaFeO_3 com 0,02mol/L de sacarose. O símbolo * indica a fase espúria presente na amostra e os índices {hkl} indicam a família de planos cristalinos responsáveis por cada reflexão da amostra ortorrômbica de acordo com ICSD 084941 [23].

ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pnma$. Outro conjunto de amostras, usando uma concentração de sacarose de 0,04 mol/L, também foi preparado sob as mesmas

condições térmicas anteriores. Os resultados de DRX dessas amostras são apresentados na Figura 4.9.

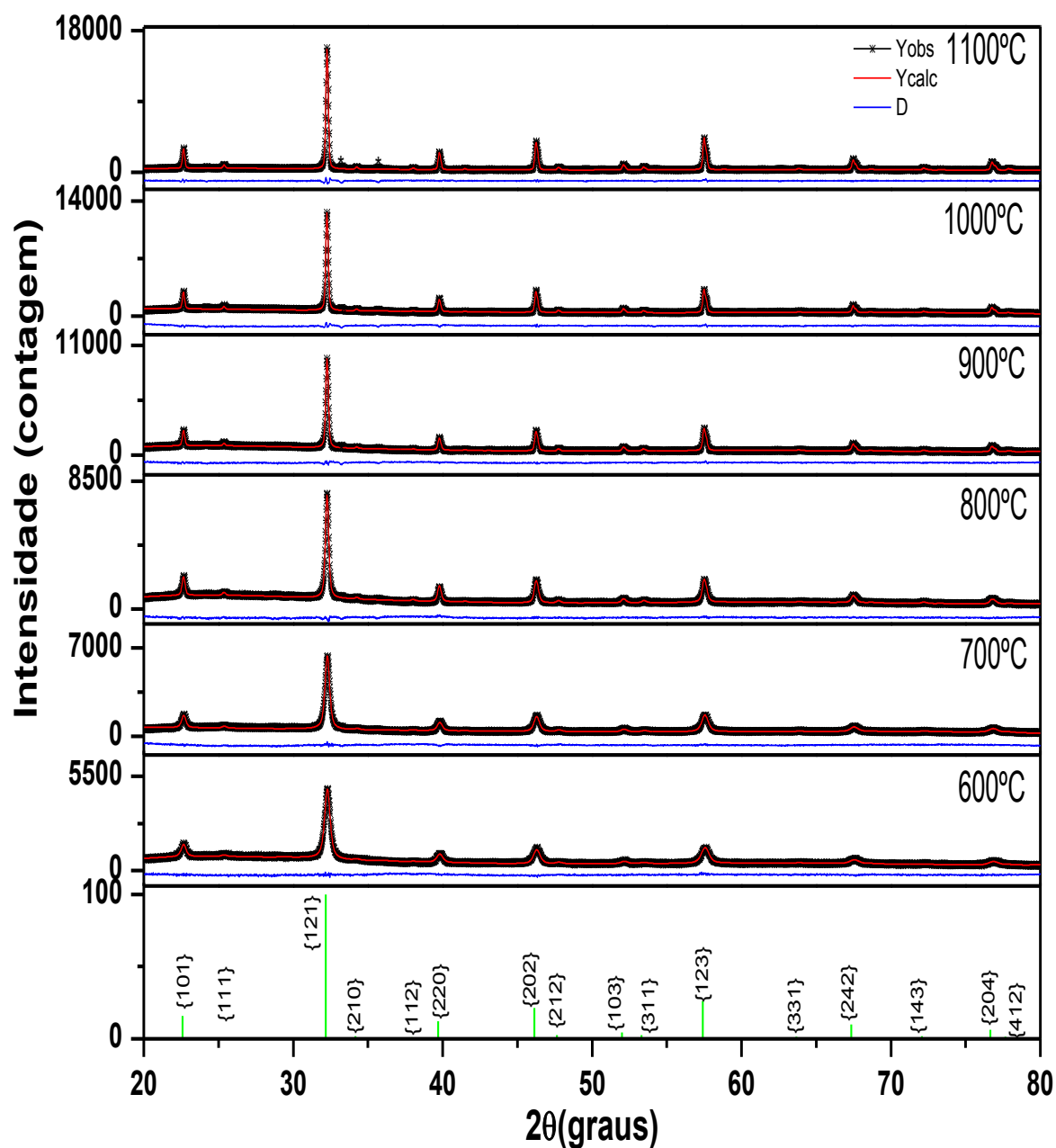


Figura 4.9: Padrão de DRX do sistema LaFeO_3 com 0,04mol/L de sacarose. O símbolo asterisco indica a fase espúria presente na amostra e os índices $\{hkl\}$ indicam os planos cristalinos responsáveis por cada reflexão da amostra ortorrômbica de acordo com ICSD 084941 [23].

A diferença observada nessas amostras foi o aparecimento da fase de Fe_2O_3 , visto que nas amostras anteriores foram observados as duas fases (La_2O_3 e Fe_2O_3). Outra diferença observada foi um suave aumento na largura dos picos da amostra em 600°C.

Esse resultado propõe uma redução do tamanho da partícula com o aumento da concentração da sacarose, porém, o aumento da temperatura de síntese reduz a quantidade de composto orgânico, não interferindo no processo de crescimento das partículas, ou seja, o carbono residual atua como uma barreira durante o crescimento.

Para os três conjunto de amostras do sistema LaFeO_3 obtidos, foi observado nos padrões de DRX um aumento do *background* na região de $20\text{-}30^\circ$, mais evidente nas amostras de 600°C . Acima de 800°C desaparece essa fase da amostras. Nós acreditamos que este comportamento esta associado a presença de uma pequena quantidade de material no estado amorfo, devido a temperatura não ser suficiente para cristalizar todo o material. Observamos um aumento considerável nas intensidades conforme o aumento na temperatura de calcinação, isso confirma que as amostras sintetizadas em mais altas temperaturas estão em um estado de maior ordem cristalina e maior tamanho de partícula. A tabela com os tamanhos médios de partículas obtidos para esses sistemas são mostrados na Tabela 4.2.

Para observar o comportamento microestrutural das amostras do sistema LaFeO_3 foram utilizados os valores dos parâmetros de rede, que são mostrados na Figura 4.10.

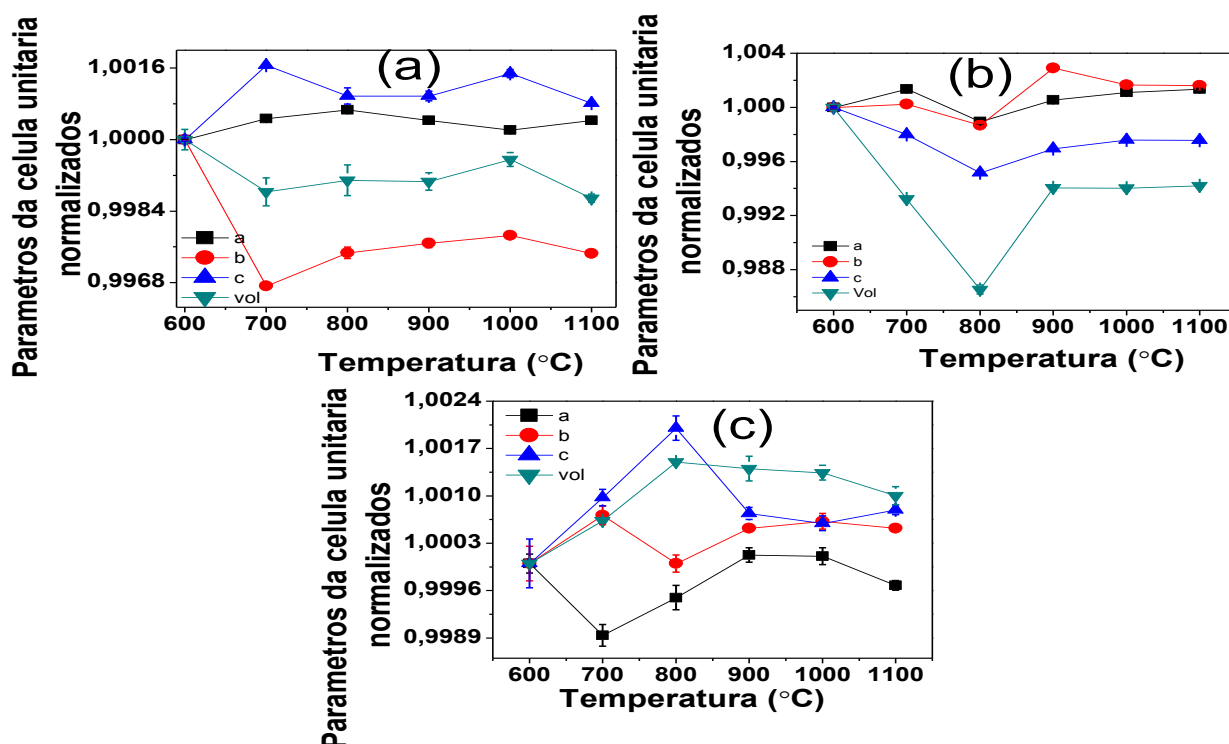


Figura 4.10: Parâmetros de rede a, b, c e volume (Vol) da célula unitária normalizados em 600°C para o sistema de LaFeO_3 (a) sem adição (b) com $0,02\text{mol/L}$ e (c) com $0,04\text{mol/L}$ de sacarose.

Os dados observado na Figura 4.10 mostra que para o sistema de amostras LaFeO_3 obtidas com e sem sacarose não segue nenhuma sistemática de expansão ou contração da célula unitária observada com o aumento da temperatura de síntese, como pode ser verificado na Figura 4.10. Entretanto, as amostras obtidas com uma concentração de 0,02 mol/L de sacarose foi detectado um comportamento de contração do volume a 800°C e outro que mantém estável no intervalo de alta temperatura de síntese (900-1100°C). Essa contração é determinado pelo parâmetro de rede c . Este comportamento pode estar relacionado à distorção ortorrômbica.

A Tabela 4.2 mostra os tamanhos médios das partículas estimados para amostras de LaFeO_3 preparadas sem adição e com 0,02 e 0,04 mol/L de sacarose, sintetizadas em temperaturas de 600 a 1100°C. Para este calculo foram usados os valores das larguras à meia altura dos picos de DRX mais intensos e aplicados a equação de Scherrer. Ressaltando que a largura real do pico foi corrigida após a remoção da largura instrumental estimada usando uma amostra padrão de hexaborato de lantânio (LaB_6).

Tabela 4.2: Tamanho das partículas das amostras obtidas com diferentes temperaturas de síntese (T_s) e com concentrações de sacarose (sac), todas calcinadas por 12 horas.

$T_s(^{\circ}\text{C})$	Tamanho (nm)		
	sem sac	0,02 mol/L	0,04 mol/L
600	28 ±4	20 ±1	16 ±1
700	35 ±6	28 ±4	21 ±2
800	53 ±5	47 ±6	39 ±4
900	57 ±5	60 ±2	76 ±1
1000	66 ±8	97 ±9	87 ±17
1100	75 ±11	108 ±34	89 ±26

Nesses resultados é observado aumento do tamanho da partícula com o aumento da temperatura de síntese para todos os conjuntos de amostra. Esta sistemática esta de bom acordo com as referencias [57,58], nos quais utilizavam métodos sol-gel e de pirólise nebulizada. Nesses trabalhos os tamanhos médios das partículas variam de 40 a 60 nm para as amostras sintetizadas entre 600 e 750°C. Entretanto, o método apresentado pelos autores, os tamanhos podem variar de 15 a 100 nm, a depender da condição térmica na

qual foi submetida. Além disso, os resultados da tabela mostram que os tamanhos de partículas são reduzidos com o aumento da concentração de sacarose (agente quelante). Essa influência é mais evidente principalmente nas amostras de 600 até 800°C. Já nas amostras sintetizadas acima desta temperatura não há uma mudança notável. Uma vez em temperaturas mais altas a composição orgânica das amostras reduz substancialmente, ao ponto de desaparecer em 1100°C.

Adicionalmente a esses resultados foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para que fosse possível observar a forma e tamanho das partículas produzidas, e comparar com o tamanho estimado pelos resultados de DRX. Na Figura 4.11 observam-se as imagens de MEV das amostras preparadas via cooprecipitação sintetizadas a 700°C, sem adição (a) e com adição de 0,02 (b) e 0,04 mol/L (c) de sacarose. Comparando os resultados dos tamanhos estimados por DRX com as imagens de MEV, não é tão evidente a diferença de tamanhos. Isso é aceitável devido as imagens apresentarem aglomerados, ficando impossibilitado de distinguir se os grãos apresentados são realmente de uma única partícula. Grosseiramente verifica-se que as partículas obtidas sem a presença de sacarose apresentam aglomerados maiores que pode caracterizar uma larga distribuição de tamanhos. Além disso, é possível verificar que as partículas apresentam uma morfologia tendendo a esferas. No entanto, devido à baixa resolução do microscópio não é possível afirmar.

Na Figura 4.11-c é possível observar também que as partículas preparadas com concentração maior de sacarose apresentam estruturas não muito bem definidas, o que caracteriza a presença de carbono em torno das partículas indicando assim, que mesmo o tratamento sendo em 700°C, não foi suficiente para remoção completa carbono.

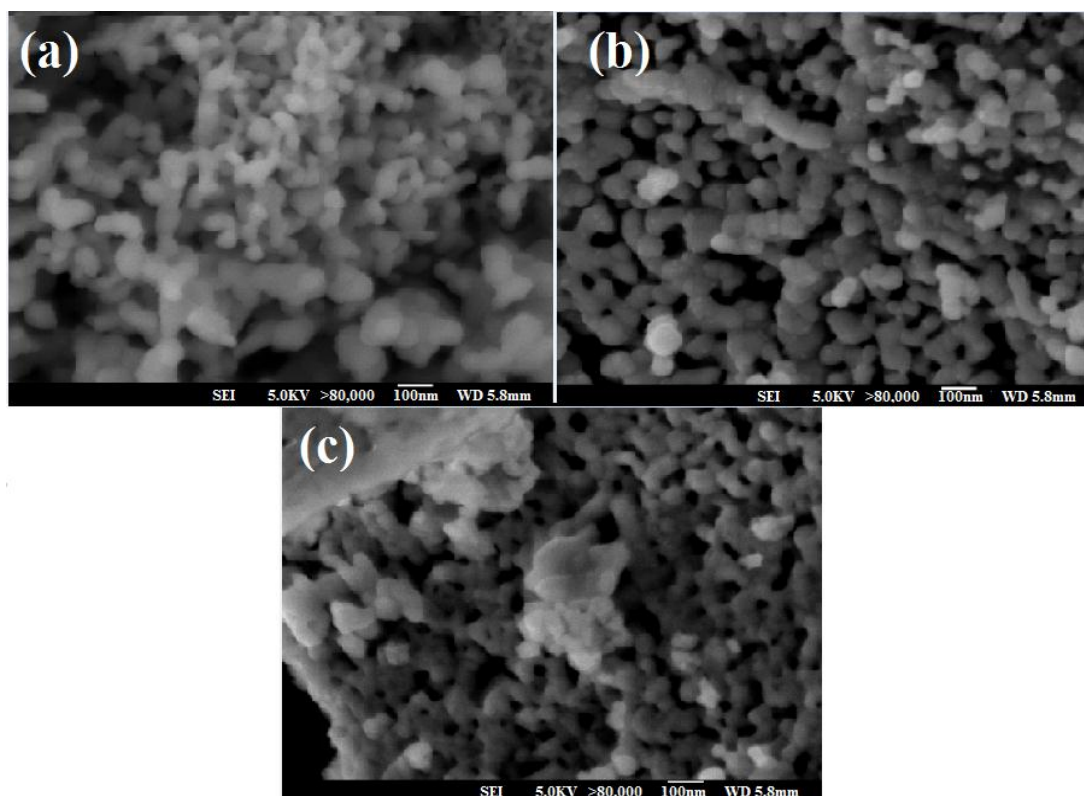


Figura 4.11: Microscopia eletrônica de varredura da amostra de LaFeO₃ calcinada a 700°C (a) sem adição (b) com 0,02 mol/L e (c) com 0,04 mol/L de sacarose.

Para caracterização magnética do sistema de LaFeO₃ sem sacarose foi utilizado um magnetômetro MPMS com sensor SQUID, disponível no Departamento de Física da UFS. Foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura no modo DC numa faixa de temperatura de 2 a 400K com campo aplicado de até 100 Oe. As medidas em função da temperatura foram executadas no modo ZFC-FC. Para este tipo de caracterização só foi realizado medidas no conjunto de amostras obtidas sem a adição de sacarose.

Através dos resultados apresentados na Figura 4.12 podemos observar um comportamento antiferromagnético do sistema de amostras mostrado. Isso é confirmado quando fazemos o inverso da susceptibilidade em função da temperatura, o ajuste linear na parte paramagnética corta o eixo negativo da temperatura. Na figura é possível observar que para todas as amostras, as curvas ZFC e FC não se cruzam oque indica uma larga distribuição de temperatura de bloqueio. Apesar de não ter sido verificado através dos resultados de MEV, este comportamento nas curvas esta associado a uma larga distribuição de tamanhos de partículas. Entretanto, é possível que este comportamento pode também

estar relacionado com as interações magnéticas, uma vez que a temperatura de bloqueio média depende fortemente das interações.

Diferentemente da amostra sintetizada a 600°C, nas demais amostras foi possível detectar três máximos nas curvas ZFC. Dois desses máximos podem estar associados as duas temperaturas de bloqueio, indicando que essas amostras apresentam uma distribuição de tamanhos de partículas bimodal. Já o outro máximo próximo a 250K (ver gráfico inserido na figura 4.12), esta associado a uma transição magnética correspondente a uma transição observada no composto Fe_2O_3 ; chamada de transição de Morin [39]. Apesar de não termos detectado esta fase nos padrões de DRX é provável que uma pequena concentração desta fase esteja presente nessas três amostras. De acordo com as curvas, também foi possível observar que a amostra sintetizada a 600°C apresenta somente um máximo, o qual pode esta associada a temperatura de bloqueio próximo de 60K, a qual esta em bom acordo com os resultados de DRX, isto é, menor tamanho de partícula menor temperatura de bloqueio.

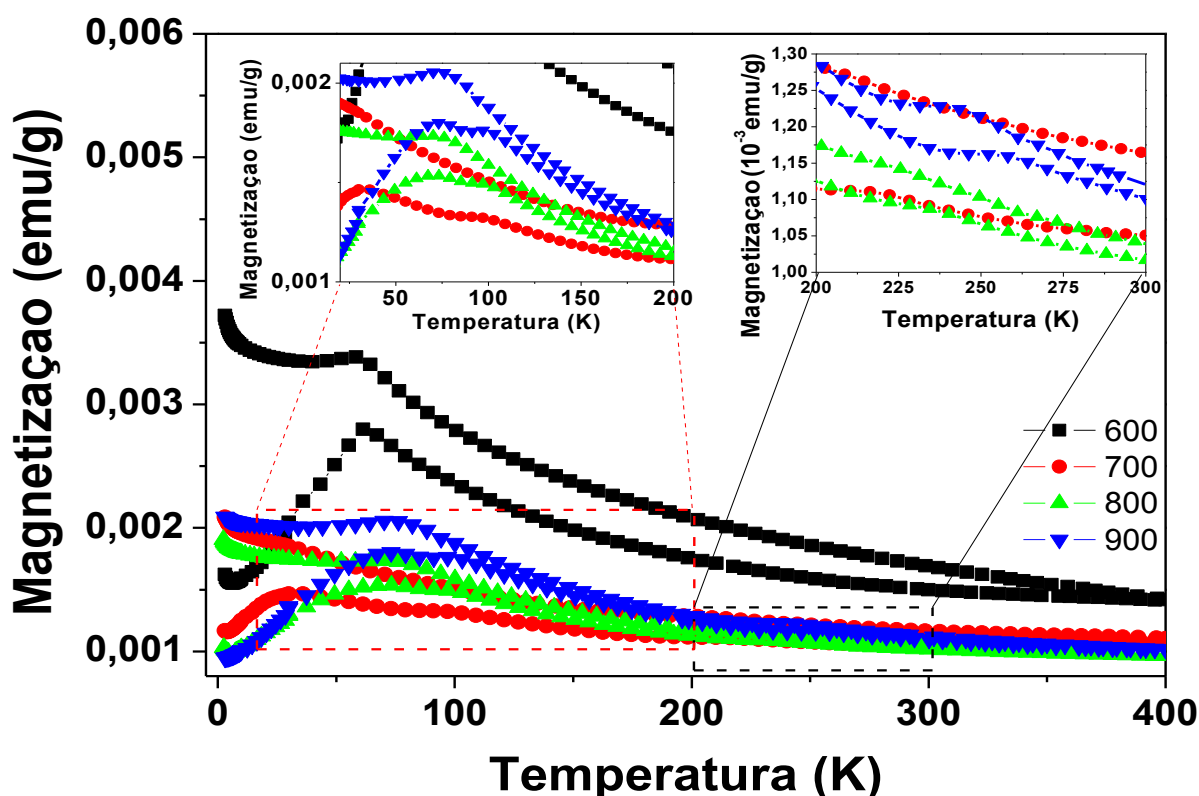


Figura 4.12: Curvas ZFC-FC Do sistema LaFeO_3 sem sacarose com temperaturas de síntese variando de 600-900°C.

4.3 LaMnO_3

Nesta etapa do trabalho foi estudado o conjunto de amostras de LaMnO_3 . Estas amostras foram preparadas seguindo o procedimento experimental e temperaturas de síntese dos sistemas anteriores. A única modificação foi a mudança do sal de manganês; cloreto de manganês ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99% da sigma-aldrich). As diferentes temperaturas de síntese teve por objetivo, obter nanopartículas com diferentes tamanhos, a fim de estudar o efeito do tamanho nas propriedades magnéticas. Para estes sistemas as amostras iniciais foram sintetizadas em dois tipos de atmosfera, primeiramente em ar e um segundo caso com aplicação de fluxo de argônio. Sendo que o último procedimento adotado para outros conjuntos de amostras de LaMnO_3 . Para as amostras calcinadas em argônio foram preparados sistemas sem e com adição de 0,02 e 0,04 mol/L de sacarose.

A Figura 4.13 mostra os padrões de DRX experimental e calculado pelo método de refinamento Rietveld do conjunto de amostras de LaMnO_3 calcinada em ar, sintetizadas em 700, 900 e 1100°C.

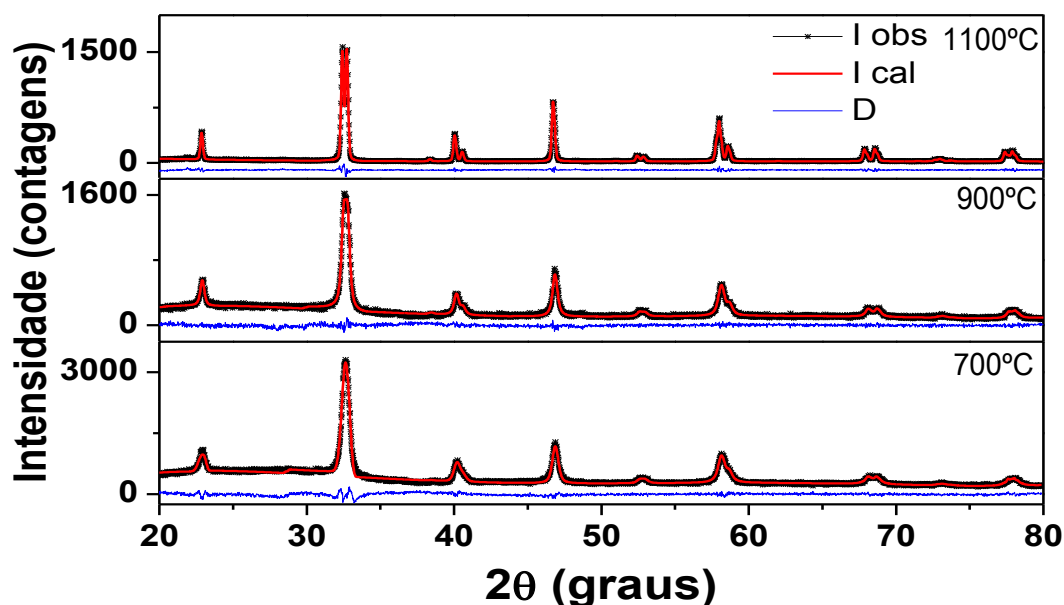


Figura 4.13: Padrão de DRX do sistema LaMnO_3 calcinada em atmosfera oxidante.

Os resultados indicam a formação da fase única de LaMnO_3 pertencente ao grupo espacial R-3c. Através do refinamento, foram obtidos os valores da largura à meia altura dos picos de difração mais intensos, e utilizando a equação de Scherrer foram calculados

os valores do tamanho médio de partículas. Os valores obtidos foram 26 (± 6), 30 (± 2) e 52 (± 1), para as amostras sintetizadas em 700, 900 e 1100°C, respectivamente. Esses resultados se assemelham com os resultados reportados no trabalho de Nogueira e colaboradores, onde observaram com DRX e microscopia eletrônica de transmissão (MET) que as amostras obtidas usando o método citrate sintetizadas a 1000°C apresentaram tamanhos médios de partículas de 50nm [58]. Para comparar os resultados calculados através de DRX e observar a morfologia das partículas, foram obtidas imagens de MEV para todas as três amostras. Na Figura 4.14 as micrografias indicam que existe uma diferença entre os tamanhos calculados por DRX e os observados por microscopia. Entretanto esta diferença pode estar relacionada à formação de aglomerados de partículas formando os grãos apresentados nas imagens. Já em relação a morfologia dos grãos observados nas amostras sintetizadas em 700°C, é semelhante a alteres.

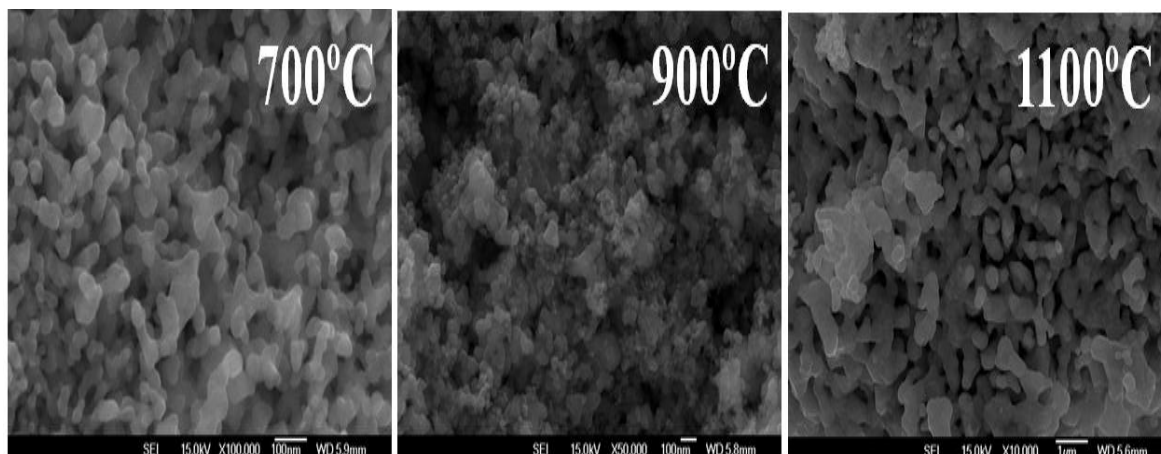


Figura 4.14: Microscopia eletrônica de varredura da amostra de LaMnO_3 calcinada em atmosfera oxidante, a 700, 900 e 1100°C.

Para este conjunto de amostras foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC com campo aplicado de 100 Oe, e medidas de magnetização em função do campo, realizadas em 2K. Os resultados mostram que as amostras apresentam um comportamento antiferromagnético com temperatura de Néel decrescendo quando o tamanho da partícula diminui. Isso pode ser visualizado no gráfico da derivada da magnetização em função da temperatura inserido na Figura 4.15.

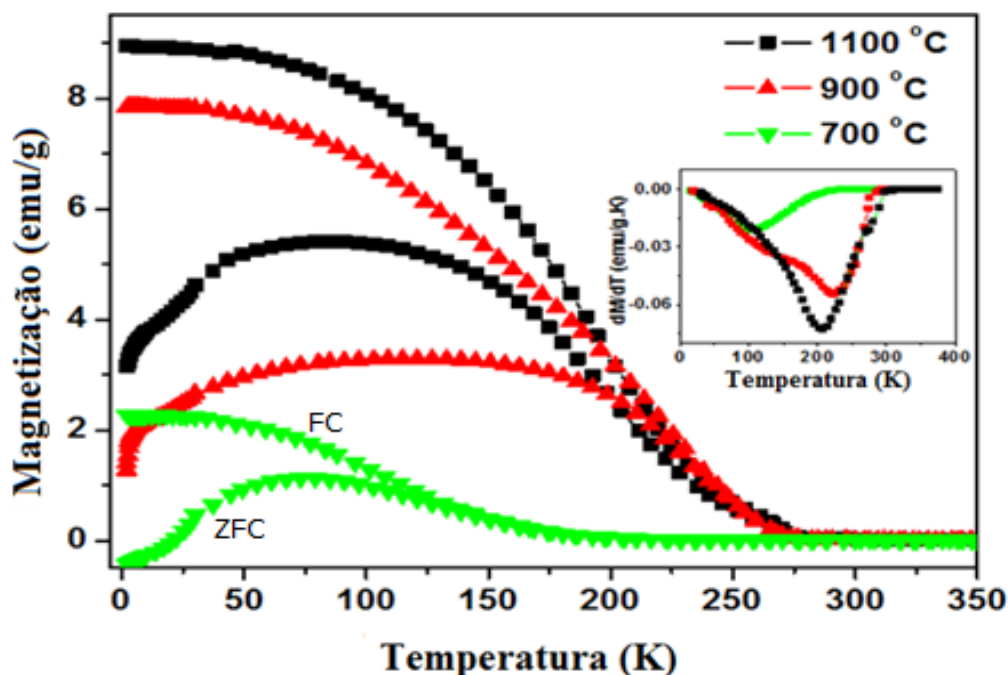


Figura 4.15: Curvas de magnetização ZFC-FC Do sistema LaMnO_3 calcinada em atmosfera oxidante, com temperaturas de síntese 700, 900 e 1100°C. O gráfico inserido é a derivada da magnetização DM/DT .

É possível verificar que a amostra sintetizada a 700°C apresenta uma temperatura de bloqueio mais baixa que para as demais amostras, que está em bom acordo com a teoria de superparamagnetismo. Entretanto, um aumento da magnetização com o aumento da temperatura de síntese contradiz a mesma teoria visto que os spins em estados não compensados na superfície fazem com que o momento magnético da partícula aumente. Entretanto, nós acreditamos que este aumento seja proveniente do aumento da fase ferromagnética do LaMnO_3 , uma vez que este composto pode apresentar diferentes comportamento magnéticos (*antiferromagnético*, *spin glass*, *spin canted* e um *isolante ferromagnético*). Essas mudanças nas propriedades magnéticas estão diretamente ligadas a razão entre a estequiometria dos sítios de La e Mn [59]. Este tipo de comportamento também foi observado nas medidas de magnetização em função do campo realizadas em 2K (Figura 4.16).

A análise da figura 4.16 mostra que o campo coercivo é relativamente fraco nas amostras sintetizadas em 900 e 1100°C, e ocorre um leve aumento na amostra sintetizada a 700°C. Esta última medida indica um início de ferromagnetismo no sistema abaixo de T_C . Esse comportamento ferromagnético abaixo de T_C , e o aumento da magnetização com partículas de tamanho crescente, podem ser explicados em termos de um mecanismo de dupla troca. Alguns autores [60,61] têm mostrado que esse aumento da magnetização esta

relacionado com o excesso de oxigênio. Essa coexistência de íons Mn^{3+} e Mn^{4+} induzem a formação de um volume relativo de clusters ferromagnéticos e antiferromagnéticos na matriz de LaMnO_3 , que aumenta com o tamanho de partículas [59].

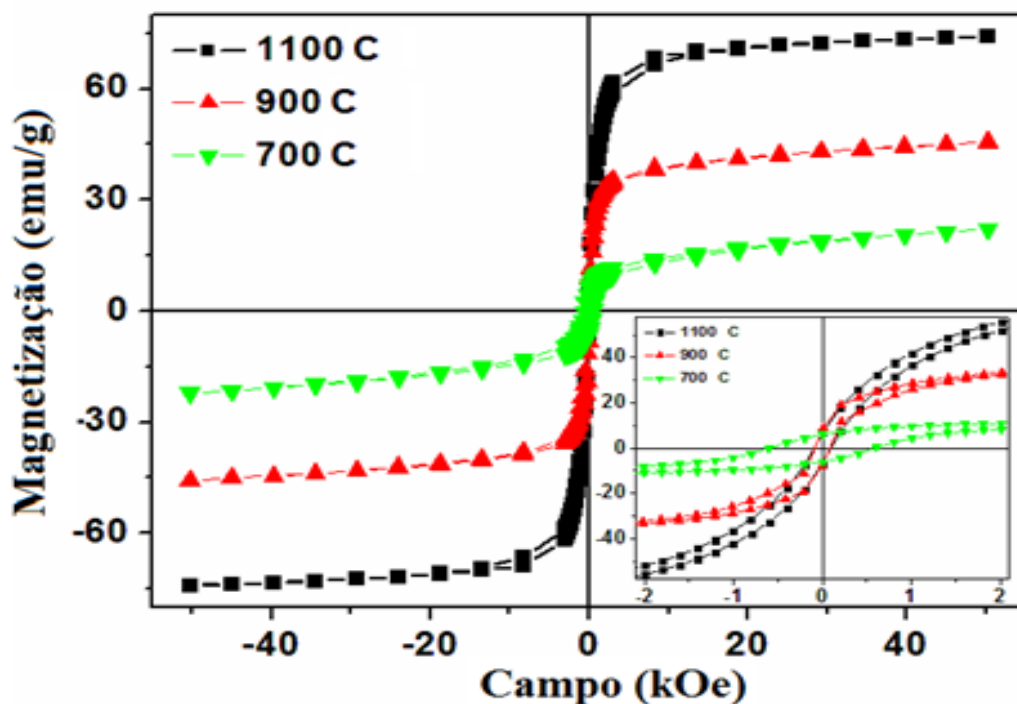


Figura 4.16: Curvas de magnetização em função do campo a 2K, para o sistema LaMnO_3 calcinada em ar com temperaturas de síntese 700, 900 e 1100°C.

Com objetivo de entender as propriedades magnéticas devido ao excesso de oxigênio foram preparados três sistemas LaMnO_3 calcinados sob fluxo de argônio, um sem adição de sacarose e outros dois com 0,02 e 0,04 mol/L de sacarose, variando a temperatura de calcinação. Todas as séries dos sistemas LaMnO_3 foram preparadas com tempo de síntese em 12 horas. Entretanto, as análises magnéticas para este conjunto de amostras não foram realizadas devido a problemas técnicos no magnetômetro do Departamento de Física da UFS. Assim serão apresentados somente às análises de difração de raios X.

Na Figura 4.17 temos o padrão de difração de raios X experimental e calculado pelo método de refinamento Rietveld para o conjunto de amostras do sistema LaMnO_3 obtidas sem sacarose, calcinadas sob fluxo de argônio em temperaturas que variam de 600 a 1100°C.

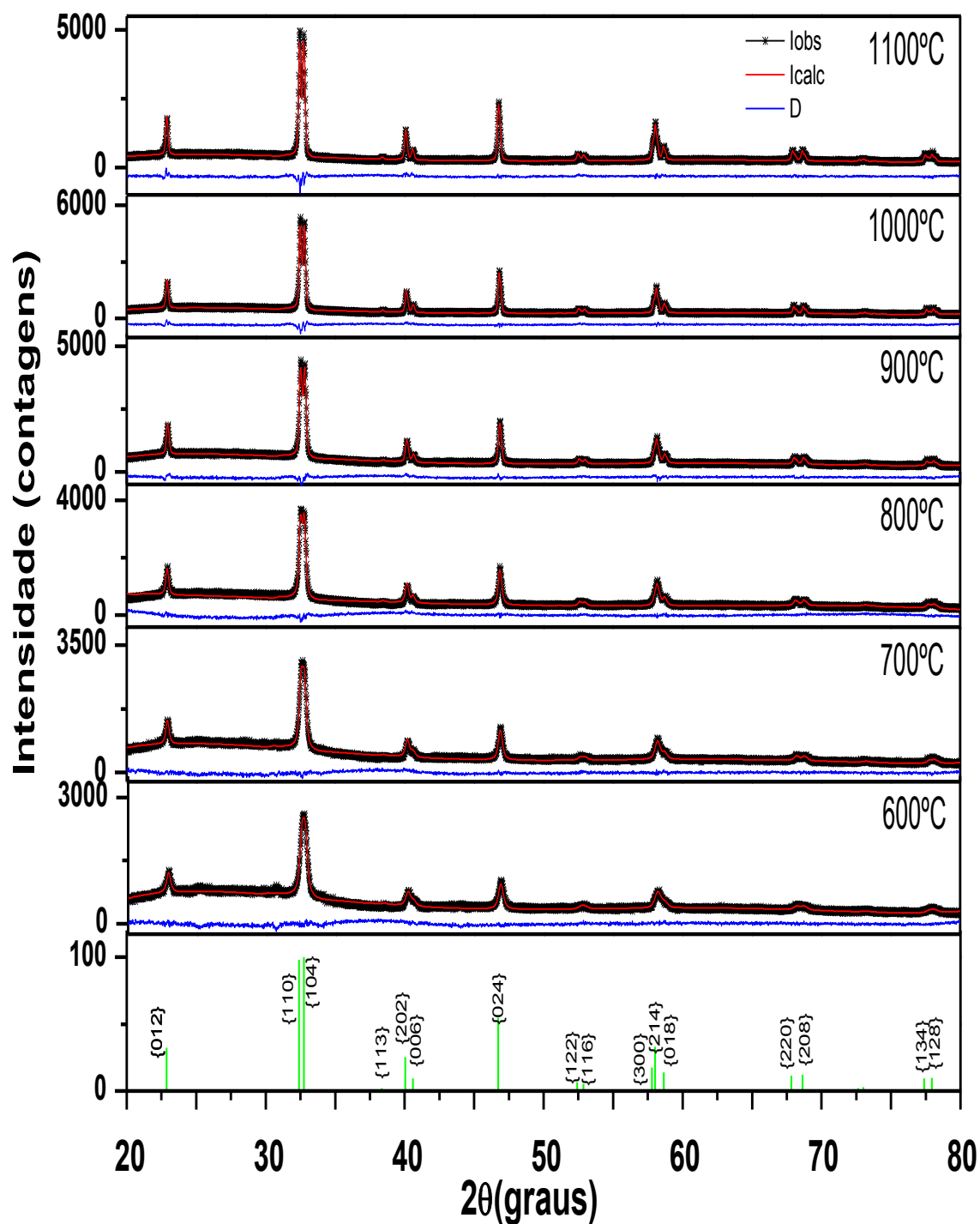


Figura 4.17: Padrão de DRX do sistema LaMnO_3 sem sacarose. Os índices $\{hkl\}$ indicam a família de planos cristalinos responsáveis por cada reflexão da amostra ortorrômbica de acordo com ICSD 082320 [23].

Os resultados de DRX juntamente com o refinamento confirma a formação da fase única de LaMnO_3 com estrutura romboédrica pertencente ao grupo espacial R-3c. Apesar das amostras serem preparadas sob fluxo de argônio, as amostras apresentaram uma

pequena quantidade de excesso de oxigênio estimado através do refinamento. Esses valores não serão apresentados ate porque, as amostras não foram caracterizadas magneticamente.

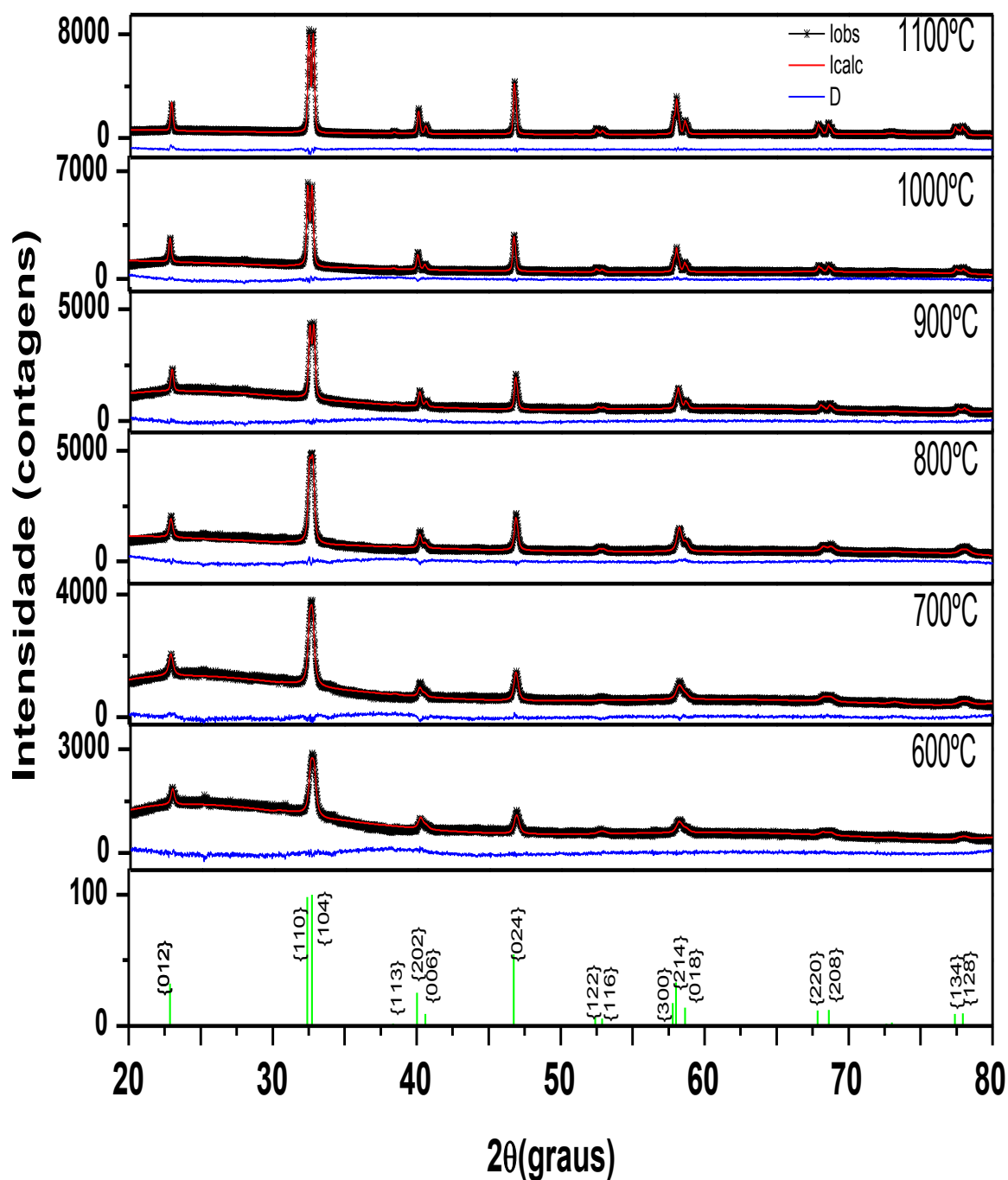


Figura 4.18: Padrão de DRX do sistema LaMnO₃ com 0,02mol/L de sacarose. Os índices {hkl} indicam a família de planos cristalinos responsáveis por cada reflexão da amostra ortorrômica de acordo com ICSD 082320 [23].

Dos resultados é visível o estreitamento dos picos com o aumento da temperatura de síntese, uma vez que este estreitamento esta relacionado com o aumento do tamanho das

partículas. Para melhor visualizar este comportamento verifica--se o pico mais intenso, onde a família de planos $\{110\}$ e $\{104\}$ se separam com o aumento da T_s .

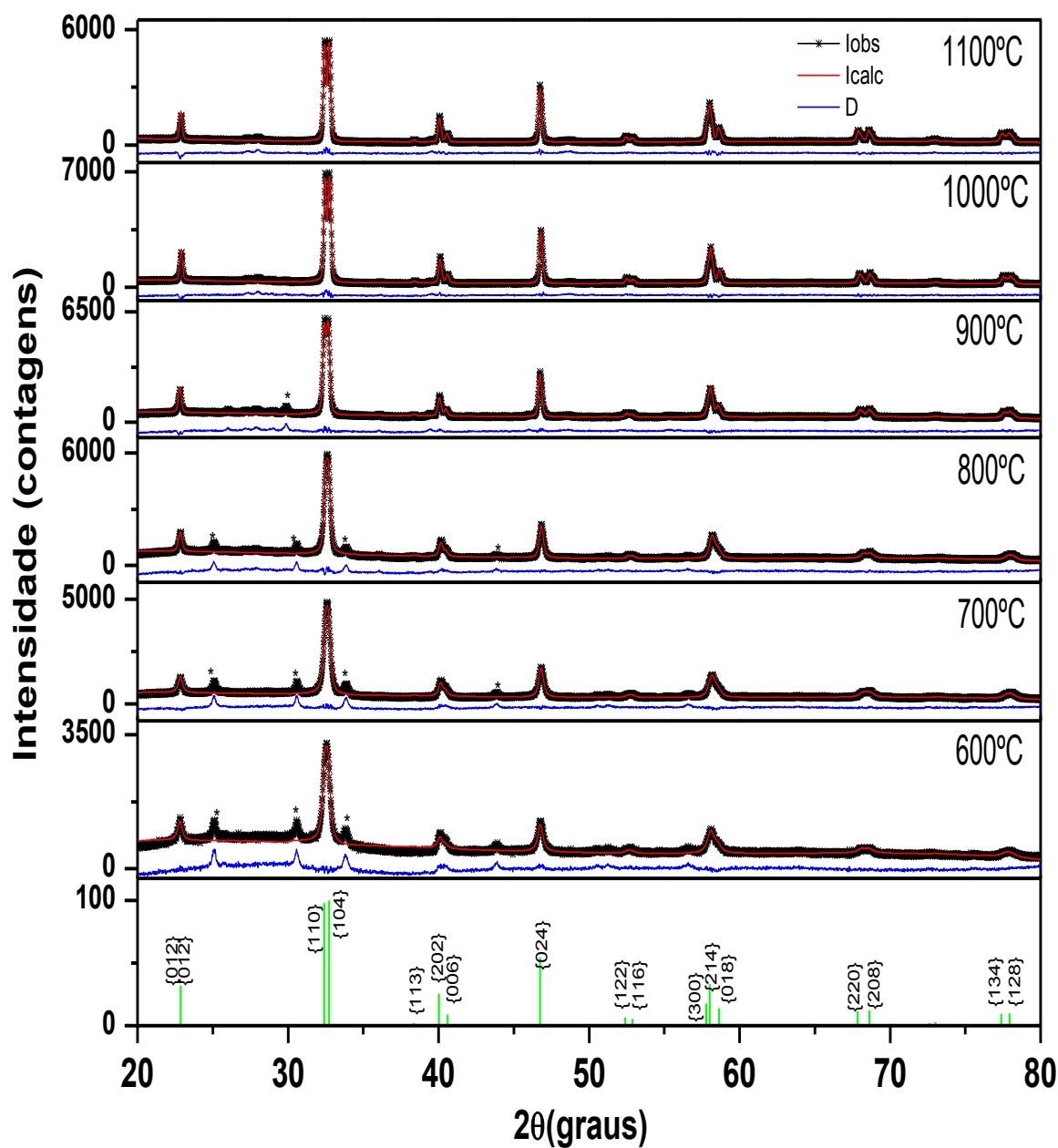


Figura 4.19: Padrão de DRX do sistema LaMnO₃ com adição de 0,04mol/L de sacarose. Os símbolo * indica as fases espúrias e os índices $\{hkl\}$ indicam a família de planos cristalinos responsáveis por cada reflexão da amostra ortorrômbica de acordo com ICSD 082320 [23].

Outro fator observado foi o incremento da intensidade com o aumento da T_s , indicando um aumento na ordem das amostras obtidas em mais altas temperaturas. De

forma similar ao resultado anterior foi observado a formação da fase de LaMnO_3 para todas as amostras com uma concentração de 0,02mol/L de sacarose.

A única diferença encontrada em ambos os sistemas foi à presença de uma elevação no *background* na amostra sintetizada em 900°C. Este fato pode ser associado com a existência de fases no estado amorfo. É evidente que poderíamos estar associando esse incremento no *background* a presença de compostos orgânicos ainda presentes na amostra. No entanto, nas amostras preparadas com uma concentração maior de sacarose (Figura 4.19) esta é somente observada na amostra em 600°C. Por outro lado, todas as amostras obtidas em 0,04 mol/L de sacarose foi observada a presença da fase indesejada de La_2O_3 . Este fato pode ter ocorrido devido a erros de estequiometria no processo de preparação da solução.

Na Figura 4.20 são mostrados os valores dos parâmetros de rede de todos os sistemas de amostra de LaMnO_3 sintetizadas com atmosfera de argônio em função da temperatura de síntese.

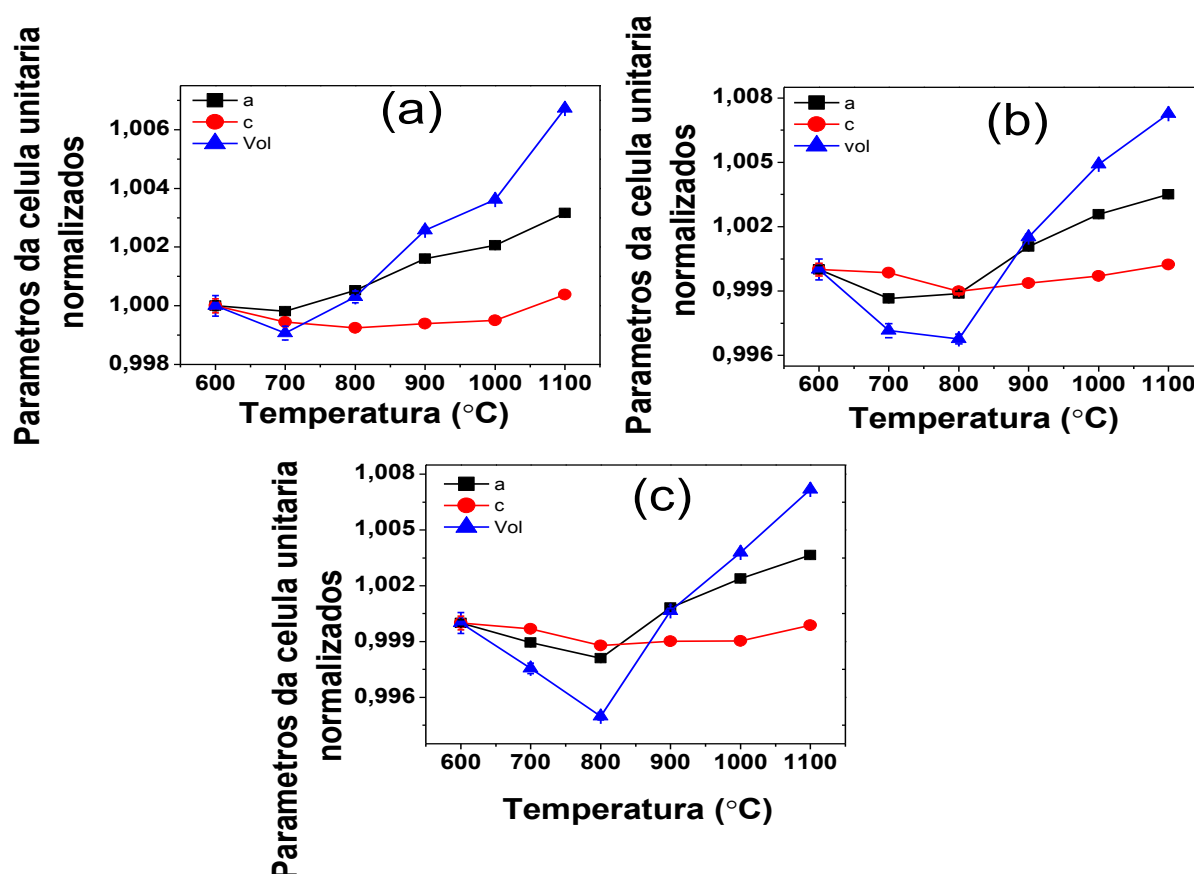


Figura 4.20: Parâmetros de rede a, b, c e volume (Vol) da célula unitária normalizados em 600°C para o sistema de LaMnO_3 (a) sem adição, (b) com 0,02 e (c) 0,04mol/L de sacarose.

Nesta figura é possível observar nas amostras sintetizadas a partir de 700°C (Figura 4.20- a) e obtidas se adição de sacarose, um aumento contínuo dos parâmetros de rede a e b , e uma pequena variação dos parâmetros de rede na direção c . Este mesmo comportamento é observado em todas as amostras preparadas com a sacarose quando sintetizadas a partir de 800°C (Figura 4.20-b e c). O fato de que os parâmetros de rede das amostras preparadas com sacarose tenham o mesmo comportamento sistemático das amostras obtidas sem a sacarose apresentar somente a partir de 800°C, indica que o precursor orgânico é eliminado a partir desta temperatura, e que a matéria orgânica já não influencia no processo de crescimento das partículas e sim, a temperatura tem um fator decisivo no crescimento. Essa discussão fica mais fortalecida quando são apresentados os valores dos tamanhos médios das partículas que se encontram na Tabela 4.3.

A Tabela 4.3 mostra os tamanhos médios das partículas para amostras de LaMnO_3 sintetizadas de 600 até 1100°C sem sacarose, com 0,02 e 0,04 mol/L. Esses tamanhos foram calculados com uso da equação de Scherrer (equação 3.8), com a correção das larguras instrumentais usando o padrão do hexaborato de lantânio.

Tabela 4.3: Tamanho das partículas das amostras obtidas com diferentes temperaturas de síntese (T_s) e diferentes concentrações de sacarose (sac), todas calcinadas por 12 horas.

$T_s(^{\circ}\text{C})$	Tamanho (nm)		
	sem sac	0,02 mol/L sac	0,04 mol/L sac
600	22 $\pm$ 3	24 $\pm$ 1	24 $\pm$ 2
700	28 $\pm$ 4	26 $\pm$ 2	26 $\pm$ 3
800	39 $\pm$ 2	38 $\pm$ 2	33 $\pm$ 4
900	50 $\pm$ 5	56 $\pm$ 6	46 $\pm$ 5
1000	75 $\pm$ 8	71 $\pm$ 8	61 $\pm$ 9
1100	78 $\pm$ 9	80 $\pm$ 10	57 $\pm$ 8

Os resultados que se encontram na tabela mostram que os tamanhos médios de partículas aumentam com o aumento da temperatura de síntese. Isso pode ser observado nos padrões de DRX pelo estreitamento dos picos de difração. Para os sistemas com adição de sacarose não foi observado mudanças significativas no tamanho quando comparadas as amostras obtidas sem a adição. Isso mostra que a sacarose não influencia significativamente no crescimento desses sistema.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O principal resultado deste trabalho foi a eficácia que o método de cooprecipitação apresentou para obtenção de nanopartículas dos compostos $\text{La}(\text{Cr}, \text{Fe} \text{ e } \text{Mn})\text{O}_3$ com tamanhos de 20 a 100 nm. As análises dos padrões de DRX também mostram que algumas amostras apresentaram a formação de fases indesejadas, orem uma quantidade muito baixa (a qual nós acreditamos ser menor que 0,5%). Além disso, foi possível verificar que a inserção de sacarose influenciou positivamente no crescimento das nanopartículas, destacando a concentração de 0,02 mol/L, a qual apresentou melhor controle.

Em todos os padrões de DRX foi observado um aumento do *background* nas regiões de 20-30° nas amostras sintetizadas em mais baixa temperatura. Acreditamos que esse fenômeno esta relacionado com o baixo grau de ordem cristalina. Indicando que a temperatura não é suficiente para cristalizar totalmente a amostra, visto que com o aumento da temperatura esse incremento desaparece.

Resultados de DRX juntamente com o refinamento Rietveld mostram que a fase LaCrO_3 foi obtida em todos os conjuntos de amostras preparados e identificadas com simetria ortorrômbica e grupo espacial *Pbmn*. Um estreitamento dos picos de DRX foi observado com o aumento da temperatura de síntese apenas nas amostras obtidas com adição de sacarose. Com a adição de sacarose numa concentração de 0,02mol/L desse sistema, foi possível obter amostra com fase única em 600°C, diferentemente dos outros conjuntos de amostras. Além disso, foi possível verificar que as amostras obtidas nessas condições é possível ter um melhor controle de tamanho de partículas.

No sistema LaFeO_3 todos os conjuntos de amostras preparadas também apresentaram a formação da fase principal identificados com grupo espacial ortorrômbica e

simetria $Pnma$. De forma similar aos resultados observados para as amostras de $LaCrO_3$, ocorreu a formação de quantidades muito baixas de fase espúrias em $800^\circ C$. Entretanto, para o sistema de amostras $LaFeO_3$ sintetizadas em mais baixa temperatura foi observado fase indesejada somente nas amostras preparadas sem adição de sacarose. Além disso, foi observado que as amostras sintetizadas em temperaturas superiores a $800^\circ C$, a sacarose não influencia mais no processo de crescimento das partículas.

Em relação as amostras dos sistemas $LaMnO_3$, encontramos a fase principal em todas as amostras, apresentando excesso de oxigênio independentemente do fluxo de gas aplicado na sintetização. Eles foram identificados com simetria romboédrica e grupo espacial $R-3c$. para este sistemas também foi observado o aumento do tamanho das partículas com o aumento da temperatura de síntese. Por outro lado, não foi observadas mudanças nos tamanhos as partículas com o aumento da concentração de sacarose.

Do ponto de vista magnético, observamos que os resultados de magnetização obtidos indicam que todas as amostras caracterizadas apresentaram resultados similares aos encontrados na literatura $LaCrO_3$ [22], $LaFeO_3$ [26] e $LaMnO_3$ [59]. Além disso, foi verificado que o sistema $LaCrO_3$ apresenta transição antiferromagnética em cerca de 290K, e esta temperatura não variou , independentemente se a amostra foi preparada com sacarose ou não. Entretanto, nos creditamos que a não mudança da T_N esta relacionada com a proximidade dos tamanhos das partículas.

Os resultados de magnetização para o sistema $LaFeO_3$ sem adição de sacarose mostram que para a amostra obtida em $600^\circ C$ a temperatura de bloqueio está abaixo das outras amostras obtidas. Além disso, as demais amostras foram observados três máximos nas curvas, que podem estão relacionado com duas temperaturas de bloqueio, indicando uma distribuição de tamanhos bimodal, e outro máximo próximo de 250K, pode estar associado a uma transição magnética, que ocorre em hematitas, apesar dos resultados de DRX não apresentar esta fase.

Todas as amostras estudados por magnetização do sistema $LaMnO_3$ apresentaram um comportamento antiferromagnético, assim como, uma redução da T_N com o decréscimo do tamanho das partículas. Por outro lado, um aumento incomum da magnetização as partículas de maior tamanho são explicados em termos de mecanismo de dupla troca, ou que esse aumento esta relacionada com o excesso de oxigênio na estrutura.

Essas discussões permitem estabelecer algumas perspectivas imediatas. Como melhorar o método de síntese dos sistemas propostos neste trabalho com adição de sacarose. Fazer medidas de magnetização para todas as amostras, a fim de estudar o comportamento da magnetização em função dos tamanhos das nanopartículas de um modo mais geral. Fazer medidas de DRX em altas temperaturas para observar transições estruturais. Realizar medidas com feixe mais intenso, disponível no CNPEM para obter uma melhor definição dos picos e observar se realmente está ocorrendo uma transição de simetria pontual nos sistemas preparados.

REFERÊNCIAS

- [1] L. G. Tejuca; J. L. G. Fierro. **Properties and applications of perovskite-type oxides**. 1 ed. Marcel Dekker Inc. 1993. 382p.
- [2] T. A. Kaplan; S. D. Mahanti. **Physics of manganites**. 1 ed. New York. Kluwer Academic, 1999. 296p.
- [3] J. G. BEDNORZ; K. A. MULLER. Possible high superconductivity in the Ba-La-Cu-0 system. **Z. Phys. B**, v. 64, p. 189-193, 1986.
- [4] J.F. Scott. **Ferroelectric memories**. 1 ed. Springer. 2000. 248p.
- [5] A. S. Bhalla; R. Guo; R. Roy. The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology. **Mat. Res. Innovat**, v. 4, p. 3-26, 2000.
- [6] C. T. Meneses; E. de Biasi; W. C. Nunes; J. G. S. Duque; S. K. Sharma; M. Knobel. Competing interparticle interactions and surface anisotropy in NiO nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 108, 013909, 2010.
- [7] M. P. Pechini. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. **United States Patent Office**, nº 3.330.697, 1967.
- [8] F. Porta. Colloids and Surfaces A: Physicochem. **Eng. Aspects**, v. 155, p. 395–404, 1999.
- [9] J. Park; E. Kang; S. U. Son¹; H. M. Park; M. K. Lee; J. Kim; K. W. Kim; H. J. Noh; J. H. Park; C. J. Bae; J. G. Park; T. Hyeon. Monodisperse Nanoparticles of Ni and NiO: Synthesis, Characterization, Self-Assembled Superlattices, and Catalytic Applications in the Suzuki Coupling Reaction. **Adv. Mater**, v. 17, p. 429-434, 2005.
- [10] Z. Z. L. C. Q. Yan; X. Fu. Study on the preparation of nanometer perovskite-type complex oxide LaFeO₃ by sol-gel method. **Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts**, v. 91, p. 647-655, 1995.
- [11] N. A. Hill; Why are there so few magnetic ferroelectrics? **J. Phys. Chem. B**, v. 104, p. 6694-6709, 2000.

- [12] A. C. Junqueira. **Estudo de interações hiperfinas de óxidos Perovskitas do tipo $\text{La}(\text{MT})\text{O}_3$ (MT = Metais de transição Fe, Cr, Mn e Co)**. 2004. 113f. Tese (Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo – SP. 2004.
- [13] M. Kakihana. Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. **Sol-gel Sci Technol**, v. 6(1), p. 7–55, 1996.
- [14] Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications 5 (2007) 156–163
Synthesis and characterization of monodispersed CdS nanoparticles in SiO_2 fibers by sol-gel method Nilima V. Hullavarad *, Shiva S. Hullavarad
- [15] <http://ferroeletricos.com/perovskita.html>. Acesso em maio de 2012.
- [16] V. M. Goldschmidt. **Geochemistry**. Oxford Univ. Press. 1958. 730p.
- [17] O. A. Perez. **Estudos Estruturais a Baixas Temperaturas em Compostos com Estrutura Perovskita**. 2000. 173f. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física. Universidade Estadual de Campinas. Campinas – SP. 2000.
- [18] K. I. Kugel; D. I. Khomskii. The Jahn-Teller effect and magnetism: transition metal compounds. **Usp. Fiz. Nauk**, v. 136, p. 621-664, 1982.
- [19] D. S. MELO. **Pigmentos pretos a base de Cobaltitas de Lantânio**. 2007. 80f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2007.
- [20] H. D. MEGAW. The seven phases of sodium niobate. **Ferroelectrics**, v. 7, p. 87-89, 1974.
- [21] L. Tereza. **Produção e caracterização estrutural, microestrutural e magnética de perovskitas do tipo $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{ZrO}_y$ com TR=Sr, Fe**. 2006. 99f. Dissertação (Mestrado em Física). Departamento de Física. Universidade Federal de Pernambuco. Recife – PE, 2006.
- [22] M. Tsegai; P. Nordblad; R. Tellgren; H. Rundlof; G. André; F. Bourée. Synthesis, nuclear structure, and magnetic properties of $\text{LaCr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2$, and 0.3). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 457, p. 532-540, 2008.
- [23] www.portaldapesquisa.com.br. Acessado em maio de 2012.
- [24] K. Tezuka; Yukio Hinatsu. Magnetic and Neutron Diffraction Study on Perovskites $\text{La}_{12x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$. **Journal of solid state chemistry**, v. 141, p. 404-410, 1998.
- [25] J. Leng; Shuang Li; Z. Wang; Y. Xue; Dapeng Xu. Synthesis of ultrafine lanthanum ferrite (LaFeO_3) fibers via electrospinning. **Materials Letters**, v. 64 p. 1912–1914, 2010.

- [26] W. C. Koehler; O. Wollan. Neutron-diffraction study of the magnetic properties of perovskite-like compounds labo. **J. Phys. Chem. Solids. Pergamon Press**, v. 2, p. 100-106, 1957.
- [27] R. von Helmolt; J. Wecker; B. Holzapfel; L. Schultz; K. Samwer. Giant negative magneto resistance in perovskite-like $\text{La}_{2/3}\text{MnO}_x$. **Phys. Rev. Lett**, v. 71 p. 2331 – 2333, 1993.
- [28] J. B. A. A. Elemans; B. Van Laar; K. R. Van der Veen; B. O. Loopstra. The Crystallographic and Magnetic Structures of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ (Me = Mn or Ti). **J. Solid State Chem**, v. 3, p. 238, 1971.
- [29] E.O. Wollan; W.C. Koehler. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$. **Phys. Rev**, v. 100, p. 545-563, 1955.
- [30] M. Wautelet; J.P. Dauchot; M. Hecq. Size effects on the phase diagrams of nanoparticles of various shapes. **Materials Science and Engineering C**, v. 23, p. 187–190, 2003.
- [31] J. Schoonman. Nanostructured materials in solid state ionics. **Solid State Ionics**, v. 135, p. 5–19, 2000.
- [32] B. D. Cullity. **Introduction to Magnetic Materials**. 2 ed. IEEE Press. 2009. 565p.
- [33] G. Filho, A. Passos. **Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos**. 1 ed. EDUSP. 2009. 360p.
- [34] A. O. G. Maia; C. T. Meneses; A. S. Menezes; W. H. Flores; D. M. A. Melo; J. M. Sasaki. Synthesis and X-ray structural characterization of NiO nanoparticles obtained through gelatin. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 352, p. 3729–3733, 2006
- [35] I. C. de Carli. **Síntese de ésteres derivados de carboidratos com propriedades surfactantes utilizando lipases imobilizadas em suporte sólido**. 70f. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química. Universidade Regional de Blumenau. Blumenau – SC. 2006.
- [36] M. Boscolo. Sucroquímica: síntese e potencialidades de aplicações de alguns derivados químicos de sacarose. **Quim. Nova**, Vol. 26(6), p. 906-912, 2003.
- [37] S. Bose; Yujie Wu. Synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ Mixed Oxide Nano-Powders. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 88(7), p. 1999–2002, 2005.
- [38] E. A. Souza, J. G. S. Duque, L. Kubota, C. T. Meneses. Synthesis and characterization of NiO and NiFe_2O_4 nanoparticles obtained by a sucrose-based route. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, p. 594–599, 2007.

- [39] R. J. S. Lima; J. R. Jesus; K. O. Moura; C. B. R. Jesus; J. G. S. Duque; C. T. Meneses. The role of chelating agents on the structural and magnetic properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles. **Journal of applied physics**, v. 109, 123905, 2011.
- [40] R. J. S. Lima; K. O. Moura; P. P. Pedra; J. G. S. Duque; C. T. Meneses. Influence of organic precursor on the structural and magnetic properties of Co₃O₄ nanoparticles. **Physical B: Condensed Matter**, v. 407, 3196-3198, 2012.
- [41] R. Subbaraman; D. Tripkovic; Kee-Chul Chang; D. Strmcnik; A. P. Paulikas; P. Hirunsit; M. Chan; J. Greeley; V. Stamenkovic; N. M. Markovic. Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M(Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts. **Nature Materials**, v. 11, p. 550, 2012.
- [42] L. V. Azároff. **Elements of X-ray crystallography**. 1 ed. McGraw-Hill Companies. 1968. 576p.
- [43] M. De Graef; M. E. McHenry. **Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction, and Symmetry**. 1 ed. Cambridge University Press. 2007. 876p.
- [44] V. K. Pecharsky, P.Y. Zavalij. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Minerals**. 1 ed. Kluwer Academic Publishers. 2009
- [45] A. C. de Castro. **Determinação quantitativa das fases em ZrO₂-MgO-Y₂O₃ utilizando o método Rietveld**. 82f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo – SP. 2007.
- [46] L. M. S. AZEVEDO. **Síntese do niobato de sódio a partir do óxido de nióbio e do nióbio metálico**. 2010. 95f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Departamento de Ciência e Tecnologia, Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro – RJ. 2010.
- [47] E. E. M. Oliveira. **Estudo de sinterização e análise microestrutural de alumina-carbeto de boro (Al₂O₃-B₄C)**. 102f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo – SP. 1995.
- [48] H. M. Rietveld. Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystal**, V. 22, P. 151-152, 1967.
- [49] C. T. Meneses. **Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X**. Tese (Doutor em Física). Departamento de Física. Fortaleza – CE. 2007.
- [50] G. Caglioti; A. Paoletti; F. P. Ricci. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron difraction. **Nuclear Instruments**, v. 3, p. 223 - 228, 1958.

- [51] JAMES, R. W. **The optical principles of the diffraction of X-rays**. London: G. Bell and Sons Ltd, 1962.
- [52] W. C. Nunes. **Efeitos de interação e distribuição de tamanhos em sistemas magnéticos nanoestruturados**. 137f. Tese (Doutor em Física). Instituto de Física. Universidade do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ. 2003.
- [53] T. J. Park; G. C. Papaefthymiou; A. J. Viescas; A. R. Moodenbaugh; S. S. Wong. Size-Dependent Magnetic Properties of Single-Crystalline Multiferroic BiFeO₃ Nanoparticles. **Nano Lett**, v.7(3), p. 766-772, 2007.
- [54] S. A. Makhlof; H. Al-Attar; R. H. Kodama. Particle size and temperature dependence of exchange bias in NiO. **Solid State Comm**, v. 145(1), p. 1-4, 2008.
- [55] D. Wang; M. Gong. Surface and shape anisotropy effects in LaFeO₃ nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 109(11), p. 114304, 2011.
- [56] M. Rubinstein; R. H. Kodama; Salah A. Makhlof. Electron spin resonance study of NiO antiferromagnetic nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 234, p. 289–293, 2001.
- [57] Benedict ITA+; P. Murugavel; V. Ponnambalam; A. R. Raju. Magnetic properties of lanthanum orthoferrite fine powders prepared by different chemical routes. **Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)**, v. 115(5,6), p. 519–524, 2003.
- [58] J. Nogués; Ivan K Schuller. Exchange bias. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 192, p. 203-232, 1999.
- [59] V. Markovich; I. Fita; A. Wisniewski. Effect of particle size on magnetic properties of LaMnO_{3+δ} nanoparticles. **Superlattices and Microstructure**, vol. 44, p. 476-482, 2008.
- [60] V. Markovich; I. Fita; A. Wisniewski; D. Mogilyansky; R. Puzniak; L. Titelman; C. Martin; G. Gorodetsky. Size effect on the magnetic properties of antiferromagnetic La_{0.2}Ca_{0.8}MnO₃ nanoparticles. **Physical Review B**, v. 81, 094428, 2010.
- [61] D. V. Karpinsky; I. O. Troyanchuk; M. Kopcewicz. Mössbauer and neutron-diffraction studies of LaCo_{0.42}Fe_{0.58}O_{3-d}. **Phys. Stat. Sol**, v. 244(b), No. 4, p. 1409 – 1417, 2007

Apêndice I

Trabalhos Apresentados

Resumos

F.A. Fabian, P.P. Pedra, R.J.S Lima, J.G.S. Duque, C.T. Meneses. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DOS SISTEMAS LaMnO_3 (MT = Fe, Cr e Mn). **XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2011.**

F.A. Fabian, P.P. Pedra, R.J.S Lima, J.G.S. Duque, C.T. Meneses. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DO SISTEMA LaMnO_3 PREPARADO VIA COPRECIPITAÇÃO. **III Encontro de Física de Itabaiana, 2011.**

F. A. Fabian, P. P. Pedra, C. T. Meneses. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DO SISTEMA LaMnO_3 . **XVIº Encontro Sergipano de Física, 2011.**

F.A. Fabian, P.P. Pedra, R.J.S Lima, J.G.S. Duque, C.T. Meneses. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SYSTEMS LaMnO_3 (MT = Fe, Cr and Mn) obtained by a sucrose-based route. **X Latin American Workshop on Magnetism, 2013.**

Artigos submetidos

P.P. Pedra, F. A. Fabian, R. J. S. Lima, J.G.S Duque, C.T Meneses. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LaMnO_3 NANOPARTICLES OBTAINED BY COPRECIPITATION METHOD. **Journal of superconductivity and novel magnetic, 2012.**