

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MEDIDAS DE
MAGNETIZAÇÃO EM $(\text{Dy}, \text{Y})_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ e $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ (n
 $= 1, 2, 3$)

por

CLÁUDIA ADRIANA DA SILVA

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

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MEDIDAS DE
MAGNETIZAÇÃO EM $(\text{Dy}, \text{Y})_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ e $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ (n
 $= 1, 2, 3$)

CLÁUDIA ADRIANA DA SILVA

Tese de doutorado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe para a obtenção do título de Doutor em Física, Área Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Nelson O. Moreno Salazar

SÃO CRISTÓVÃO

2016

Agradecimentos

Meu primeiro agradecimento é a Deus, o Senhor. Meu reconhecimento, admiração e agradecimento ao meu orientador, Dr. Nelson Moreno, meu pai na pesquisa. Com meu esposo Leonardo e minha filha Maria Paula divido esta conquista. Agradeço por todo amor, apoio e paciência. O mais sincero obrigada a minha primeira família, aos meus pais e irmãos que sempre me apoiaram nesta longa caminhada. Agradeço aos amigos Jefson e Nininha Passos pelo cuidado, amparo, apoio, conselhos e amizade sincera. A família Mercena, Maria José, Francisco, Silvano e Samuel muito obrigada por todo apoio. Agradeço também aos meus amigos: Fernanda, Diego, Simone, Waldson, Almeida, Marcos Cleisson, Viviane, Vini, Naura. A amizade de vocês foi muito importante. Agradeço pela amizade e por todas as formas de auxílio que recebi. Agradeço ao grupo da Dra. Raquel Ribeiro pela colaboração com os dados de magnetização desta pesquisa. Agradeço ao GPMAT pela colaboração com a pesquisa. A UFS pela formação. Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Sumário

Lista de Figuras	iii
Resumo	iv
Abstract	v
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Proposta do trabalho	2
1.3 Objetivo da pesquisa	2
1.4 Estrutura e organização do trabalho	2
2 Fundamentação teórica	4
2.1 Desordem magnética	5
2.2 Ordem magnética	8
2.3 Efeito Magnetocalórico	12
3 Estado da arte	16
3.1 Óxidos Ruddlesden Popper	16
3.2 Óxidos tipo <i>garnets</i>	23
4 Metodologia da Pesquisa	27
4.1 Síntese	27
4.1.1 Reação de Combustão e Estado Sólido	27
4.1.2 Síntese por co-precipitação	30

4.2	Medidas Térmicas	32
4.3	Difração de Raios X	33
4.3.1	Refinamento Rietveld	35
4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	36
4.5	Magnetometria	38
5	Resultados e discussões da família $\text{La}_{n+1}(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_n\text{O}_{3n+1}$	40
5.1	Resultados de caracterização estrutural	40
5.2	Resultados de caracterização elétrica	67
5.3	Resultados de caracterização magnética	67
6	Resultados e discussões dos sistemas $\text{Y}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ e $\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$	88
6.1	Resultados estruturais	88
6.2	Resultados magnéticos	90
7	Conclusões e Perspectivas	103
	Referências	106

Lista de Figuras

2.1	Representação gráfica da função de Brillouin em função do campo magnético para alguns valores de J	8
2.2	Representação típica do diagrama da magnetização em função do campo magnético para um material ferromagnético. M_s é a magnetização de saturação, M_r é a magnetização remanente e H_c é o campo coercivo.	10
2.3	Representação típica da magnetização em função do campo magnético para:(I)em vermelho, ferromagneto duro e (II) em roxo, ferromagneto mole.	11
2.4	Representação esquemática dos momentos magnéticos para os diferentes tipos de antiferromagnetismo. + representa spin <i>up</i> e - representa spin <i>down</i> . Retirados da referência [27].	12
2.5	Entropia magnética dependente da temperatura para dois diferentes campos. Retirado de [69].	14
3.6	Estrutura ideal Ruddlesden-Popper com $n=1$, $n=2$, $n=3$ (com simetria tetragonal) e $n=\infty$ (perovskita com simetria cúbica)	17
3.7	Comparação entre as estruturas RP com estequiometria correta e com deficiência de oxigênio.	19
3.8	Estrutura magnética do La_2NiO_4 em comparação com La_2CuO_4 . Adaptada de [106].	22
3.9	Estrutura cristalina típica dos garnets de Ferro. [69].	24
4.10	Diagrama de produção de amostras.	29
4.11	Diagrama de produção de amostras por co-precipitação.	32
4.12	Ilustração da interação da radiação X com cristais.	34
4.13	Ilustração da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra durante uma medida de microscopia eletrônica de varredura. Os principais sinais para formação da imagem vêm de elétrons secundários e elétrons retroespalhados.	37

5.14	Difratogramas da série $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$, com $0 \leq x \leq 0.5$. Todas as amostras foram ajustadas com o padrão ICSD 033536.	41
5.15	Padrão de difração de raios X da amostra La_2NiO_4 . Dados experimentais ajustados com padrão teórico ICSD 033536.	42
5.16	Padrões de difração de raios X da série $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$, com $0 \leq x \leq 0.5$. Dados experimentais do intervalo angular de 20° a 40° que mostram com detalhes os picos principais da fase tetragonal de grupo espacial $I4/mmm$	43
5.17	Mudança dos parâmetros de rede da série $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ em função da concentração de dopante Zn.	45
5.18	Imagem microscópica do La_2NiO_4 . Tamanho médio de partícula 172 nm.	46
5.19	Imagem microscópica do $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$. Tamanho médio de partícula 179 nm.	46
5.20	Imagem microscópica do $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$. Tamanho médio de partícula 274 nm.	47
5.21	Imagem microscópica do $\text{La}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_4$. Tamanho médio de partícula 180 nm.	47
5.22	Imagem microscópica do $\text{La}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{O}_4$. Tamanho médio de partícula 190 nm.	48
5.23	Imagem microscópica do $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_4$. Tamanho médio de partícula 429 nm.	48
5.24	Difratogramas das amostras da série $\text{La}_3(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_7$	49
5.25	Padrão de difração da amostra $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$. Dados ajustados com o padrão tetragonal de grupo espacial $I4/mmm$ do ICSD 78039.	50
5.26	Padrões de difração da série $\text{La}_3(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_7$. Os dados mostram os principais picos de difração, que estão localizados no intervalo angular de 20° a 50°	50
5.27	Parâmetros de rede da série $\text{La}_3(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_7$ em função da concentração de Zn.	53
5.28	Perda de massa (em azul) e sua respectiva derivada (em vermelho) em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	56

5.29	Difratogramas da série $\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{10}$. Todas as amostras foram ajustadas com padrão teórico.	57
5.30	Padrão de difração de raios X do composto $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. Dados ajustados com o padrão teórico ortorrômico ICSD 80279.	58
5.31	Padrão de difração de raios X do composto $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_3\text{O}_{10}$. Dados ajustados com o padrão teórico tetragonal ICSD 69172.	58
5.32	Difratogramas da série $\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{10}$. Dados do intervalo angular de 20° a 45° que compreende os picos principais das duas simetrias observadas na série de compostos.	59
5.33	Parâmetros de rede da série $\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{10}$ para valores $0 \leq x \leq 0.2$. Estes dados foram extraídos de ajustes com simetria ortorrômica.	60
5.34	Parâmetros de rede da série $\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{10}$ para valores $0.3 \leq x \leq 0.5$. Estes dados foram extraídos de ajustes com simetria tetragonal.	60
5.35	Imagem microscópica da amostra $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	61
5.36	Imagem microscópica da amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})_3\text{O}_{10}$	61
5.37	Imagem microscópica da amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})_3\text{O}_{10}$	62
5.38	Imagem microscópica da amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_3\text{O}_{10}$	62
5.39	Imagem microscópica da amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_3\text{O}_{10}$	63
5.40	Difratogramas da amostra $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. Dados coletados em diferentes temperaturas.	64
5.41	Difratogramas da amostra $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. Dados coletados em diferentes temperaturas entre 100°C e 500°C	65
5.42	Difratogramas da amostra $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. Dados coletados em diferentes temperaturas entre 500°C e 800°C	66
5.43	Resistividade elétrica em função da temperatura para a série $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$	67
5.44	Susceptibilidade, inverso da susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra La_2NiO_4	68
5.45	Susceptibilidade, inverso da susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$	68

5.46	Susceptibilidade, inverso da susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$	69
5.47	Susceptibilidade, inverso da susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_4$	69
5.48	Susceptibilidade, inverso da susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{O}_4$	70
5.49	Susceptibilidade, inverso da susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_4$	70
5.50	Magnetização em função do campo magnético para o sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$. Medida feita em 2K.	72
5.51	Magnetização em função do campo magnético para o composto La_2NiO_4 . Medida feita em 2K. O detalhe da figura mostra a região de baixo campo. .	72
5.52	Magnetização em função do campo magnético para o composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$. Medida feita em 2K. O detalhe da figura mostra a região de baixo campo. .	73
5.53	Susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_3(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_2\text{O}_7$. A derivada foi feita nos dados da curva medida com campo magnético de 50 Oe.	74
5.54	Inverso da susceptibilidade em função da temperatura para a amostra $\text{La}_3(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_2\text{O}_7$	74
5.55	Susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_3(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_2\text{O}_7$. A derivada foi feita nos dados da curva medida com campo magnético de 50 Oe.	75
5.56	Inverso da susceptibilidade em função da temperatura para a amostra $\text{La}_3(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_2\text{O}_7$	75
5.57	Susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_3(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_2\text{O}_7$. A derivada foi feita nos dados da curva medida com campo magnético de 50 Oe.	76
5.58	Inverso da susceptibilidade em função da temperatura para a amostra $\text{La}_3(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_2\text{O}_7$	76
5.59	Magnetização em função do campo magnético. Medida feita em 5 K. . . .	77

5.60	Magnetização em função do campo magnético para a amostra $\text{La}_3(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_2\text{O}_7$. Medida feita em 5 K. O detalhe da figura mostra a região de baixos campos.	78
5.61	Magnetização em função do campo magnético medida em 100 K.	78
5.62	Susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. A derivada foi feita nos dados da curva medida com campo magnético de 50 Oe.	79
5.63	Inverso da susceptibilidade em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	80
5.64	Susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})_3\text{O}_{10}$. A derivada foi feita nos dados da curva medida com campo magnético de 50 Oe.	80
5.65	Inverso da susceptibilidade em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})_3\text{O}_{10}$	81
5.66	Susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})_3\text{O}_{10}$. A derivada foi feita nos dados da curva medida com campo magnético de 50 Oe.	81
5.67	Inverso da susceptibilidade em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})_3\text{O}_{10}$	82
5.68	Susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_3\text{O}_{10}$. A derivada foi feita nos dados da curva medida com campo magnético de 50 Oe.	82
5.69	Inverso da susceptibilidade em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_3\text{O}_{10}$	83
5.70	Susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_3\text{O}_{10}$. A derivada foi feita nos dados da curva medida com campo magnético de 50 Oe.	83
5.71	Inverso da susceptibilidade em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_3\text{O}_{10}$	84
5.72	Susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_3\text{O}_{10}$. A derivada foi feita nos dados da curva medida com campo magnético de 50 Oe.	84

5.73	Inverso da susceptibilidade em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_3\text{O}_{10}$	85
5.74	Magnetização em função do campo magnético para o sistema $\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{10}$. Medida feita em 5 K.	86
5.75	Magnetização em função do campo magnético para a amostra $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. Medida feita em 5 K.	86
5.76	Magnetização em função do campo magnético para o sistema $\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{10}$. Medida feita em 100 K.	87
6.77	Difratogramas das amostras $\text{Y}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ e $\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$	89
6.78	Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$. A medida foi tomada nos modos ZFC e FC.	91
6.79	Imagem microscópica da amostra $\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$, calcinada a 600°C	92
6.80	Diferença entre magnetização FC e ZFC e derivada desta diferença. Dados para o composto $\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$	93
6.81	Susceptibilidade em função da temperatura para a amostra $\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$. As medidas foram tomadas no modo FC para diferentes campos magnéticos. A derivada da magnetização é referente a medida FC com campo magnético de 100 Oe.	94
6.82	Magnetização em função do campo magnético para a amostra $\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$. A medida foi tomada em baixa temperatura e em temperatura ambiente.	95
6.83	Variação da entropia magnética para a amostra $\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$	95
6.84	Imagem microscópica da amostra $\text{Y}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$, calcinada a 800°C	96
6.85	Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Y}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$. A medida foi tomada nos modos ZFC e FC. A derivada da magnetização e o inverso da susceptibilidade são referentes a medida FC.	97
6.86	Diferença entre magnetização FC e ZFC e derivada desta diferença. Dados para o composto $\text{Y}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$	98
6.87	Magnetização em função do campo magnético para a amostra $\text{Y}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ calcinada a 800°C	98

-
- 6.88 Magnetização em função da temperatura para a amostra $Y_3Fe_3Al_2O_{12}$ calcinada a 800° . As medidas foram tomadas no modo FC para diferentes campos magnéticos. 99
- 6.89 Imagem microscópica da amostra $Y_3Fe_3Al_2O_{12}$, calcinada a $1100^\circ C$ 99
- 6.90 Susceptibilidade, inverso da susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $Y_3Fe_3Al_2O_{12}$ calcinada a $1100^\circ C$. A medida foi tomada no modo FC. 100
- 6.91 Magnetização em função da temperatura para a amostra $Y_3Fe_3Al_2O_{12}$ calcinada a $1100^\circ C$. As medidas foram tomadas no modo FC para diferentes campos magnéticos. 101
- 6.92 Magnetização em função do campo magnético para a amostra $Y_3Fe_3Al_2O_{12}$ calcinada a $1100^\circ C$. As medidas foram tomadas no em 2 K e em 300 K. . . 101
- 6.93 Variação da entropia magnética para a amostra $Y_3Fe_3Al_2O_{12}$ 102

Resumo

Neste trabalho estudamos duas famílias de óxidos de metais de transição (OMT). Devido ao seu potencial e diversidade de propriedades físicas, os OMT são promissores candidatos a aplicações tecnológicas. Em contrapartida, compreender fisicamente a complexa relação destas propriedades tem sido o principal desafio das pesquisas desta área. Uma das famílias que estudamos neste trabalho são compostos do tipo Ruddlesden Popper (RP) a base de níquel, com fórmula $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$. Os óxidos RP tornaram-se mais conhecidos na década de 80, quando foi descoberto que um composto desta família, o $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$, pode se tornar supercondutor quando apropriadamente dopado. Outra importante propriedade associada com os óxidos RP é a magnetorresistência colossal, observada em compostos a base de manganês, a exemplo do $\text{Ca}_{3-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$. Outra família de OMT estudada neste trabalho são compostos tipo *garnets* de fórmula $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (onde R é um elemento terra rara ou Y). Essa família é conhecida por sua riqueza de propriedades físicas, especialmente magnéticas. O magnetismo destes compostos está associado, principalmente, com a interação ferrimagnética entre os íons de Fe^{3+} em coordenação octaédrica e tetraédrica. O momento magnético resultante das interações do Fe^{3+} pode se orientar antiferromagneticamente com a rede do íon R, se ele for um terra rara magnético. Uma propriedade que vem sendo investigada nos compostos *garnets* é o efeito magnetocalórico (EMC). Este efeito, que acompanha as transições magnéticas, é mais relevante e significativo em compostos que são promissores candidatos a aplicação em refrigeração magnética. Para investigar algumas das propriedades físicas destes sistemas, foram sintetizados compostos $(\text{Dy}, \text{Y})_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ e $\text{La}_{n+1}(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$ e $0 \leq x \leq 0.5$). Para a síntese das amostras foram utilizados dois métodos, reação de combustão (RC) e coprecipitação (CP). A técnica de difração de raios X, aliada ao método de refinamento Rietveld, foi utilizada para extrair informações cristalográficas dos compostos sintetizados. Informações sobre morfologia das amostras, como tamanho, forma e distribuição das partículas, foram investigadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura. As micrografias revelam que independentemente do método de síntese a forma das partículas não é bem definida e a distribuição de tamanhos não é homogênea. Algumas amostras do tipo *garnets*, sintetizadas por CP, têm partículas de tamanho na escala nanométrica. Alguns compostos foram caracterizados por medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, em que se verificou que a série $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ tem propriedades semicondutoras no intervalo térmico de 10 K a 300 K. As propriedades magnéticas foram investigadas por medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético, em que se verificou que o magnetismo de ambos os sistemas é afetado pela inserção dos íons não magnéticos. O EMC foi investigado em duas amostras do tipo *garnets*, os dados foram obtidos das medidas de magnetização em função da temperatura e se verificou que a inserção do alumínio na estrutura, em substituição ao ferro, causou uma diminuição na temperatura de transição magnética, porém também reduziu a intensidade do EMC.

Palavras-chaves: *garnets*, Ruddlesden-Popper, magnetismo, efeito magnetocalórico, magnetização.

Abstract

This study describes two families of transition metal oxides (OMT). Because of its potential and diversity of physical properties, the OMT are promising candidates for technological applications. In contrast, physically understand the complex relationship of these properties has been the main challenge of the research in this area. One of the families that was studied in this work are composed of Ruddlesden Popper type (RP), nickel base, of formula $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$. The RP oxides have become more popular in the decade of 80, when it was discovered that a compound of this family, the $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ can become superconductive when appropriately doped. Another important property associated with the RP oxides is the colossal magnetoresistance, observed in the manganese-based compounds, such as $\text{Ca}_{3-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$. Another family of OMT studied in this work are the compounds garnets type of formula $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (Where R is rare earth element or Y). This family is known to be rich in physical properties, especially magnetic, The magnetism of these compounds is associated mainly with the ferrimagnetic interaction between ions of Fe^{3+} in octahedral and tetrahedral coordination. The magnetic moment resulting from interactions of the Fe^{3+} can orient yourself antiferromagnetic with the network ion R, if it is a rare earth magnetic. A property that has been strongly investigated in compounds garnets is the magnetocaloric effect (EMC). This effect, which tracks the magnetic transitions, is more relevant and meaningful in compounds that are promising candidates for use in magnetic refrigeration. To investigate some of the physical properties of these systems were synthesized compounds $(\text{Dy}, \text{Y})_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ and $\text{La}_{n+1}(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$ e $0 \leq x \leq 0.5$). To synthesize the samples used two methods, combustion reaction (RC) and coprecipitation (CP). Both methods have proven effective for obtaining samples with the desired phase. The technique of X-ray diffraction, together with the Rietveld refinement method was used to extract crystallographic information of the synthesized compounds. Morphological information of samples, such as size, shape and distribution of particles were investigated by the technique of scanning electron microscopy. The micrographs show that regardless of the synthesis method, the particle shape is not well defined and the size distribution is inhomogeneous. Some samples of garnets type, synthesized by CP, have particle size in the nanoscale. Some compounds were characterized by electrical resistivity measurements as a function of temperature, where it was found that the series $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ it has semiconducting properties in the temperature range from 10 K to 300 K. The magnetic properties were investigated by magnetization measurements as a function of temperature and magnetic field, where it was found that the magnetism of both systems is affected by the inclusion of non-magnetic ions. EMC was investigated in two samples of garnets type, the data were obtained from the magnetization as a function of temperature and it was found that the aluminum insert in the structure, replacing the iron, decreased temperature magnetic transition, but also reduced the intensity EMC.

Key words: garnets, Ruddlesden-Popper, magnetism, magnetocaloric effect and magnetization.

1 Introdução

1.1 Motivação

A pesquisa de novos materiais com interações magnéticas tem sido objeto de estudo em vários grupos de pesquisa e os óxidos de metais de transição (OMT) representam um importante subconjunto desses materiais, por apresentarem diferentes fenômenos físicos, como por exemplo, propriedades magnéticas e elétricas que dependem de forma significativa da estrutura cristalográfica e do grau de oxidação.

Desde a década de 80, quando Bednorz e Müller descobriram um supercondutor de alta temperatura $(\text{La}/\text{Ba})_2\text{CuO}_{4-\delta}$ [4] houve um considerável aumento no número de pesquisas com compostos relacionados a família Ruddlesden-Popper (RP). Pertencente a esta série (RP), o La_2CuO_4 pode apresentar uma fase supercondutora quando apropriadamente dopado. Por outro lado, a propriedade supercondutora é aniquilada no composto da mesma família $(\text{La}/\text{Sr})_2\text{CuO}_4$ [5] com a inserção de Zn, levando o Tc para zero com pequenos níveis de dopagens. Pequenos níveis de dopagem de Zn também são suficientes para eliminar o ordenamento magnético no composto $\text{La}_2\text{CuZnO}_4$ [6].

Os compostos RP também apresentam o fenômeno da magnetoresistência colossal (MRC), a exemplo do $(\text{Ca}_{3-x}\text{La}_x)\text{Mn}_2\text{O}_7$ [7] que pode apresentar valência mista para o íon Mn, situação que é controlada por dopagens no sítio A por meio de inserção de metais alcalinos terrosos ou terras raras.

Estas duas propriedades, MRC e supercondutividade são frequentemente encontrados na literatura em compostos da família dos óxidos RP. Estas propriedades ainda hoje são objetos que despertam interesse de muitos grupos de pesquisa, resultando em numerosas publicações com foco em supercondutividade [8, 13] e em MCR [2, 14]. Tal interesse é especialmente catalisado por aplicações, tais como criação de sensores magnéticos importantes para indústria de armazenamento de dados. Estas duas frentes de pesquisa são motivações para a busca de novos compostos da família RP, objeto de estudo deste

trabalho.

Outra motivação para este trabalho vem das pesquisas sobre Efeito Magnetocalórico (EMC), uma crescente área de pesquisa envolvendo materiais magnéticos que podem ser candidatos a aplicação em refrigeração magnética. Muitos trabalhos vem sendo publicados recentemente nesta linha. As características magnéticas mais importantes para um material candidato a aplicabilidade é apresentar variação de entropia magnética significativa em transições próximas de temperatura ambiente [63, 67].

Os materiais *garnets* já vem sendo estudados nesta área, principalmente os compostos a base de Ferro. Porém verifica-se que a temperatura de transição em que ocorre a variação de entropia é alta e está distante da ambiente. Quando apropriadamente dopados com íons não magnéticos, estes compostos podem ter sua temperatura de transição magnética reduzida para próximo de ambiente, potencializando assim sua aplicabilidade.

1.2 Proposta do trabalho

Este trabalho, tem como proposta sintetizar e fazer a caracterização de compostos da família RP e garnets, os quais podem ser úteis para aplicação tecnológica. Propomos analisar suas propriedades físicas, através de medidas tais como difração de raio X, microscopia eletrônica de varredura, magnetização e resistividade, buscando correlacionar os resultados obtidos por estas diferentes técnicas.

1.3 Objetivo da pesquisa

O objetivo geral desta pesquisa é sintetizar compostos das famílias $\text{La}_{n+1}(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_n\text{O}_{3n+1}$ e $(\text{Dy}, \text{Y})_3\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$ e caracterizar estes compostos quanto às propriedades estruturais, magnéticas e magnetocalóricas, informações que podem ser utilizadas em estudos de aplicabilidade e em estudos físicos mais aprofundados e específicos dos mecanismos básicos presentes nestes compostos.

1.4 Estrutura e organização do trabalho

Este trabalho está organizado em capítulos, distribuídos da seguinte maneira:

- no capítulo 1 é apresentada a introdução do trabalho, contendo objetivo e motivação

do mesmo;

- o capítulo 2 apresenta os tópicos básicos de magnetismo, foco de nossos estudos;
- o capítulo 3 apresenta o estado da arte com a revisão dos principais resultados publicados na literatura sobre os compostos que são estudados neste trabalho;
- o capítulo 4 apresenta os métodos empregados para a obtenção dos resultados obtidos;
- os capítulos 5 e 6 apresentam os resultados obtidos;
- o capítulo 7 apresenta as conclusões preliminares;
- o capítulo 8 apresenta as referências bibliográficas que foram utilizadas no trabalho.

2 Fundamentação teórica

Um ímã permanente ou uma corrente elétrica criam um campo magnético ao seu redor e a grandeza física que descreve o efeito nas vizinhanças do ímã, ou da corrente, é a indução magnética, ou densidade de fluxo magnético (\mathbf{B}). Esta grandeza tem como unidade de medida, no Sistema Internacional de Medidas (SI), o tesla (T). No sistema centímetro-grama-segundo (CGS) a unidade de medida de \mathbf{B} é o gauss (G) que corresponde a 10^{-4} T [24].

O campo magnético criado, por exemplo, por um ímã permanente, pode agir na sua vizinhança magnetizando alguns materiais. Se o material for magneticamente forte ele é atraído por um ímã permanente, sendo esta uma forma de detectar a sua magnetização, no entanto, materiais magneticamente fracos, tem sua magnetização detectada apenas por instrumentos sensitivos.

Quando um material magnético é uniformemente magnetizado, o momento magnético por unidade de volume é chamado de magnetização, ou intensidade de magnetização, uma quantidade numericamente igual a

$$\vec{M} = n\vec{m} \quad (2.1)$$

Na Equação 2.1 n é o número total de momentos magnéticos por unidade de volume. A dimensão de n é m^{-3} e a dimensão de \mathbf{m} é $\text{Wb}\cdot\text{m}$, então a intensidade da magnetização será dada por $\text{Wb}\cdot\text{m}^{-2}$ (ou $\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$) no SI e no CGS é dada em Oersteds (Oe), ou em unidades de $\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ [24].

Além da medida de magnetização, o efeito de um campo magnético criado por um ímã permanente, ou por uma corrente, pode ser caracterizado pela indução, ou densidade de fluxo \mathbf{B} , e pode ser caracterizado também pela intensidade de campo magnético \mathbf{H} . A relação entre as grandezas \mathbf{B} , \mathbf{H} e \mathbf{M} é expressa (no SI) pela equação:

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M}. \quad (2.2)$$

A intensidade do campo magnético, \mathbf{H} , é medida no SI em A.m^{-1} e no sistema CGS é medido em Oe, que são as mesmas unidades de medida de M . A constante μ_0 é a permeabilidade do vácuo, que no sistema CGS tem como valor de 1 gauss por oersted (G/Oe), com isso a intensidade de campo magnético (em oersted) e a indução (em gauss) tem o mesmo valor numérico. [24]

A resposta de um material a aplicação de um campo magnético externo é denominada de susceptibilidade e é através desta grandeza que os materiais são classificados. Duas possibilidades consideradas são: (I) a dependência com o sinal desta função resposta e (II) o comportamento da mesma em função da temperatura.

Quanto ao sinal, a susceptibilidade pode ser positiva ou negativa. De maneira geral, quando a susceptibilidade é positiva, o material magnético tem momentos magnéticos permanentes e pode estar em um estado magneticamente ordenado ou no estado paramagnético. Uma susceptibilidade pequena e negativa, independente da temperatura, é característica de diamagnetismo, um comportamento que não depende de momentos magnéticos permanentes [25].

Em todas as substâncias, a susceptibilidade apresenta uma componente diamagnética, porém esta componente é na maioria das vezes desprezada devido a sua pequena contribuição em materiais com momentos magnéticos permanentes. Alguns materiais, abaixo de uma temperatura crítica (geralmente temperaturas muito baixas) apresentam intenso sinal diamagnético e são considerados diamagnetos perfeitos: esses materiais são chamados supercondutores [25].

Quanto ao comportamento da susceptibilidade em função da temperatura, é possível uma separação em duas classes iniciais: ordem magnética e desordem magnética. A desordem magnética é encontrada na forma de paramagnetismo e a ordem magnética é encontrada em materiais magnéticos específicos que sofrem uma transição magnética para o estado ordenado abaixo de uma determinada temperatura crítica.

2.1 Desordem magnética

O paramagnetismo é caracterizado por uma susceptibilidade magnética positiva, geralmente pequena, da ordem de 10^{-5} emu - 10^{-2} emu que decresce com o aumento da

temperatura. Esse tipo de comportamento é observado quando o material analisado encontra-se em um estado onde os momentos magnéticos estão suficientemente separados para que não tenham interação magnética significativa um com o outro e/ou quando o material é submetido a altas temperaturas. [25]

Um material paramagnético pode ser descrito como um sistema de N partículas magnéticas idênticas com momento angular total J e momento magnético μ_J . As partículas não interagem entre si e somente a contribuição da interação de cada partícula com o campo magnético é relevante [26]. A hamiltoniana deste sistema pode ser escrita como:

$$H = \vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (2.3)$$

Na Equação 2.3, \hat{H} é a hamiltoniana que descreve o sistema paramagnético, H é o campo magnético e μ é o momento magnético. Podemos considerar um campo magnético aplicado em uma dada direção qualquer, por exemplo a direção z . Este hamiltoniano, ao agir em um sistema aonde a energia de acoplamento spin órbita é mais forte do que a energia zeeman, resulta em autovalores de energia dados por:

$$E = -g_J \mu_B m_J H. \quad (2.4)$$

Na Equação 2.4, μ_B é o magnéton de Bohr, H é o campo magnético externo na direção Z , m_J é o número quântico associado ao momento angular total J e g_J é o fator de Landé, definido pela Equação 2.5.

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.5)$$

Os autovalores de energia são utilizados na função de partição do sistema que é escrita como:

$$Z = \sum_{m_J}^j e^{-E_j/k_B T}. \quad (2.6)$$

Desenvolvendo a somatória da Equação 2.6, é possível identificar uma progressão geométrica que quando simplificada, resulta em:

$$Z = \frac{\sinh \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \alpha \right]}{\sinh (\alpha/2)}, \quad \alpha = \frac{g_J \mu_B H}{k_B T}. \quad (2.7)$$

Um dos principais objetivos de encontrar a função de partição do sistema é determinar a magnetização, a qual pode ser encontrada a partir do produto da média do momento magnético na direção Z ($\mu_{Jz} = -g_J \mu_B m_J$) pelo número de átomos por volume ($N=n/V$). A média do momento magnético na direção z pode ser obtida da seguinte forma:

$$\langle \mu_z \rangle = g_J \mu_B \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln Z. \quad (2.8)$$

Desenvolvendo a Equação 2.8 encontramos a seguinte expressão:

$$\langle \mu_z \rangle = g_J \mu_B J \left\{ \coth \left[\frac{2J+1}{2J} \alpha \right] \frac{2J+1}{2J} - \frac{\coth (\alpha/2J)}{2J} \right\} \quad (2.9)$$

Obtendo a expressão do momento magnético médio, na Equação 2.9 [27], é possível voltar ao objetivo principal, que é obter a expressão para a magnetização, que é descrita como:

$$M = N \langle \mu_z \rangle = N g_J \mu_B J B_J (y) \quad (2.10)$$

Na Equação 2.10 o termo $B_J(y)$ é conhecido como função de Brillouin. Esta função pode ser representada graficamente para diferentes valores de J. A Figura 2.1 mostra a representação para alguns valores de J [28].

A função de Brillouin pode ser expandida para o limite de altas temperaturas, sendo que tal tratamento é particularmente interessante por que é em altas temperaturas que os materiais magnéticos encontram-se no estado paramagnético. A expansão para $T \gg 1$ resulta em:

$$B_J = \frac{g_J \mu_B H (J+1)}{3k_B T}. \quad (2.11)$$

A equação da magnetização para altas temperaturas pode ser encontrada substituindo a Equação 2.11 na Equação 2.10, logo a susceptibilidade para altas temperaturas também pode ser obtida usando a aproximação:

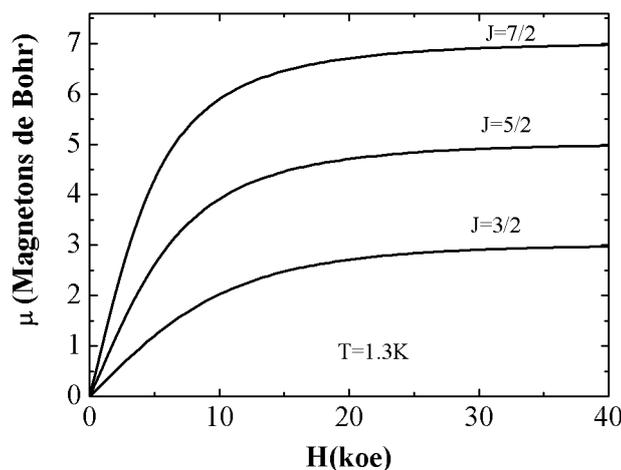


Figura 2.1: Representação gráfica da função de Brillouin em função do campo magnético para alguns valores de J .

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{Ng_J^2\mu_B^2J(J+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T}. \quad (2.12)$$

A constante C , na Equação 2.12 é chamada de constante de Curie e a Equação 2.12 é conhecida como lei de Curie e descreve um comportamento que todo material com propriedades magnéticas apresenta em temperaturas características de regiões paramagnéticas [28].

2.2 Ordem magnética

Alguns materiais apresentam, além da desordem magnética, uma faixa de temperatura característica de ordenamento magnético. A ordem magnética é classificada segundo o tipo de interação que há entre os momentos magnéticos vizinhos e a disposição geométrica dos momentos.

Quando os momentos magnéticos interagem um com o outro é esperado que haja um termo de energia relativa a interação magnética dipolar entre dois dipolos magnéticos μ_1 e μ_2 separados por uma distância \mathbf{r} . A energia desta interação é dada por:

$$E = \frac{1}{4\pi r^3} \left[\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right] \quad (2.13)$$

Nos materiais magnéticos, é a interação de troca, que confere ao sistema um ordenamento magnético de longo alcance. Para descrever esta interação pode ser considerado

um modelo simples com dois elétrons que têm coordenação espacial \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 . As funções de onda desses elétrons são definidas por $\psi(\mathbf{r}_1)$ e $\psi(\mathbf{r}_2)$, respectivamente. A constante de troca, ou integral de troca J , é definida por:

$$J = \int \psi_a^*(\vec{r}_1)\psi_b^*(\vec{r}_2)\hat{H}\psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \quad (2.14)$$

Um modelo simples para descrever as propriedades magnéticas de um sistema é o modelo de Heisenberg. A hamiltoniana deste modelo é escrita como:

$$\hat{H} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.15)$$

Se os elétrons ou átomos magnéticos vizinhos interagem diretamente pela sobreposição das suas funções de onda, chamamos esta interação de troca direta. Quando a interação não acontece diretamente entre os elétrons ou átomos magnéticos, necessitando de uma intermediação, chamamos esta interação de troca indireta.

No caso dos óxidos de metais de transição, objetos desta pesquisa, é comum que as interações magnéticas sejam do tipo indireta. As interações de troca mais comuns são a de supertroca e de duplatroca. A supertroca ocorre entre os orbitais d dos metais de transição de maneira indireta, via os orbitais p do oxigênio. A interação de dupla troca, comum em compostos a base e manganês, ocorre quando o metal de transição tem valência mista, o que permite que os elétrons se desloquem ao longo da rede, carregando as informações magnéticas do sistema. Detalhes deste assunto podem ser encontrados na referência [27].

Devido a interação de troca magnética, quando os momentos magnéticos interagem um com o outro, ocorre o alinhamento deles e as formas mais básicas de alinhamento são o paralelo, o antiparalelo e o espiral. Quando os momentos se alinham paralelamente um com o outro, temos uma ordem do tipo ferromagnética, com o alinhamento antiparalelo temos ordem antiferromagnética, ou ferrimagnética e o alinhamento espiral dá origem a ordenamentos do tipo helicoidais.

Abaixo de uma temperatura crítica os materiais ferromagnéticos possuem momentos magnéticos alinhados paralelamente e é possível detectar nesses materiais alguma magnetização mesmo após o campo magnético externo aplicado ser desligado, ou seja, os ferromagnetos apresentam magnetização espontânea. Em uma idealização, no zero absoluto, um material ferromagnético teria todos os momentos magnéticos alinhados e a

saturação da magnetização seria completa, ou seja, ela atingiria o valor máximo possível para o material em análise[27].

Na região ordenada os materiais ferromagnéticos têm uma característica marcante que é a curva de histerese ou diagrama de magnetização em função do campo magnético. Esta curva descreve um laço com alguns pontos: magnetização remanente (M_r), a magnetização de saturação (M_s) e o campo coercivo (H_c). A Figura 2.2 mostra uma curva de histerese típica de materiais ferromagnéticos.

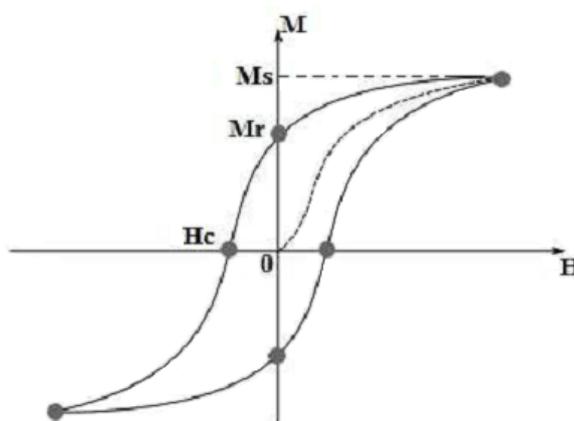


Figura 2.2: Representação típica do diagrama da magnetização em função do campo magnético para um material ferromagnético. M_s é a magnetização de saturação, M_r é a magnetização remanente e H_c é o campo coercivo.

A curva de histerese de um material ferromagnético pode apresentar características interessantes para aplicações tecnológica. Quanto a este aspecto, os ferromagnetos podem ser classificados em materiais ferromagnéticos moles ou duros e isso está diretamente relacionado com a largura da curva de histerese. A Figura 2.3 ilustra as curvas de histerese características de ferromagnetos moles e duros.

Materiais ferromagnéticos podem ser aproximados fenomenologicamente, considerando que cada momento magnético experimenta um campo magnético interno, chamado de campo molecular $H_m = \lambda M$, criado pelos momentos em seu entorno. Esta teoria foi proposta por Pierre Weiss e este campo molecular proposto é adicionado ao campo magnético externo $H = H_{ext} + \lambda M$.

A equação que descreve o comportamento da susceptibilidade na região de alta temperatura pode ser encontrada adotando o mesmo procedimento usado para os materiais paramagnéticos, sendo campo molecular a única consideração a ser adicionada. Para um material ferromagnético é possível descrever a região paramagnética com uma expressão

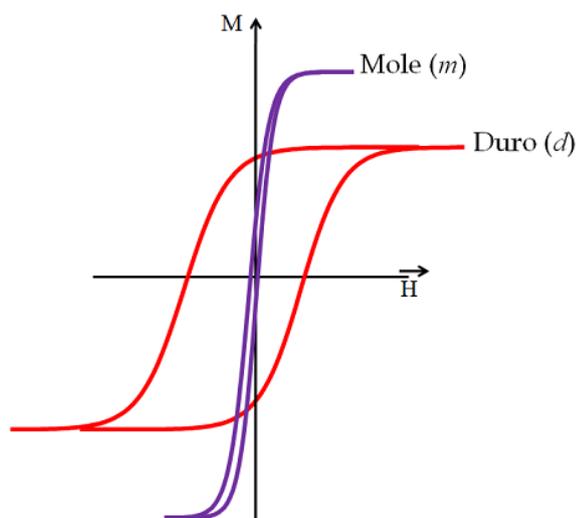


Figura 2.3: Representação típica da magnetização em função do campo magnético para:(I)em vermelho, ferromagneto duro e (II) em roxo, ferromagneto mole.

conhecida como lei de Curie-Weiss que é expressa por:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_W}, \quad (2.16)$$

em que, Θ_W na Equação 2.16 é conhecida como temperatura de Weiss.

A região paramagnética dos antiferromagnetos também pode ser caracterizada pela lei de Curie-Weiss. A diferença matemática entre um ferromagneto e um antiferromagneto é basicamente o sinal da constante Θ_W , positiva no caso do ferromagnetismo e negativa no caso do antiferromagnetismo [27].

A fórmula de Curie Weiss, apesar de empírica, é útil para estimar a temperatura de transição magnética para materiais ferromagnéticos, pois a extrapolação do inverso da susceptibilidade pode coincidir com a temperatura crítica de Weiss. Semelhantemente, os valores de Θ_W extraídos a partir das curvas de susceptibilidade de antiferromagnéticos pode dar uma estimativa da temperatura de Néel (T_N) e do grau de frustração magnética do sistema através da razão Θ_W/T_N .

A classe dos compostos antiferromagnéticos apresenta grandes variedades de formas de ordenamento. As possíveis disposições dos íons magnéticos na sub-rede em suas interações podem levar a formação de diferentes formas de antiferromagnetismo, algumas com grande complexidade. Os tipos de antiferromagnetismo mais comuns são o A , o C , o G e o E (representados na Figura 2.4. Compostos antiferromagnéticos idealizados apresentam componente magnética nula quando no estado fundamental e sem presença de campo

magnética e isso é devido a disposição antiparalela dos seus momentos magnéticos.

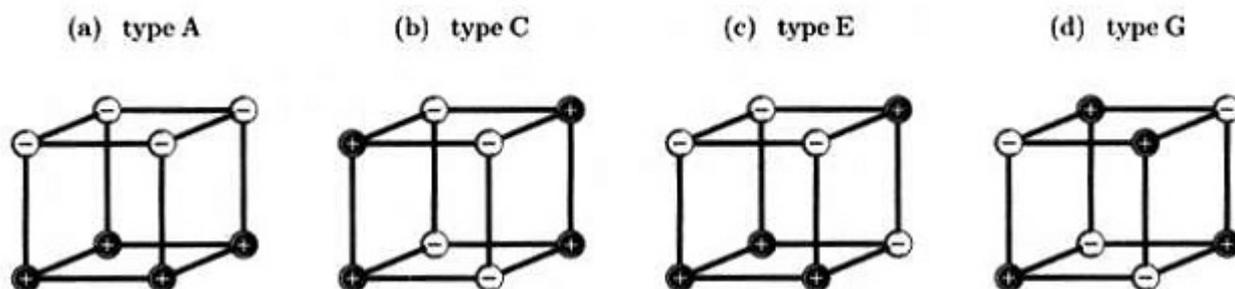


Figura 2.4: Representação esquemática dos momentos magnéticos para os diferentes tipos de antiferromagnetismo. + representa spin *up* e - representa spin *down*. Retirados da referência [27].

Contudo, há compostos que seu ordenamento antiferromagnético é formado por um conjunto de interações complexas que resultam em um antiferromagnetismo formado por momentos antiparalelos, mas com uma pequena inclinação, ou seja, com um pequeno ângulo diferente de 0 entre si, o que resulta em uma componente magnética não nula. Estes compostos apresentam algumas características dos materiais ferromagnético, como por exemplo laço histerese e campo coercitivo, por isso, estes compostos são denominados na literatura de compostos com ordenamento ferromagnético fraco.

2.3 Efeito Magnetocalórico

Investigações de fenômenos magnetotérmicos em materiais magnéticos é de grande importância para resolver problemas fundamentais de magnetismo e física do estado sólido, bem como para aplicações tecnológicas. Podemos marcar a descoberta do Efeito Magnetocalórico (EMC) no ano de 1881, quando Emil Warburg percebeu que uma amostra de ferro se aquecia quando estava na presença de campo magnético externo [69].

Esta grandeza é por tanto, caracterizada como o aquecimento ou resfriamento de materiais magnéticos quando submetidos a uma variação de campo magnético externo. Sob condições adiabáticas um campo magnético pode causar resfriamento ou aquecimento do material como resultado da variação da energia interna. Esta propriedade é intrínseca a todos os materiais magnéticos devido ao acoplamento da rede magnética com o campo magnético externo.

Para ilustrar o EMC vamos considerar um sistema de spins próximo da sua temperatura de transição magnética. Podemos descrever a entropia total do sistema como a

soma de uma contribuição devida à ordem magnética e de uma contribuição devido à rede cristalina, sendo que esta última está diretamente associada à temperatura total do sistema.

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

A Figura 2.5 mostra um diagrama para um material ferromagnético de entropia magnética *vs.* temperatura para dois diferentes campos aplicados H_1 e H_2 ($H_2 > H_1$). A entropia dos ferromagnetos ou paramagnetos decresce na presença de campo magnético, então a entropia a campo $H \neq 0$ é menos do que a entropia a $H = 0$. A mudança da entropia total do sistema é nula ($S(T,H)=cte$), porém, devido ao EMC, a temperatura inicial do sistema varia de um valor T para o um valor $T+\Delta T$.

O resultado deste processo pode ser descrito como dois processos sequenciais de mudança de entropia:

- No processo de 1 para 2 ocorre uma mudança isotérmica de entropia. Neste processo o campo magnético muda de H_1 para $H_1+\Delta H=H_2$ sem alterar a temperatura.
- No processo 2 para 3 ocorre uma mudança de entropia isocampo. A temperatura muda de T para $T+\Delta T$ com campo magnético constante.

ΔT é o valor de EMC causado pela mudança de campo ΔH . Ambos os processos, isotérmico e isocampo, contribuem para a mudança da entropia magnética total numa magnetização ou desmagnetização adiabática.

As bases do EMC possibilitam criar refrigeradores magnéticos, que são dispositivos onde o material magnético desempenha a função comumente desempenhada pelos gases, ou seja, o processo de magnetização e desmagnetização realiza o trabalho que é desenvolvido pela compressão e expansão dos gases nos refrigeradores convencionais. No caso

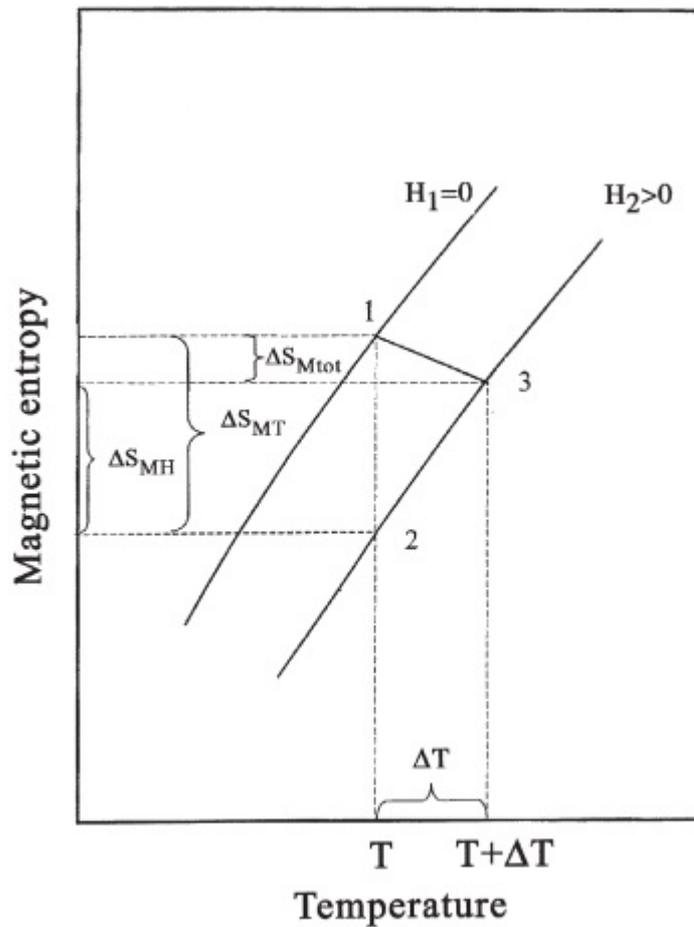


Figura 2.5: Entropia magnética dependente da temperatura para dois diferentes campos. Retirado de [69].

dos gases o parâmetro externo que causam as variações é a pressão e no caso de materiais magnéticos é o campo magnético.

Essas duas grandezas representadas na Figura 2.5, variação isotérmica da entropia e variação adiabática da temperatura, caracterizam o EMC e podem ser expressas pelas equações:

$$\Delta S_T(T, H) = S(T, H > 0) - S(T, H = 0), \quad (2.17)$$

$$\Delta T_s(T, H) = T(S, H = 0) - T(S, H > 0). \quad (2.18)$$

Quando pensamos em um sólido magnético, a entropia deve ser levada em conta como uma composição de contribuições eletrônicas, da rede e dos spins.

$$S_{\text{tot}}(H, T) = S_e(H, T) + S_r(H, T) + S_{\text{mag}}(H, T) \quad (2.19)$$

De uma maneira geral, essas três contribuições podem ser dependentes do campo magnético (H), da temperatura e da pressão, não podendo serem separadas explicitamente. Há que se ressaltar, porém, que a entropia magnética é fortemente dependente de H , enquanto a entropia eletrônica pode não depender diretamente deste parâmetro. Portanto, como primeira aproximação, podemos considerar que o campo afetaria apenas a contribuição da entropia magnética, e S_e e S_r dependeriam apenas da temperatura.

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

$$\Delta S_T = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.20)$$

$$\Delta T_S = \int_{H_0}^{H_1} \frac{T}{C(T, H)} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.21)$$

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

3 Estado da arte

Neste trabalho estudamos duas famílias de óxidos de metais de transição (OMT). Ambos os materiais apresentam características físicas de interesse no contexto da pesquisa, tanto pela potencial aplicabilidade, principalmente em dispositivos eletrônicos, quanto pelos desafios encontrados no estudo de suas propriedades [1, 3].

Devido ao seu potencial os OMT são promissores candidatos a aplicações tecnológicas, porém, este passo nem sempre é fácil, pois muitas das propriedades associadas a estes compostos são sensíveis a pequenas mudanças na variação do estado de oxidação do metal de transição e este processo é difícil de controlar com a precisão que muitas vezes é necessária para a aplicação tecnológica. As propriedades funcionais dos OMT podem estar relacionadas com sua estrutura cristalina e com a sua flexibilidade de composição catiônica e de oxigênio [1, 3].

3.1 Óxidos Ruddlesden Popper

Alguns óxidos são promissores candidatos ao estudo dos efeitos da composição dos cátions e do conteúdo de oxigênio nas propriedades funcionais dos mesmos e os óxidos Ruddlesden-Popper (RP) são uma família de compostos que pode exibir alta flexibilidade na sua composição. O estudo destes óxidos foi consideravelmente crescente desde a década de 80 quando Bednorz e Müller descobriram um supercondutor de alta temperatura, o $(\text{La}, \text{Ba})\text{CuO}_{4-\delta}$ [4]. Com o aumento no número de pesquisas, vários compostos relacionados foram sintetizados e importantes propriedades passaram a ser estudadas, como a magnetoresistência colossal dos OMT à base de manganês [7].

A fórmula geral dos óxidos RP ideais é $(\text{A}/\text{Q})_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ e sua estrutura é intimamente relacionada com uma estrutura perovskita, como pode ser visualizado na Figura 3.6. Sua estrutura básica é constituída de blocos de perovskita distribuídos entre redes do tipo rock-salt $((\text{A}/\text{Q})_2\text{O}_2)$. A célula unitária da estrutura RP ideal tem simetria tetragonal, um eixo c bastante alongado e o plano ab deslocado entre as duas células unitárias

consecutivas. Esta estrutura pode ser comparada com a simetria ideal de uma perovskita, ABO_3 , que é cúbica.

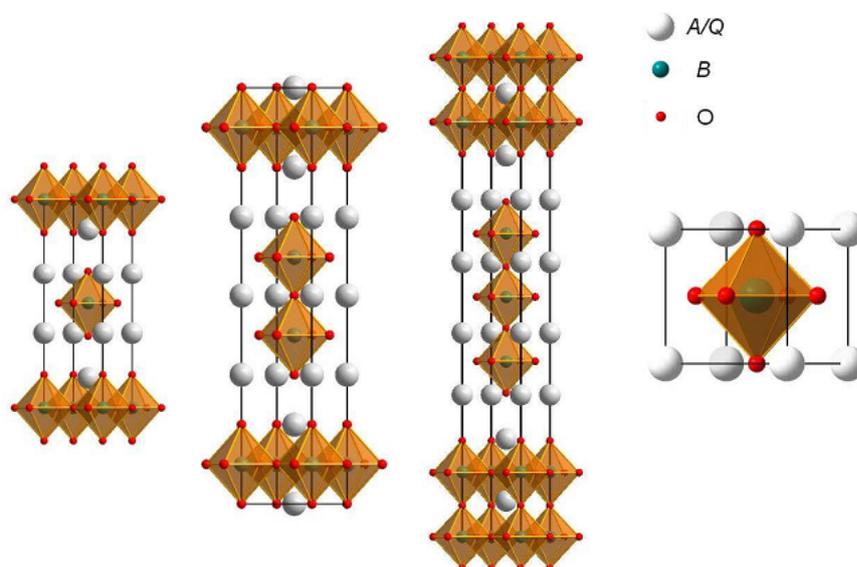


Figura 3.6: Estrutura ideal Ruddlesden-Popper com $n=1$, $n=2$, $n=3$ (com simetria tetragonal) e $n=\infty$ (perovskita com simetria cúbica)

O sítio A é representado como A/Q porque, usualmente, pode ser ocupado por alcalinos terrosos ou terras raras, o que implica em uma variedades de íons com diferentes raios atômicos que pode ocupar esta posição. O sítio B é geralmente ocupado por um metal de transição. As fases conhecidas podem formar séries cuja composição se diferencia somente em relação ao parâmetro n , ou seja, sem mudar os elementos A, Q e B podemos ter pelo menos três compostos, onde o n varia de $n = 1$ até $n = 3$.

Em alguns casos a identidade, ou a valência do metal no sítio B é determinante para as propriedades funcionais dos óxidos RP. O estado de oxidação no sítio B pode ser ajustado com mudanças no sítio A, induzidas através de dopagens. Este é o caso dos compostos da série $(Ca_{3-x}La_x)Mn_2O_7$. Uma pequena mudança no conteúdo de La e Ca causa variações no estado do Mn, induzindo-o a ter flutuações de valência formando íons Mn^{3+} e Mn^{4+} [29].

O aumento no conteúdo de La resulta na mudança do estado magneticamente ordenado. A amostra sintetizada sem a presença de Ca possui ordem antiferromagnética com momentos magnéticos inclinados. Com a inserção do íon de Ca (com quantidades em torno de 30%), o magnetismo é alterado para um estado ferromagnético. Esta mudança é ocasionada pela variação da quantidade de íons de Mn com valência +3 e com valência +4, o que pode ser ajustado com a dopagem de La/Ca. Adicionalmente, a amostra que

mostrava um comportamento isolante passou a exibir condução do tipo metálica.

No composto $(\text{Ca}_{3-x}\text{La}_x)\text{Mn}_2\text{O}_7$, a valência mista do Mn conduziu a observação do fenômeno da magnetorresistência colossal (MRC). Este fenômeno é caracterizado por um pronunciado decréscimo na resistividade elétrica $\rho(T)$ com a aplicação de um campo magnético externo. A magnitude deste efeito é várias ordens de grandeza maior do que a magnetorresistência convencional. Esta é uma observação experimental que ainda é campo de estudo [23].

Compostos da família RP com metal de transição níquel são em geral produzidos pelo método de reação de estado sólido, síntese por precipitação, método citrato, síntese sol-gel e dissolução de óxidos [37, 38, 39]. As temperaturas de tratamento usadas são em geral ao redor de 1100°C . Para a produção dos membros $n=2$ e $n=3$, a literatura relata sínteses com tempos de tratamento muito longos, como 4, 5 e 6 dias [40, 43].

Para $n = 1$, a amostra de La_2NiO_4 , isoestrutural ao supercondutor La_2CuO_4 , é reportada na literatura para ser um óxido cristalino que em temperatura ambiente apresenta simetria tetragonal, geralmente de grupo espacial $I4/mmm$ [105], porém a depender da concentração de oxigênio o composto pode sofrer uma transição estrutural. De maneira geral, as propriedades físicas deste sistema dependem fortemente do conteúdo de oxigênio.

As transições de fase estruturais do La_2NiO_4 podem ser explicadas qualitativamente quando consideramos uma visão de sua estrutura cristalográfica formada por duas redes distintas, uma rede de La_2O_2 e uma rede de NiO , sendo que La_2O_2 tem estrutura NaCl e a rede NiO tem estrutura de blocos de perovskita. Quando submetidas a variação de temperatura, essas redes podem reagir de maneiras distintas, desestabilizando a estrutura e levando o sistema a uma nova configuração.

As altas temperaturas de síntese e a atmosfera aberta favorecem a incorporação de oxigênio nas redes La_2O_2 , o que resulta na rotação dos octaedros NiO_6 , beneficiando assim o perfeito ajuste entre as duas redes, conferindo ao composto a estrutura tetragonal por uma larga faixa de temperatura [104].

O composto La_2CuO_4 com quantidade de oxigênio estequiométrico, de fase única, apresenta duas transições de fase estruturais no intervalo de 1.5 K a 1000 K. Em 770 K ocorre uma mudança da estrutura $I4/mmm$ para $Bmam$, e em 80 K a transição é de $Bmam$ para $P42/ncm$ [104]. A temperatura da principal transição estrutural, que é da tetragonal $I4/mmm$ para a ortorrômbica $Bmam$, decresce para aproximadamente 200 K com o incremento $\delta = 0.077$ no conteúdo de oxigênio [106].

Para $n = 2$, o composto $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ quando sintetizado na proporção estequiométrica de oxigênio, em temperatura ambiente, tem simetria ortorrômbica, de grupo espacial $Fmmm$, porém, o mesmo composto, quando sintetizado com deficiência de oxigênio, por exemplo $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.35}$, cristaliza com simetria tetragonal $I4/mmm$. As propriedades cristalográficas deste composto são, por tanto, fortemente dependentes do conteúdo de oxigênio [114], assim como o La_2NiO_4 , membro $n = 1$ da série de niquelatos.

A referência [114] mostra dados que indicam que o composto $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.35}$ de simetria tetragonal tem uma significativa redução nos valores dos parâmetros de célula unitária quando comparados com o ortorrômbico $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.925}$. Esta significativa redução dos parâmetros de rede é atribuída a perda dos oxigênios apicais dos octaedros que ligam as redes de NiO_2 . Esta vacância deixada pelos íons de oxigênio faz com que a maioria dos íons de Ni deixe de ter coordenação seis e passe a ter coordenação cinco, de uma pirâmide quadrada, conforme é ilustrado na Figura 3.7. Cerca de 65% desses oxigênios são perdidos e isso afeta as propriedades físicas desses compostos.

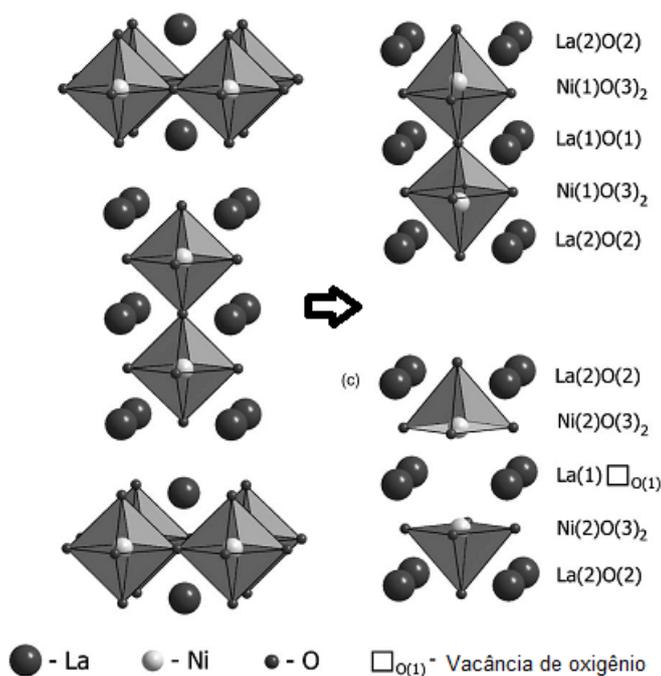


Figura 3.7: Comparação entre as estruturas RP com estequiometria correta e com deficiência de oxigênio.

Quando $n = 3$, o composto formado é o $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, que em temperatura ambiente é reportado na literatura com simetria ortorrômbica, de grupo espacial $Fmmm$. A simetria ortorrômbica é devida, principalmente, a distorção dos octaedros de oxigênio. Assim como os outros compostos da família ($\text{La}_3\text{Ni}_3\text{O}_7$ e La_2NiO_4), o $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ também tem as propriedades físicas modificadas com a mudança no conteúdo de oxigênio. A simetria

cristalográfica, por exemplo, é alterada para $I4/mmm$ no composto $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ [109].

A formação do composto $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ a partir da fase RP é resultado de vacâncias de oxigênios e do rearranjo estrutural de grande parte das redes LaO. Os átomos de oxigênio que interligam o blocos perovskitas são completamente removidos durante o processo de redução. Como consequência, a distância entre as redes adjacentes NiO_2 decresce drasticamente e conseqüentemente uma mudança de simetria é observada. Para compostos com menor grau de deficiência de oxigênio, o processo é o mesmo, porém, nem sempre a mudança de simetria estrutural é observada.

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ foram sintetizados por Sreedhar [40] e cristalizaram com simetria ortorrômbica. A resistividade elétrica, medida em temperatura ambiente decresce de 250 $\text{m}\Omega\text{-cm}$ em $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ para 8 $\text{m}\Omega\text{-cm}$ no $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ exibe transporte eletrônico não metálico, incrementando gradualmente $\rho(T)$ com o decréscimo de T . $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ exibe comportamento de resistividade metálica.

Os elétrons $3d$ dos íons de Ni têm características peculiares na série $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$. Quando $n = 1$, La_2NiO_4 , os íons de Ni tem estado de valência $2+$ e o composto é um antiferromagneto semiconductor. Quando $n = \infty$, LaNiO_3 , os íons de Ni tem valência $3+$ e o composto tem comportamento metálico. Para valores intermediários, $n = 2$ e $n = 3$, os elétrons $3d$ não tem um comportamento bem definido, podendo uma mesma amostra ser metálica ou semicondutora a depender da temperatura e do estado de oxidação, isso torna os sistemas fisicamente complexos de serem analisados, principalmente quanto as propriedades elétricas e magnéticas [43].

O incremento da resistividade com o aumento de n na série RP é consistente com o incremento na densidade de portadores de carga, pois o número de redes de perovskitas adjacentes aumenta com o incremento de n , o que facilita o overlap Ni-O-Ni ao longo da direção cristalográfica c . Este incremento em $\rho(T)$ e a conseqüente mudança de comportamento de semiconductor para metálico nesta série é similar a transição metal-isolante observada com a dopagem de Sr em $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ [44].

A resistividade elétrica do La_2NiO_4 mostra um comportamento semiconductor em baixa temperatura e uma gradual mudança para comportamento metálico acima de 500 K [110]. A resistividade elétrica de monocristais mostra que esta transição metal-isolante é observada quando o fluxo de corrente está ao longo do plano basal, o que não se observa quando a corrente é aplicada na direção [001]. Essa transição de metal para isolante é especialmente importante para as propriedades magnéticas que podem ser diretamente afetadas, pois os mesmos elétrons $3d$ é que são responsáveis pelas propriedades magnéticas

e elétricas.

Policristais de $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ e Nd) foram obtidos por Zhang e Greenblatt [46]. Os compostos sintetizaram com simetria ortorrômbica, grupo espacial $Fmmm$. Do La ao Nd os parâmetros de rede decrescem com o decréscimo do raio iônico dos lantanídeos. Quanto a resistividade, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ é um dos poucos óxidos que apresenta condução metálica. $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ e $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ exibem transição metal-isolante ao redor de 145 K e 165 K respectivamente. Esta anomalia na resistividade já havia sido observada anteriormente [47] e segundo a bibliografia pode estar associada a uma transição estrutural de primeira ordem.

A mudança em $\rho(T)$, as anomalias na resistividade e a transição estrutural podem ocorrer devido a alguns fatores como a mudança nas distâncias Ni-O, um rápido incremento na inclinação dos octaedros NiO_6 e/ou a mudança no ângulo Ni-O-Ni. Os octaedros NiO_6 formam redes ligadas por um oxigênio compartilhado e qualquer um dos fatores considerados interfere diretamente nos octaedros, podendo assim mudar o overlap Ni-O-Ni.

Amostras de $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ com três distintos controles: sem controle da oxidação, oxidadas (com excesso de oxigênio) e reduzidas (com deficiência de oxigênio) foram sintetizadas por Carvalho [43]. A caracterização estrutural indicou que a simetria ortorrômbica se manteve em ambos os casos e que os parâmetros de rede não são grandemente influenciados pela mudança na oxidação das amostras. Nos três casos, a resistividade apresenta um comportamento de condução metálica.

Policristais de $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ e $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ foram obtidos pelo grupo de pesquisa de Wu [48]. Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura demonstram uma fraca dependência com a temperatura, em comparação com que seria esperado de um paramagnetismo de Curie Weiss. Observa-se um mínimo em $\chi(T)$ ao redor de 140K, em ambas as amostras. Este mínimo na susceptibilidade corresponde a um pico na resistividade, indicando que pode haver uma conexão entre estas duas propriedades.

Quanto as propriedades magnéticas do La_2NiO_4 , a literatura indica que a amostra estequiométrica tem um comportamento peculiar aproximadamente independente da temperatura no intervalo de 80 K a 450 K, uma característica de sistemas não localizados. Medidas indicam que a temperatura de transição antiferromagnética (T_N) é aproximadamente 650 K. Amostras não estequiométricas em oxigênio costumam apresentar um suave pico próximo de 200 K [104].

A variação no estado de oxidação do sistema La_2NiO_4 não faz diminuir somente a

temperatura de transição estrutural, mas a temperatura de transição magnética também é afetada. Um diagrama de fase, proposto na referência [106], mostra que a T_N decresce rapidamente como incremento do conteúdo de oxigênio. Enquanto a amostra estequiométrica tem T_N acima de temperatura ambiente, um incremento $\delta = 0.067$ leva a T_N para 68 K e $\delta = 0.077$ leva T_N para 49 K.

Dados de difração de nêutrons revelaram que a estrutura magnética destes compostos é caracterizada por um ordenamento antiferromagnético ao longo do plano basal, isto é, na direção [100], onde os íons de Ni^{2+} estão opostamente polarizados. Esta estrutura é distinta do que se encontra para o La_2CuO_4 , como pode ser verificado na Figura 3.8.

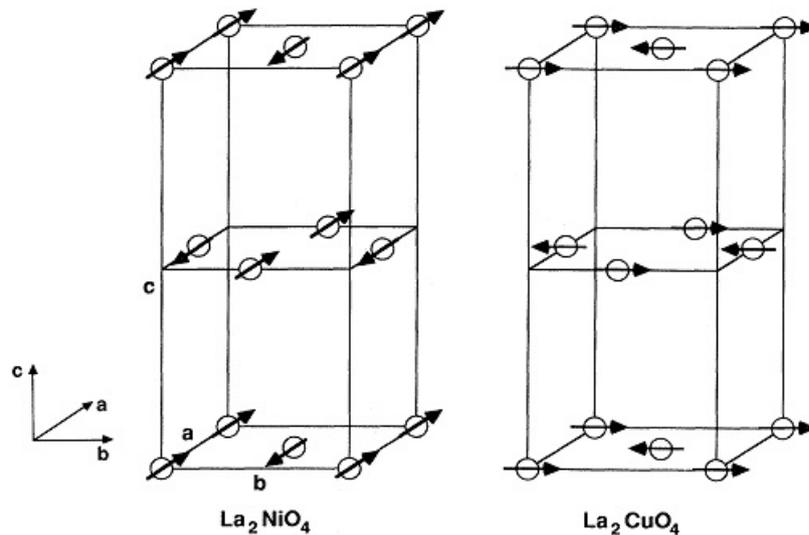


Figura 3.8: Estrutura magnética do La_2NiO_4 em comparação com La_2CuO_4 . Adaptada de [106].

A susceptibilidade magnética do $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ é aproximadamente independente da temperatura no intervalo de 100 K a 300 K, o que é consistente com um comportamento paramagnético de Pauli. Compostos com deficiência de oxigênio se comportam de maneira diferente, apresentando uma pequena variação da susceptibilidade no mesmo intervalo de temperatura, semelhantemente ao que é relatado para o La_2NiO_4 [108]. Esta dependência com a temperatura vem sendo associada com interações antiferromagnéticas de curto alcance entre os íons de Ni. Abaixo de 100 K a susceptibilidade é marcada por um caráter paramagnético associado a elétrons localizados, tanto para amostras estequiométricas, como para amostras deficientes em oxigênio.

Para os compostos $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, a variação no conteúdo de oxigênio pode levar o sistema de isolante a metálico, de antiferromagneto de elétrons localizados a paramagneto de Pauli. Na referência [43] podemos observar esta forte influência nos dados de resistividade elétrica

e de susceptibilidade magnética para amostras de $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ com excesso e com deficiência de oxigênio. Quando $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ é sintetizado com excesso de oxigênio, a transição metal-isolante é mantida, e esta mesma transição é eliminada quando o $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ é sintetizado com deficiência de oxigênio. Nas propriedades magnéticas, em ambas as situações, há evidências de interações antiferromagnéticas.

3.2 Óxidos tipo *garnets*

Granadas, ou mais comumente chamadas de *garnets*, é nome geral de um grupo de minerais com estrutura cristalina constituída por dodecaedros e tetraedros. A variedade das rochas pode compreender elementos químicos diversos na sua estrutura e apresentam diferentes colorações. Estes compostos são utilizados pelos geólogos como indicadores de condições de temperatura e pressão das formações rochosas.

Os *garnets* de terra rara e ferro são promissores materiais para serem usados como dispositivos eletroquímicos e de micro-ondas, devido a sua alta resistividade, alta temperatura de Curie e alta estabilidade química. Estes compostos apresentam diferenciadas propriedades mecânicas, ópticas e magnéticas.

De maneira geral, os *garnets* têm simetria cúbica (Ia-3d) com oito fórmulas por célula unitária, totalizando 160 átomos. Os íons metálicos ocupam três sítios cristalográficos com diferentes coordenações. Os íons de raio atômico maiores, como os terras raras ocupam 24 posições em sítio dodecaédrico 24(c), enquanto os íons de raio menor, como os metais de transição ocupam 16 posições em sítios tetraédricos 16(a) e 24 posições de sítios tetraédrica 24(d). O esquema da estrutura cristalina destes compostos é mostrado na Figura 3.9.

Rodic et. al [52] consideram o *garnet* de Ítrio e Ferro (YIG) cúbico (Ia-3d) para o intervalo de temperatura compreendido entre 117K até 300K, mas relatam que pequenas distorções romboédricas podem ocorrer devido à existência de um eixo fácil para a magnetização, cuja direção depende da temperatura. No caso do YIG, a troca que pode ocorrer entre alguns íons de Y^{3+} e Fe^{3+} , provavelmente seja a responsável pela redução da simetria cúbica.

Sayetata [53] realizou medidas de raios X num intervalo entre 3 K a 35 3K para o composto $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, o qual tem eixo fácil na direção [111]. Os resultados evidenciaram que a estrutura cristalográfica é ligeiramente modificada para romboédrica em temperaturas abaixo da temperatura de transição magnética (T_C).

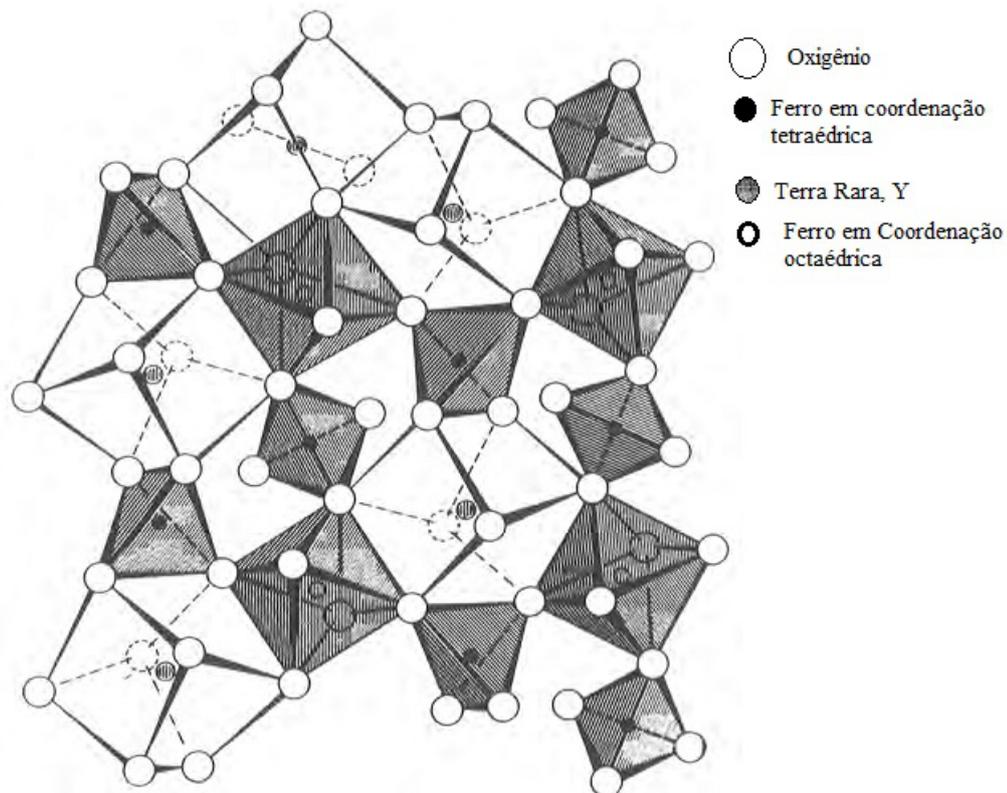


Figura 3.9: Estrutura cristalina típica dos garnets de Ferro. [69].

Nos garnets, o íon de Ferro ocupa dois sítios cristalográficos que diferem pelo número de coordenação, sendo um sítio tetraédrico 24(d) e outro octaédrico 16(a). Por meio da técnica de difração de nêutrons aplicada ao YIG foi verificado que os spins de Fe^{3+} dos sítios 16(a) se ordenam paralelamente entre si, e o mesmo ocorre para os spins dos sítios 24(d). Porém, um ordenamento antiparalelo ocorre entre os spins dos sítios 16(a) e 24(d), o que resulta num ordenamento ferrimagnético para a subrede do ferro abaixo da temperatura de transição ($T_N \approx 573 \text{ K}$) [54]. Observa-se que T_N é aproximadamente a mesma, independente do componente terra rara.

Quando os sítios dodecaédricos são ocupados por um íon terra rara, surge no sistema uma interação magnética entre os íons terra rara nos sítios 24(c). Neste caso, verifica-se que a magnetização deve ser descrita em termos de uma competição entre a rede magnética do terra rara e a resultante da interação ferrimagnética da rede do ferro. Na prática, em temperaturas abaixo de T_C o que se observa é a existência de um ponto em que a magnetização é nula.

Observa-se que para o garnet de gadolínio e ferro (GdIG), a magnetização da subrede do gadolínio se orienta antiparalelamente a magnetização resultante entre as subredes dos íons de ferro. Neste caso, para baixos valores de temperatura, o momento magnético da

subrede do gadolínio é dominante. À medida em que a temperatura aumenta, o momento magnético do íon Gd^{3+} diminui mais rapidamente que o dos íons de ferro e em uma temperatura denominada de “temperatura de compensação”, a magnetização da subrede do gadolínio é da mesma intensidade que a magnetização resultantes do ferro, de forma que a magnetização total é nula [69].

Devido a ausência de momento magnético permanente do íon de Y^{3+} , o YIG não apresenta o efeito de magnetização reversa que é observado nos garnets dos terras raras, assim as propriedades magnéticas deste composto é devido apenas a interação de supertroca ferrimagnética dos íon de Fe^{3+} dos sítios octaédricos e tetraédricos [69].

O garnet de itrio e ferro (YIG) e disprósio e ferro (DyIG) vem sendo recentemente estudado [55, 59]. Estes compostos já foram sintetizados pelas mais variadas rotas de síntese e nas diferentes formas: bulk, nanoestruturado, filme e monocristalino. Extensos estudos já foram dedicados às propriedades magnéticas destes compostos, publicados numa variedade de artigos científicos. Também encontramos pesquisas realizadas em torno das propriedades magnetoelétricas [60, 62] e mangetocalóricas [63, 69].

Independente do íon que ocupa o sítio dodecaédrico, seja o ítrio ou o disprósio, a T_N é aproximadamente a mesma ($T_N \approx 573$ K). Nesta temperatura, este composto apresenta um pico bem definido na variação de entropia, característico do seu Efeito Magnetocalórico (EMC). O YIG apresenta uma variação de temperatura aproximada de 0.3 K [70] na T_N .

Quando o sítio dodecaédrico dos garnets é ocupado por um íon terra rara o EMC é mais complexo. Abaixo de T_C , próximo da temperatura de compensação (característica de cada terra rara), é possível perceber que as curvas descrevem valores negativos para o EMC, o qual torna a ter valores positivos para temperaturas abaixo da temperatura de compensação. Esta configuração do EMC é comum em sistemas ferrimagnéticos e ocorre devido ao complexo arranjo da magnetização [63].

O EMC é uma propriedade dos sistemas que apresentam ordenamento magnético. Porém, este efeito torna-se ainda mais importante em compostos que o apresentam próximo de temperatura ambiente. Se o composto apresentar um EMC com variações de temperatura significativas e próximo de temperatura ambiente, então ele é um possível candidato a aplicações tecnológicas na área de refrigeração magnética.

Ao mesmo tempo, sabemos que materiais magnéticos podem ter sua temperatura de transição magnética modificada quando o sítio do metal responsável pelo magnetismo for apropriadamente dopado. Nos compostos que estudamos a $T_N \approx 573$ K é atribuída às

interações de supertroca do Fe^{3+} , então ao substituir parcialmente o Fe^{3+} por um não magnético, como por exemplo alumínio ou gálio podemos levar o sistema a reduzir a T_N , chegando próxima de temperatura ambiente. Dopagens com gálio e alumínio são brevemente relatadas na literatura [68]. Especificamente não encontramos trabalhos com a composição $\text{Y}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ e $\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$.

4 Metodologia da Pesquisa

4.1 Síntese

Materiais óxidos podem ser produzidos por diferentes rotas de síntese e a escolha da rota a ser usada pode seguir alguns critérios como: eficácia para obtenção das propriedades pretendidas, conhecimento prévio, viabilidade de implementação, custos, gasto energético, tempo envolvido no processo, entre outros.

Na síntese dos compostos que são estudados neste trabalho estão envolvidos três processos de síntese: reação de combustão (RC), reação de estado sólido (RES) e coprecipitação (CP). Na escolha desses métodos foram considerados, principalmente, o conhecimento prévio, a viabilidade de implementação, o custo envolvido como também sua eficácia.

4.1.1 Reação de Combustão e Estado Sólido

Materiais óxidos têm sido sintetizados com sucesso pelo método RC. Este método é também conhecido pela sigla SHS (self-propagating high temperature synthesis). Para ocorrer a RC é necessário haver basicamente combustível, oxidante e energia térmica. O processo ocorre entre combustível e oxidantes envolvendo reações químicas do tipo redox altamente exotérmicas [82].

Uma reação redox envolve, simultaneamente, processos de oxidação e redução. A definição clássica de oxidação é a adição de oxigênio, ou de algum outro elemento eletro-negativo. Uma reação de redução é a adição de hidrogênio, ou de algum outro elemento eletropositivo.

Segundo a química de propelentes, a razão entre o combustível e o oxidante é expressa em termos de um coeficiente estequiométrico [82]

$$\Phi = \frac{\sum_{\text{Reagentes}} N_O \times V_O}{\sum_{\text{Reagentes}} N_C \times V_C} \quad (4.1)$$

em que N e V são respectivamente o números de mols do reagente e sua valência. Os índices O e C se referem aos oxidantes e combustível, respectivamente.

O combustível utilizado na síntese das amostras foi o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) e a razão molar combustível/oxidante foi estequiométrica, ou seja, unitária. A produção dessas amostras seguiu os seguintes passos:

1. sob constante agitação mecânica, o combustível é adicionado a uma solução aquosa contendo sais dos metais necessários para a formação do óxido desejado. Essencialmente, os sais usados são nitratos, porém na falta dos nitratos necessários, pode-se fazer uma substituição parcial por cloretos. Há também a possibilidade de diluição de óxidos metálicos em solução de ácido nítrico para a formação de nitrato;
2. a solução aquosa contendo o combustível e os sais de metais desejados é então aquecida a uma temperatura em torno de 90°C a 100°C para a eliminação da água, formando uma mistura sólida. Neste ponto, é importante que a temperatura não seja elevada muito acima da ebulição da água para que não ocorra a formação prematura de óxidos de partida;
3. a solução sólida é levada a uma chapa quente, ou a um forno aquecido em torno de 500°C , para que ocorra o processo da combustão. A ignição é iniciada em algum ponto da solução espalhando-se pelo restante do volume, formando uma reação autossustentável. Este processo é altamente exotérmico, com liberação de calor e gases e com a presença de chama;
4. após a combustão, o pó resultante é macerado manualmente em almofariz de ágata;
5. o produto obtido desta reação é um pó esponjoso, muito fino e geralmente de baixa densidade. Este pó pode ser composto pela fase do material desejado, ou por uma mistura homogênea de óxidos precursores e fases intermediárias metaestáveis. Nas reações desenvolvidas para este trabalho, em todos os casos, os resultados das queimas foram misturas amorfas ou misturas de óxidos simples dos metais de transição, por isso, tratamento térmico posterior foi necessário para concluir a síntese da fase cristalina desejada.

A reação de combustão é um método de síntese que apresenta algumas vantagens interessantes para a obtenção de óxidos de metais de transição. A implementação desta rota utiliza equipamentos laboratoriais relativamente simples e baratos, além de reduzir o tempo gasto no processo. Em geral, é possível ter bom controle da composição e estequiometria dos produtos. De maneira geral, é possível formar óxidos com alto grau de pureza e com boa uniformidade na distribuição e tamanho das partículas.

Por outro lado, é difícil obter a formação de óxidos complexos direto do processo de combustão, frequentemente, os resultados dessa síntese são óxidos simples dos metais de partida, ou fases intermediárias. Nesses casos, são necessários tratamentos térmicos posteriores para formar e estabilizar a fase desejada. Outra desvantagem deste processo de síntese está no difícil controle sobre a exotermicidade da reação e sobre as condições que interferem no tamanho das partículas.

Neste trabalho, a fase dos materiais desejados não foi obtida diretamente da reação de combustão, mas somente após um tratamento térmico intenso. Este processo posterior se assemelha à reação de estado sólido, pois a calcinação é feita em uma mistura de óxidos precursores. O processo de síntese completo pode ser resumido no diagrama da Figura 4.10.

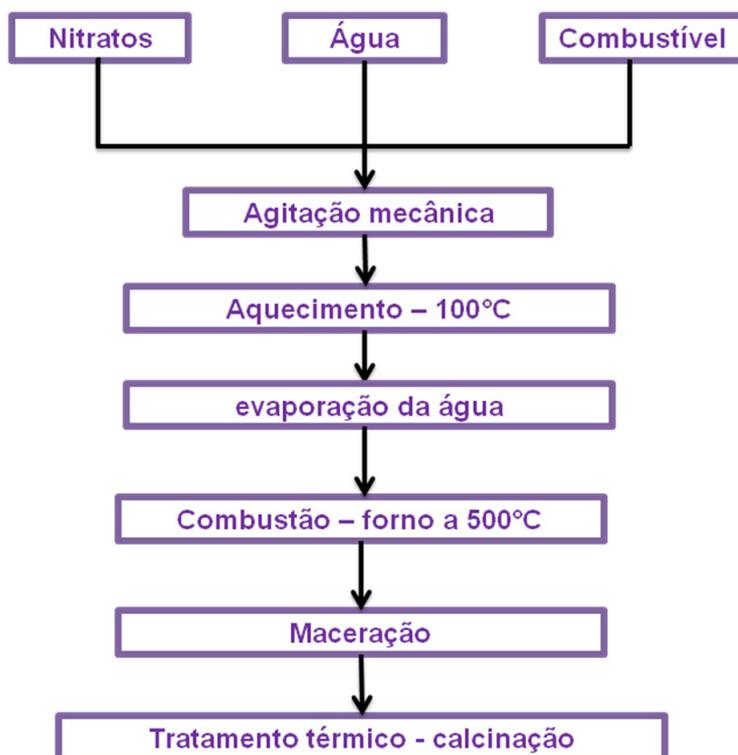


Figura 4.10: Diagrama de produção de amostras.

A reação de estado sólido é freqüentemente usada na produção de óxidos e materiais

cerâmicos. Este processo de síntese consiste na mistura estequiométrica dos óxidos de partida do material desejado, seguido de tratamento térmico. De maneira geral este método de síntese exige vários tratamentos térmicos longos, alternados com processos de moagem, que é necessário devido a pouca homogeneidade na mistura dos óxidos de partida.

No processo de síntese utilizado neste trabalho, a reação de combustão se sobrepõe ao método da reação de estado sólido porque o pó resultante da combustão é uma mistura bastante homogênea, facilitando a difusão dos óxidos reagentes, diminuindo o tempo gasto nos tratamentos térmicos e eliminando boa parte das várias calcinações tradicionalmente necessárias em reação de estado sólido. Quando o produto da combustão já contém fases intermediárias de óxidos, o processo posterior de tratamento térmico é facilitado, podendo reduzir a temperatura e o tempo de tratamento.

O tratamento térmico dado às amostras após a combustão é também chamado de calcinação. Este processo foi feito para todas as amostras em forno com atmosfera aberta. A taxa de aquecimento e resfriamento, assim como a temperatura utilizada dependeu de cada série de amostra. A Tabela 1 resume os procedimentos adotados nesta fase da síntese.

As temperaturas de calcinação utilizadas foram determinadas com base na literatura que relata a síntese de óxidos semelhantes aos que foram estudados neste trabalho e também na análise de alguns resultados termoanalíticos. Após a calcinação, as amostras são levadas para medida de difração de raios X para verificação da formação da fase desejada, que se confirmada permite que a amostra siga os passos seguintes de caracterização.

4.1.2 Síntese por co-precipitação

Atualmente existem vários métodos de preparação para a obtenção de partículas de óxidos com tamanho nanométrico. Dentre eles destaca-se o método de co-precipitação, frequentemente utilizado na preparação de pós em vários sistemas. Este método apresenta inúmeras vantagens [83] tais como: homogeneidade química, temperaturas de reação e sinterização baixas, partículas finas com distribuição de tamanho estreita, equipamento para produção de baixo custo, pós com boa reatividade, uniformes com fraca ou nenhuma aglomeração, economia de tempo, fácil ampliação de escala e baixo custo [84]

A síntese por co-precipitação consiste na preparação de uma solução homogênea, aquosa ou não aquosa, contendo cátions desejados seguida da precipitação estequiométrica desses cátions. O método pode ser dividido em dois processos: a nucleação (formação de

centros de cristalização) e o crescimento subsequente das partículas [85]. O controle do tamanho das partículas é estabelecido principalmente na etapa de coprecipitação.

Alguns fatores que podem ser controlados durante a síntese são: pH final da solução de precipitação, tipo de ânion, concentração dos metais, razão molar dos metais, temperaturas de precipitação e calcinação, velocidade de agitação, e outras [86]. Estas variáveis afetam de forma significativa a natureza, a homogeneidade, o tamanho, o comportamento magnético e a energia da superfície das partículas resultantes [84]. Desta forma, para que os resultados sejam reproduzíveis é importante que as essas condições experimentais sejam bem estabelecidas e fixadas.

As amostras deste trabalho, produzidas por co-precipitação, tiveram adição de agente quelante na sua síntese, com o objetivo de controlar algumas propriedades importantes como: morfologia, tamanho e distribuição de tamanho das nanopartículas. As estruturas formadas após a adição de quelantes a solução de sais são chamados quelatos, que são moléculas formadas pela ligação covalente de um íon metálico e um ligante orgânico, que no nosso caso é um carboidrato.

Nos últimos anos a sacarose vem sendo utilizada como agente quelante na rota química para obtenção de nanopartículas [87, 88]. A sacarose, ou açúcar, é um dissacarídeo formado por frutose e glicose [89]. Em solução aquosa a sacarose é hidrolisada, quebrando a sua ligação e liberando assim, uma molécula de glicose e outra de frutose. Nessas moléculas hidrolisadas é que ocorre a ligação dos íons metálicos. A sacarose pode controlar de maneira eficaz o processo de nucleação do precipitado, agindo como um abarreira orgânica que impede o crescimento desordenado e excessivo as partículas [90].

O processo utilizado para a síntese das nanopartículas deste trabalho é relativamente simples. Consiste na mistura estequiométrica de sais orgânicos (nitratos) e agente quelante em ambiente aquoso seguido da adição de solução básica, neste caso utilizamos hidróxido de sódio [83, 86, 91]. O precipitado resultante é lavado 4 vezes, com água, separando a solução sólida da aquosa através de centrifugação (com rotação de 3000 rpm, por 15 minutos). A solução sólida é seca em estufa ou forno, resultando nos pós precursores que podem então ser calcinados. O esquema de síntese por co-precipitação pode ser resumido no esquema da Figura 4.11.

Após a obtenção dos pós precursores, estes foram calcinados em forno com atmosfera aberta, em diferentes temperaturas de calcinação. A massa total dos pós precursores produzidos por co-precipitação, $Y_3Fe_3Al_2O_{12}$ e $Dy_3Fe_3Al_2O_{12}$, foi dividida em três partes iguais para calcinação a 600°C, 800°C e 1100°C, conforme Tabela 1.

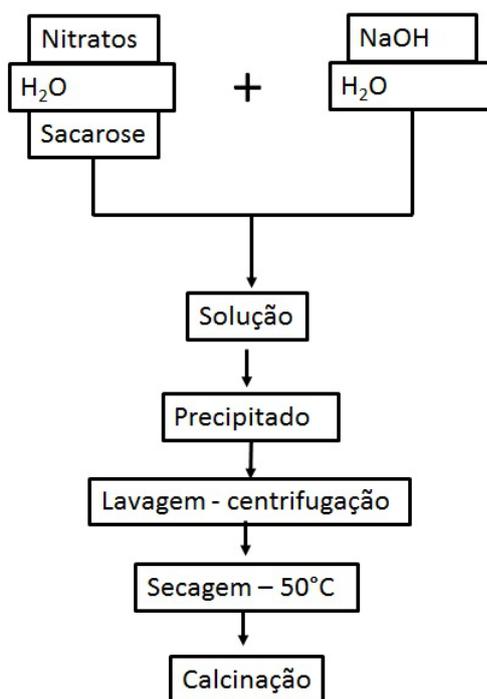


Figura 4.11: Diagrama de produção de amostras por co-precipitação.

Tabela 1: Tratamentos térmicos adotados para a produção das amostras estudadas.

Série/amostra	Temperatura	Tempo	Taxa
$\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$	1100°C	10 h	5°C/min
$\text{La}_3(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_7$	1100°C	10 h	5°C/min
$\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{10}$	1100°C	12 h	5°C/min
$\text{Y}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$	600°C	10 h	10°C/min
	800 °C	10 h	10°C/min
	1100 °C	10 h	10 °C/min
$\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$	600 °C	10 h	10°C/min
	800 °C	10 h	10°C/min
	1100 °C	10 h	10 °C/min

4.2 Medidas Térmicas

As técnicas termoanalíticas começaram a ser inventadas e estudadas desde o início do século passado; os trabalhos iniciais foram resultado do esforço isolado de alguns grupos de pesquisadores que empregavam a instrumentação rudimentar idealizada e construída em seus próprios laboratórios.

Nos dias atuais a instrumentação termoanalítica atingiu elevadíssimo grau de sofisticação, popularizou-se em função da sua aplicação prática e vem sendo encarada como importante ferramenta de trabalho em todos os setores que se dedicam à pesquisa, ao desenvolvimento de novos produtos e ao controle de qualidade da produção.

A definição de análise térmica, aceita pela Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria a descreve como uma série de técnicas que medem as propriedades físicas dos materiais em função da temperatura, quando estes são submetidos a um ciclo térmico. As propriedades físicas dos materiais incluem massa, temperatura, entalpia, dimensão, características dinâmicas e outras [92].

Dentre as técnicas difundidas e utilizadas, temos: Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Detecção de gás despreendido (EGA), Análise termomecânica (TMA), etc. As técnicas térmicas utilizadas na caracterização das amostras estudadas neste trabalho foram DTG/ TG (com o objetivo de determinar a temperatura de síntese). As medidas foram realizadas para alguns pós precursores das amostras (após queima no forno), utilizando atmosfera de ar sintético (O₂/N₂ - 1/4) e seguindo uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. De temperatura ambiente até 1200 °C [93, 94].

4.3 Difração de Raios X

Os raios X foram inicialmente estudados por Röntgen, no final do século XIX. Essa radiação é produzida pelas colisões de elétrons altamente energéticos com um alvo metálico estacionário. A maioria dos raios X utilizados em laboratórios possuem energia entre 4 e 21 keV. Os alvos mais comumente utilizados são dos metais cromo (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu) e molibdênio (Mo).

Quando elétrons altamente energéticos se chocam com o material do alvo, podemos salientar dois tipos de radiação X que são produzidos. Quando o caminho dos elétrons é alterado por interações com o alvo, ocorre a emissão de radiação contínua, ou radiação de fundo, como é chamada. Quando o elétron incidente possui energia suficiente para ejetar um elétron da camada eletrônica dos átomos do alvo, ocorre o decaimento dos elétrons das camadas mais energéticas e emissão da radiação característica do alvo [95].

Seguido aos estudos de Röntgen, M. von Laue e P. P. Ewald perceberam que cristais poderiam agir como rede de difração para as ondas de raios X. Cristais são arranjos tridimensionais de átomos ou moléculas, com posições fixas, que se repetem no espaço pela propagação de três vetores não coplanares, formando assim o cristal. Os raios X são radiação eletromagnética com pequenos comprimentos de onda, com dimensão da separação interplanar cristalina e por isso é possível que cristais sejam usados como redes de difração para este tipo de radiação.

Considerando o caso da interação da radiação com um elétron, dois processos de colisão são considerados. Na colisão elástica, a onda espalhada tem direção bem definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente, o que ocorre é o espalhamento coerente. Na colisão inelástica a onda espalhada não tem direção definida, ela não mantém a fase nem a energia da onda incidente (Efeito Compton) [95].

Quando duas ondas em fase incidem no átomo, pode ocorrer a interação construtiva das ondas espalhadas e para que isso ocorra é necessário que seja obedecida uma condição, proposta por Bragg no início do século XX, conhecida como lei de Bragg [96]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.2)$$

em que λ é o comprimento de onda dos raios X incidente, d é a distância interplanar do cristal e θ é o ângulo de incidência da onda.

Quando o feixe de raios X parte da fonte, todas as ondas estão em fase. Ao entrarem no cristal, as ondas percorrem um caminho e são refletidas pelos planos do cristal. O caminho percorrido pelas ondas é dependente da distância interplanar do cristal, d . Pela Figura 4.12 aplicando a condição de difração, é possível encontrar a lei de Bragg.

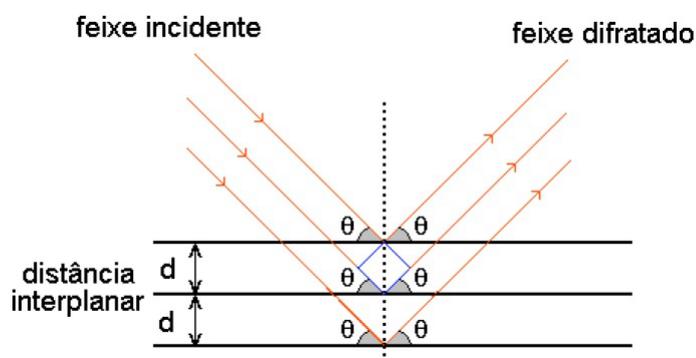


Figura 4.12: Ilustração da interação da radiação X com cristais.

Neste trabalho os padrões de difração foram feitos parte em um difratômetro da Panalytical e parte em um difratômetro da Bruker, em amostras policristalinas, em temperatura ambiente e a radiação utilizada foi $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1.54\text{\AA}$). As medidas foram tomadas no método contínuo em um intervalo angular de 10° à 90° ou de 20° a 80° , com passo de 0.02 e tempo de integração de 150 s.

4.3.1 Refinamento Rietveld

O método Rietveld de refinamento (MR) de estrutura é o método mundialmente utilizado na caracterização de materiais cristalinos na forma de pó. A introdução desta técnica no meio científico foi um importante avanço, possibilitando o estudo mais aprofundado das estruturas cristalinas de diversos compostos.

O MR consiste em ajustar uma curva teórica aos picos do difratograma experimental. O que o MR define são as equações que calcularão as intensidades e formas dos picos. Os parâmetros inicialmente informados são refinados ou “melhorados” iterativamente, o que resulta no ajuste da curva experimental. Através do MR torna-se possível a determinação (refinamento) de parâmetros de rede, posições atômicas, fatores de vibração térmica, números de ocupação, identificação de impurezas e numa análise mais profunda é possível determinar o tamanho de grão da amostra e fazer a quantificação de múltiplas fases.

Para um bom ajuste é interessante que algumas condições experimentais sejam observadas, como por exemplo: medir um largo intervalo angular, tomar dados em passo angular pequeno e garantir que a amostra esteja bem pulverizada para minimizar o efeito de randomização e orientação preferencial.

A medida de DRX em cada ponto representa a soma da linha de base experimental mais a contribuição de reflexões de Bragg, caso haja naquele ponto. Teoricamente, a intensidade calculada na posição $2\theta_i$ é

$$y_{ic} = s \sum_k L_k |F_k|^2 f(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A S_r + y_{bi} \quad (4.3)$$

Em que:

s = fator de escala

K representa os índices de Miller

L_k contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade

P_k é a função de orientação preferencial

A é um fator de assimetria

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

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

S_r é o fator de transmissão

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

A forma de linha da reflexão, também chamada de perfil do pico difratado, é a distribuição dos pontos em torno do posição de Bragg. A linha difratada não é caracterizada por uma função delta. Fatores atômicos e instrumentais implicam no seu alargamento. O ajuste da forma do perfil dos picos de difração é dificultado pela forte assimetria e dependência angular da forma. Estas características são geradas pela combinação dos efeitos instrumentais e da amostra.

Inicialmente, Rietveld considerou a forma gaussiana para os picos difratados por nêutrons, obtendo bons resultados. No caso da DRX essa não é uma boa aproximação. Uma das funções mais usadas e que apresenta bons resultados, é a função pseudo-Voigt. Essa função é a combinação linear (η) das funções gaussianas (G) e lorentzianas (L).

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (4.4)$$

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

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (4.5)$$

em que U, V e W são parâmetros refináveis, chamados de parâmetros de largura a meia altura que caracterizam a resolução experimental.

O ajuste do padrão de difração calculado ao padrão observado é baseado na aplicação de um método estatístico, o método dos mínimos quadrados que é uma técnica de otimização matemática que procura encontrar o melhor ajuste para um conjunto de dados tentando minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre o valor estimado e os dados observados.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A principal função de qualquer microscópio é tornar visível ao olho humano o que for muito pequeno para tal. A forma mais antiga e usual é a lupa seguida do microscópio óptico, que ilumina o objeto com luz visível ou luz ultravioleta. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional [97].

Os aparelhos modernos de MEV permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais. A

principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas. Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras.

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra (esquema simples é mostrado na Figura 4.13). Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados [97].

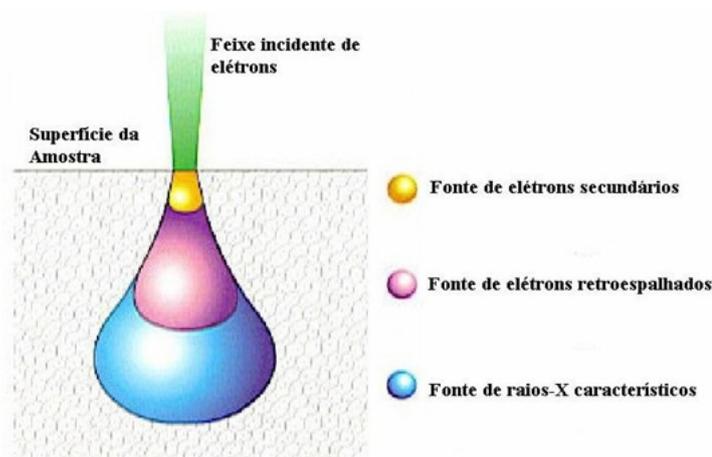


Figura 4.13: Ilustração da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra durante uma medida de microscopia eletrônica de varredura. Os principais sinais para formação da imagem vêm de elétrons secundários e elétrons retroespalhados.

Elétrons secundários (ES) são elétrons que são ejetados de átomos da amostra devido a interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos da banda de condução nos metais ou de valência nos semicondutores e isolantes. Por definição os elétrons que são emitidos da amostra com energia inferior a 50 eV são chamados de ES. Portanto, os ES são definidos somente com base na sua energia cinética. Dentro desta faixa de energia é claro que sempre existirá alguns elétrons retroespalhados que perderam quase toda a sua energia, mas como a sua contribuição é muito pequena eles podem ser efetivamente ignorados [97].

O sinal de elétrons retroespalhados (ERE) resulta de uma seqüência de colisões elásticas e inelásticas, no qual a mudança de direção é suficiente para ejetá-lo da amostra. Os ERE por definição possuem energia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Os ERE com energia próxima a dos elétrons primários são aqueles que sofreram

espalhamento elástico e são estes que formam a maior parte do sinal de ERE [97].

Nas medidas realizadas neste trabalho foram utilizadas imagens formadas por elétrons secundários. Os elétrons secundários resultantes são de baixa energia ($\langle 50\text{eV}$), e formarão imagens com alta resolução (3-5 nm). Os elétrons secundários são gerados pelas interações elétron-átomo da amostra.

As fontes mais utilizadas para a geração de elétrons são: filamento de tungstênio, monocristal de LaB_6 e canhões de emissão de campo (FEG). As medidas realizadas neste trabalho foram feitas em um equipamento com fonte FEG. Este tipo de fonte normalmente usa um monocristal de tungstênio na forma de um fio com uma ponta extremamente fina, o que faz com que o campo elétrico seja extremamente alto. Como resultado, tem-se uma grande emissão de elétrons e conseqüente uma elevada densidade de corrente [98].

4.5 Magnetometria

Magnetometria é a principal técnica utilizada na caracterização de materiais com propriedades magnéticas. Destas medidas podemos extrair uma importante informação que é a temperatura crítica de transição de fase magnética. Entre outras coisas podemos também estimar o tipo de interação que ocorre entre os íons magnéticos e a valência dos mesmos. Estas são as principais intenções para utilizar as medidas de magnetização neste trabalho.

As medidas magnéticas deste trabalho foram realizadas em equipamentos Magnetic Property Measurement System (MPMS) da *Quantum Design*. Parte das medidas foram feitas em um MPMS-XL do Laboratório de Magnetismo da Universidade Federal de Sergipe (UFS) e outra parte foi feita por um MPMS-3 da C.E.M. da Universidade Federal do ABC. O MPMS é um dos sistemas mais modernos e de alta tecnologia na aquisição de dados de magnetização.

A alta sensibilidade do equipamento é devido ao sistema de detecção, baseado na interferometria quântica, devido a um *Superconductor Quantum Interference Device (SQUID)*. A detecção ocorre com o uso de dois supercondutores fracamente acoplados e separados por uma pequena camada isolante. Esta configuração é denominada de junção de Josephson. Neste equipamento, uma amostra magnetizada por um campo uniforme está sujeita a uma vibração mecânica com amplitude constante em relação às bobinas captadoras e neste processo, como a amostra se move sua magnetização altera o fluxo magnético através das bobinas captadoras e isso produz uma voltagem alternada diretamente proporcional

à magnetização [99].

As medidas de magnetização podem ser feitas em função do campo e da temperatura. Nas medidas em função do campo a amostra é mantida a uma temperatura constante e o campo magnético é varrido. Nas medidas em função da temperatura, o campo magnético é mantido constante e a temperatura é varrida. As medidas que são apresentadas neste trabalho foram tomadas com campo constante e com variação de temperatura de 2K até temperatura ambiente [99].

5 Resultados e discussões da família

$\text{La}_{n+1}(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_n\text{O}_{3n+1}$

Neste capítulo, apresentamos os resultados da caracterização estrutural e magnética da série $\text{La}_{n+1}(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_n\text{O}_{3n+1}$. Medidas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura são apresentadas na seção de caracterização estrutural. Na seção de caracterização magnética apresentamos medidas de magnetização. Adicionalmente, apresentamos também medidas de resistividade elétrica em função da temperatura para série $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$.

5.1 Resultados de caracterização estrutural

Para as amostras deste trabalho não foi determinada a estequiometria exata do oxigênio, mas é importante salientar que as condições de síntese favorecem a formação de fases não estequiométricas de oxigênio. A fase tetragonal foi confirmada em toda a família de amostras $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$. Como pode ser verificado na Figura 5.14, os padrões são semelhantes, o que indica que todas as amostras da família cristalizaram com a mesma simetria.

Os padrões de difração das amostras $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$, foram medidos em temperatura ambiente, variando o ângulo de 20° a 80° , e foram ajustados teoricamente com dados iniciais do padrão cadastrado no banco de dados com o código ICSD 033536, que é um padrão para simetria tetragonal de grupo espacial $I4/mmm$ do composto La_2NiO_4 . Todas as amostras formaram a fase La_2NiO_4 , como pode ser observado na Figura 5.14.

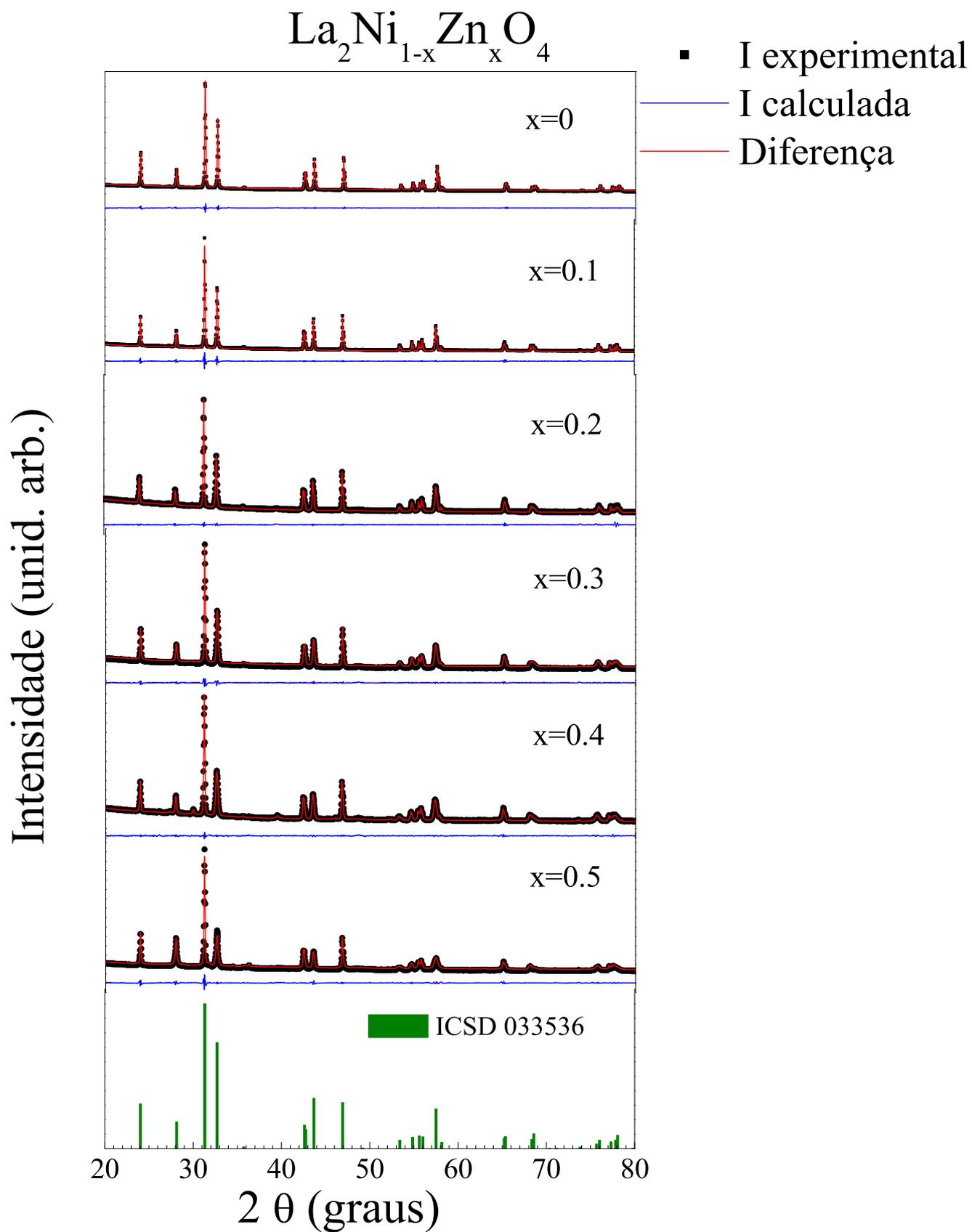


Figura 5.14: Difratogramas da série $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$, com $0 \leq x \leq 0.5$. Todas as amostras foram ajustadas com o padrão ICSD 033536.

Mais detalhes do padrão de difração da amostra La_2NiO_4 podem ser observados na Figura 5.15. Os padrões de difração para as demais amostras são semelhantes, apenas a posição angular dos picos de difração é que sofrem um pequeno deslocamento para baixos ângulos, como pode ser visualizado na Figura 5.16. Este deslocamento da posição angular dos picos está relacionado a mudança dos parâmetros de rede com a inserção do Zn.

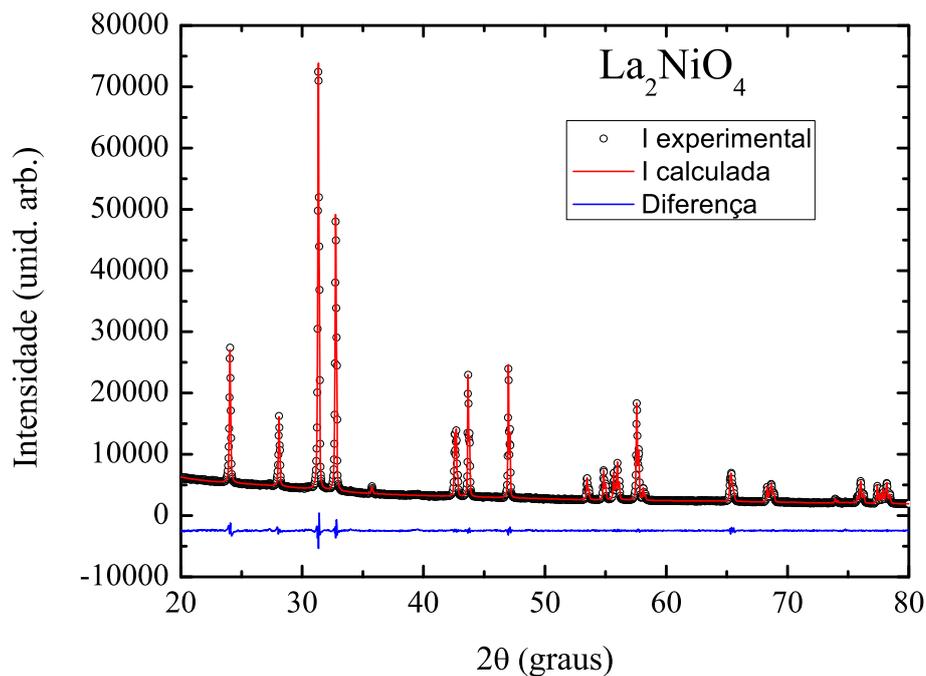


Figura 5.15: Padrão de difração de raios X da amostra La_2NiO_4 . Dados experimentais ajustados com padrão teórico ICSD 033536.

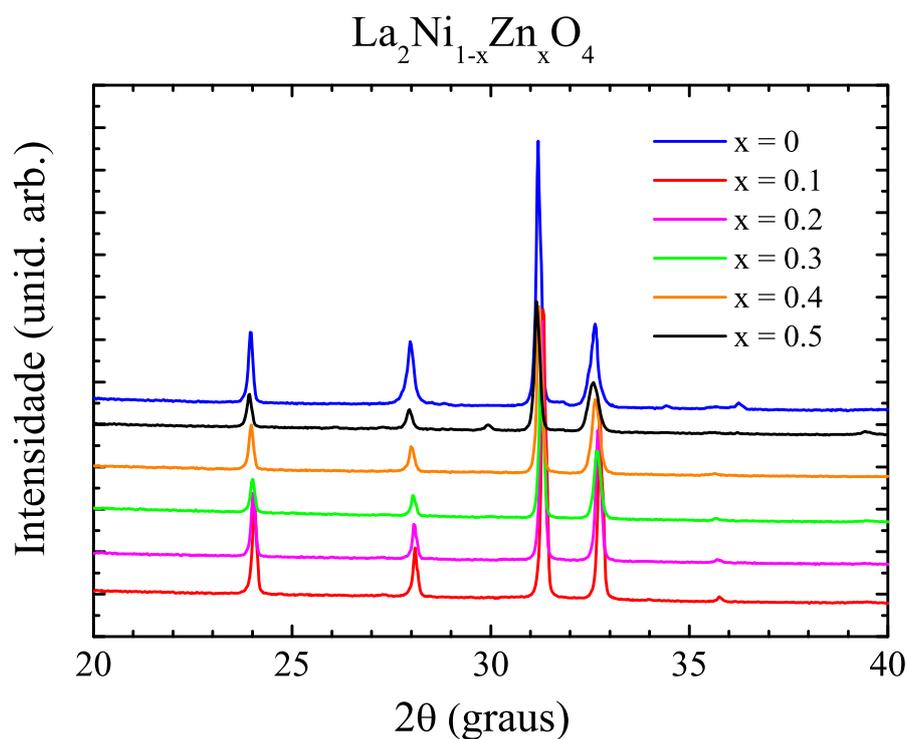


Figura 5.16: Padrões de difração de raios X da série $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$, com $0 \leq x \leq 0.5$. Dados experimentais do intervalo angular de 20° a 40° que mostram com detalhes os picos principais da fase tetragonal de grupo espacial $I4/mmm$.

Os dados dos ajustes teóricos para todas as amostras da série $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$, com $0 \leq x \leq 0.5$ são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Dados de refinamento Rietveld dos padrões de difração de raios X das amostras da série $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$.

$\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$						
composto	x = 0	x = 0.1	x = 0.2	x = 0.3	x = 0.4	x = 0.5
simetria	tetragonal	tetragonal	tetragonal	tetragonal	tetragonal	tetragonal
G. E.	I4/mmm	I4/mmm	I4/mmm	I4/mmm	I4/mmm	I4/mmm
parâmetros de rede						
<i>a</i>	3.8611(4)	3.8676(5)	3.8708(3)	3.8740(6)	3.8772(2)	3.8765(7)
<i>b</i>	3.8611(4)	3.8676(5)	3.8708(3)	3.8740(6)	3.8772(2)	3.8765(7)
<i>c</i>	12.6828 (3)	12,6945(4)	12.7078(2)	12.7225(4)	12.7636(5)	12.738(4)
Vol.	189.0763 (6)	189,8885(2)	190.4021(4)	190.9377(5)	191.4604(2)	191.420(4)
posições atômicas						
La(1)	<i>x</i> = 0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>y</i> = 0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>z</i> = 0.3608(9)	0.3607(2)	0.3606(4)	0.3505(5)	0.3608(2)	0.3616(4)
Ni(1)	<i>x</i> = 0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>y</i> = 0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>z</i> = 0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Zn(1)	<i>x</i> = -	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>y</i> = -	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>z</i> = -	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
O(1)	<i>x</i> = 0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>y</i> = 0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	<i>z</i> = 0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
O(2)	<i>x</i> = 0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>y</i> = 0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>z</i> = 0.1714(5)	0.1721(9)	0.1704(5)	0.1722(2)	0.1708(6)	0.1636(2)
fatores de confiança do refinamento						
R_p	3.26	3.06	4.01	4.03	4.04	4.05
R_e	1.64	1.7	1.1	1.81	1.82	1.84
R_{wp}	4.59	4.48	6.38	6.22	6.24	6.32
χ^2	7.8	6.65	12.32	11.7	11.8	12.15

Devido a inserção do íon Zn^{2+} no sítio do Ni^{2+} os parâmetros de rede são modificados, em acordo com o que é observado na Figura 5.17. Com o aumento do conteúdo de Zn os parâmetros *a* e *c* aumentam de valor. Isso é verificado de maneira mais acentuada até a concentração de 40%. Como consequência, o volume da célula unitária também aumenta. Essas mudanças ocorrem em virtude da diferença nos raios iônicos cristalinos, os quais são listados na Tabela 3.

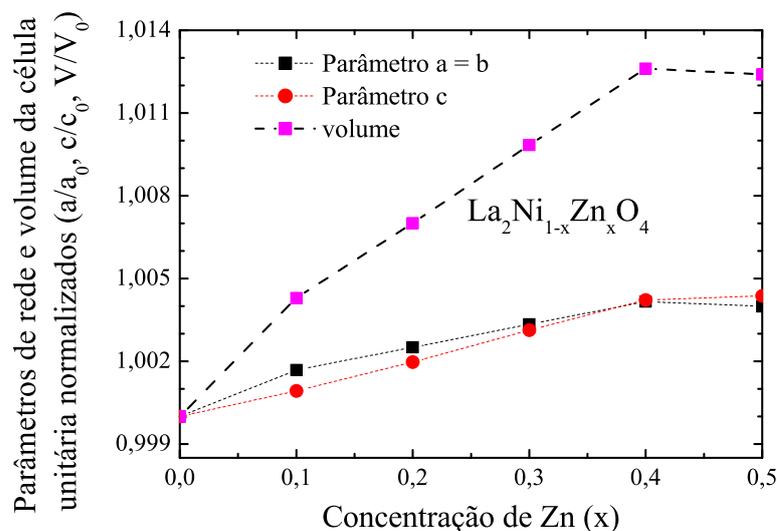


Figura 5.17: Mudança dos parâmetros de rede da série $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ em função da concentração de dopante Zn.

Tabela 3: Raios cristalinos dos principais íons envolvidos na síntese das amostras da série $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$. Dados da referência [80]

Íon	Valência	Coordenação	Raio iônico(Å)
La	3+	12	1,5
Ni	2+	6	0,83
Zn	2+	6	0,88

Pelos padrões de difração da Figura 5.14 é possível inferir que os picos difratados possuem estreita largura a meia altura, o que indica que as amostras são formadas por partículas grandes, provavelmente com escala micrométrica. Esse indicativo se confirma quando analisamos as imagens de microscopia eletrônica de varredura desta série de amostras. As micrografias e os histogramas revelam que a forma das partículas não é bem definida e os tamanhos são diversos.

Podemos destacar alguns fatores que provavelmente contribuíram para que as partículas apresentassem estas propriedades. Um possível fator é a alta temperatura e o longo tempo de síntese requeridos para a estabilização da fase desejada, outro fator está ligado ao próprio método de síntese utilizado, a reação de combustão, que não permite controle sobre as variáveis que interferem nas propriedades morfológicas [82].

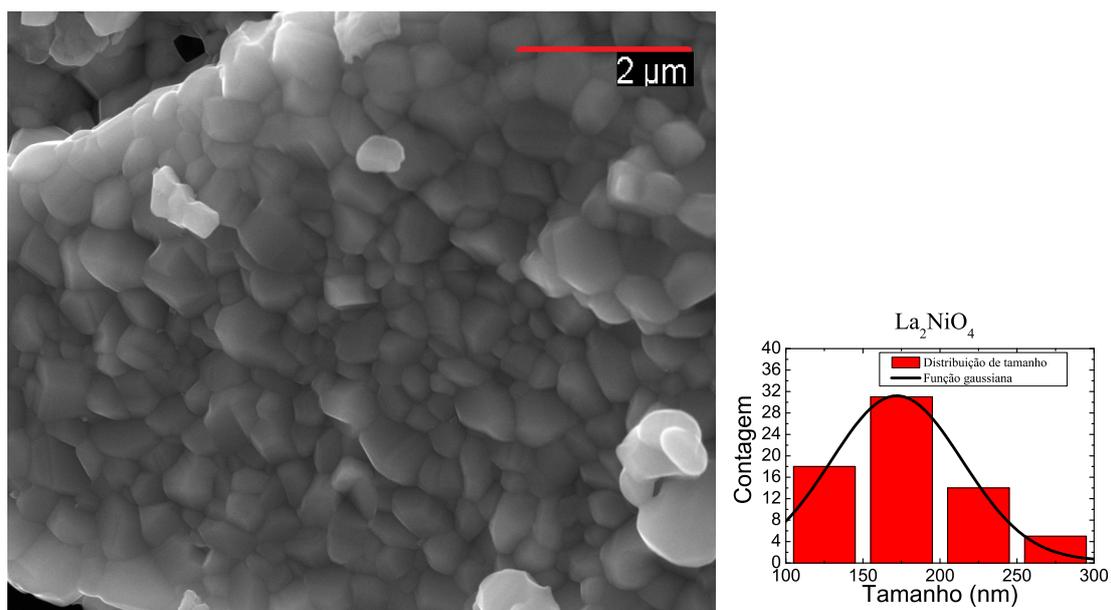


Figura 5.18: Imagem microscópica do La_2NiO_4 . Tamanho médio de partícula 172 nm.

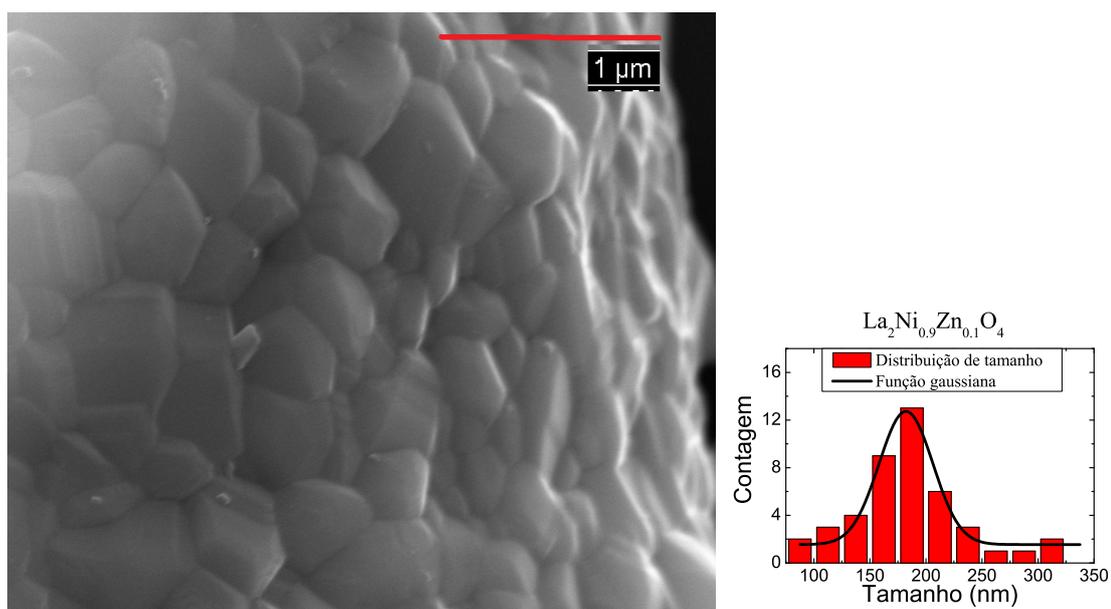


Figura 5.19: Imagem microscópica do $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$. Tamanho médio de partícula 179 nm.

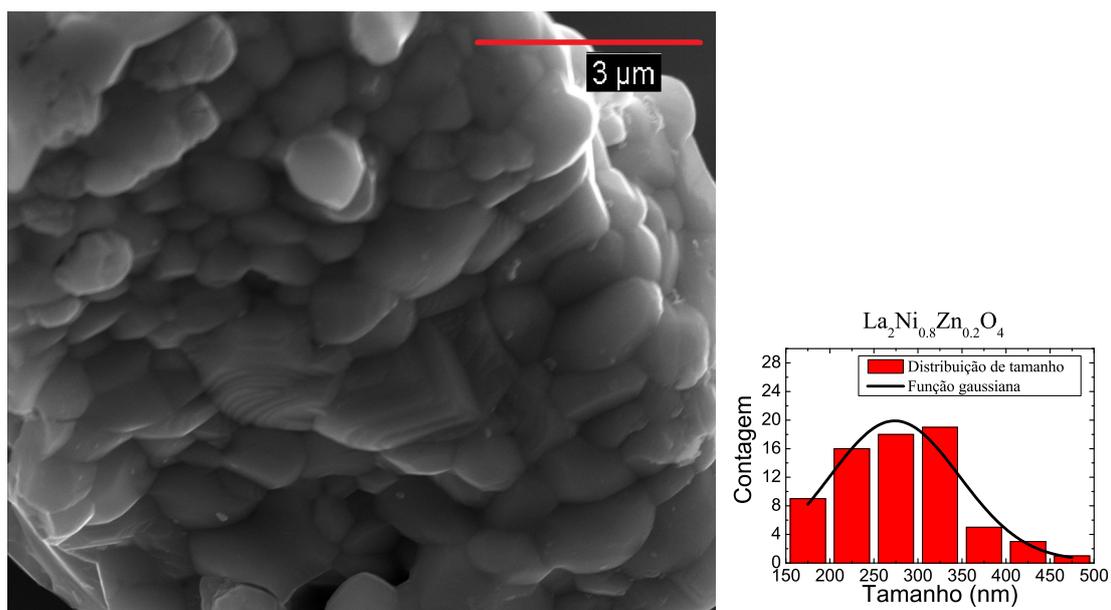


Figura 5.20: Imagem microscópica do $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$. Tamanho médio de partícula 274 nm.

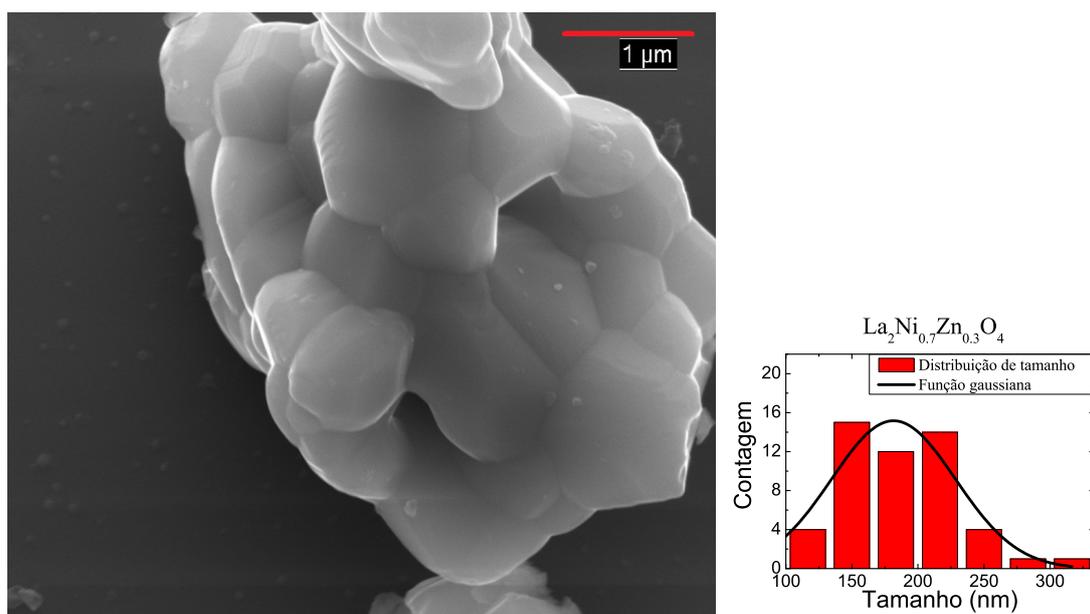


Figura 5.21: Imagem microscópica do $\text{La}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_4$. Tamanho médio de partícula 180 nm.

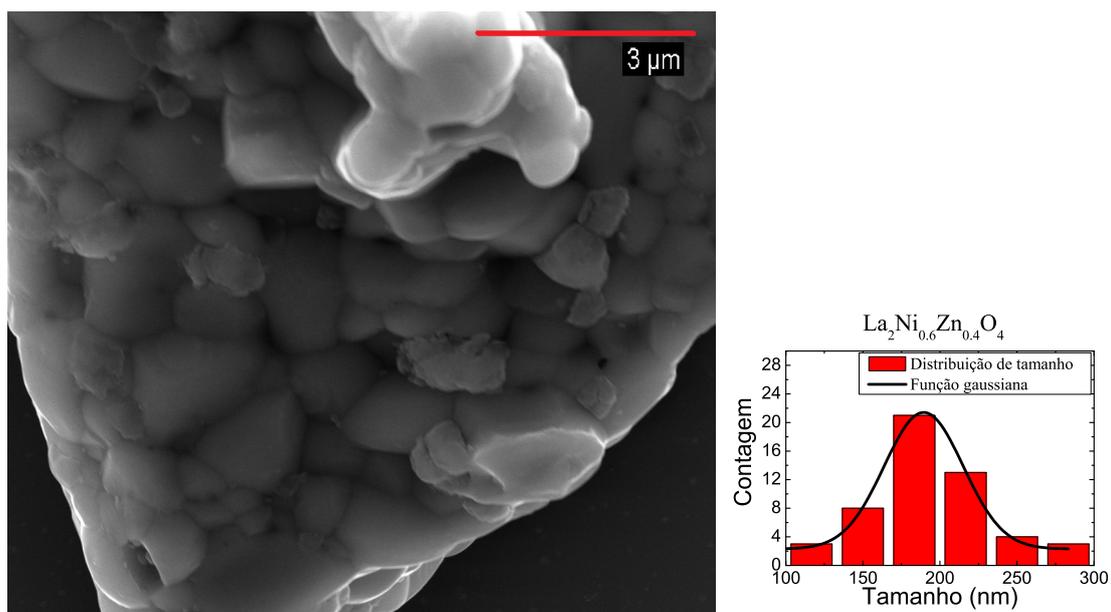


Figura 5.22: Imagem microscópica do $\text{La}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{O}_4$. Tamanho médio de partícula 190 nm.

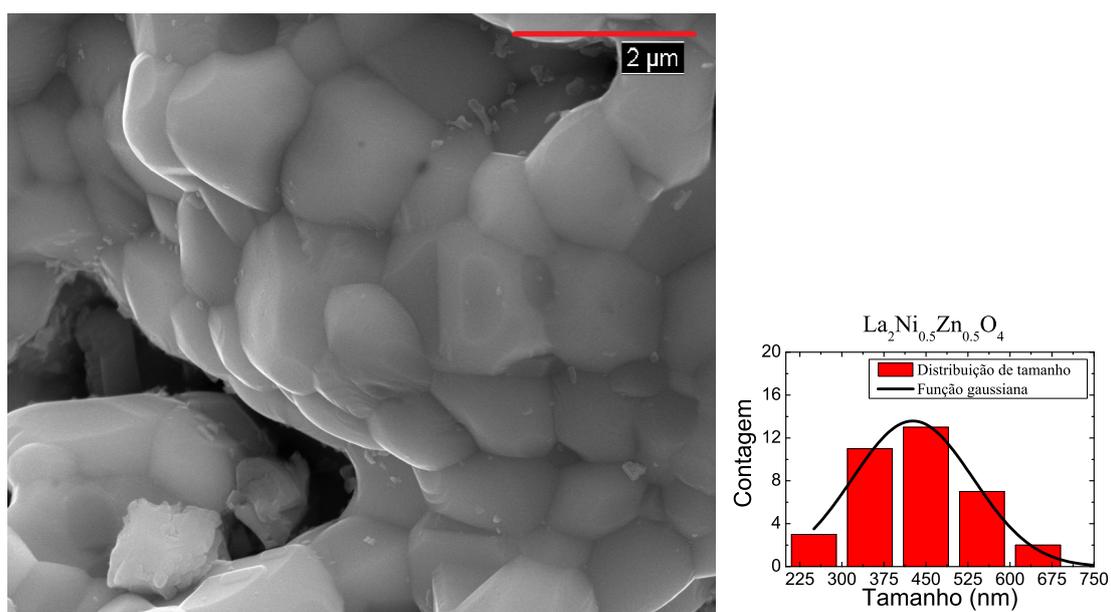
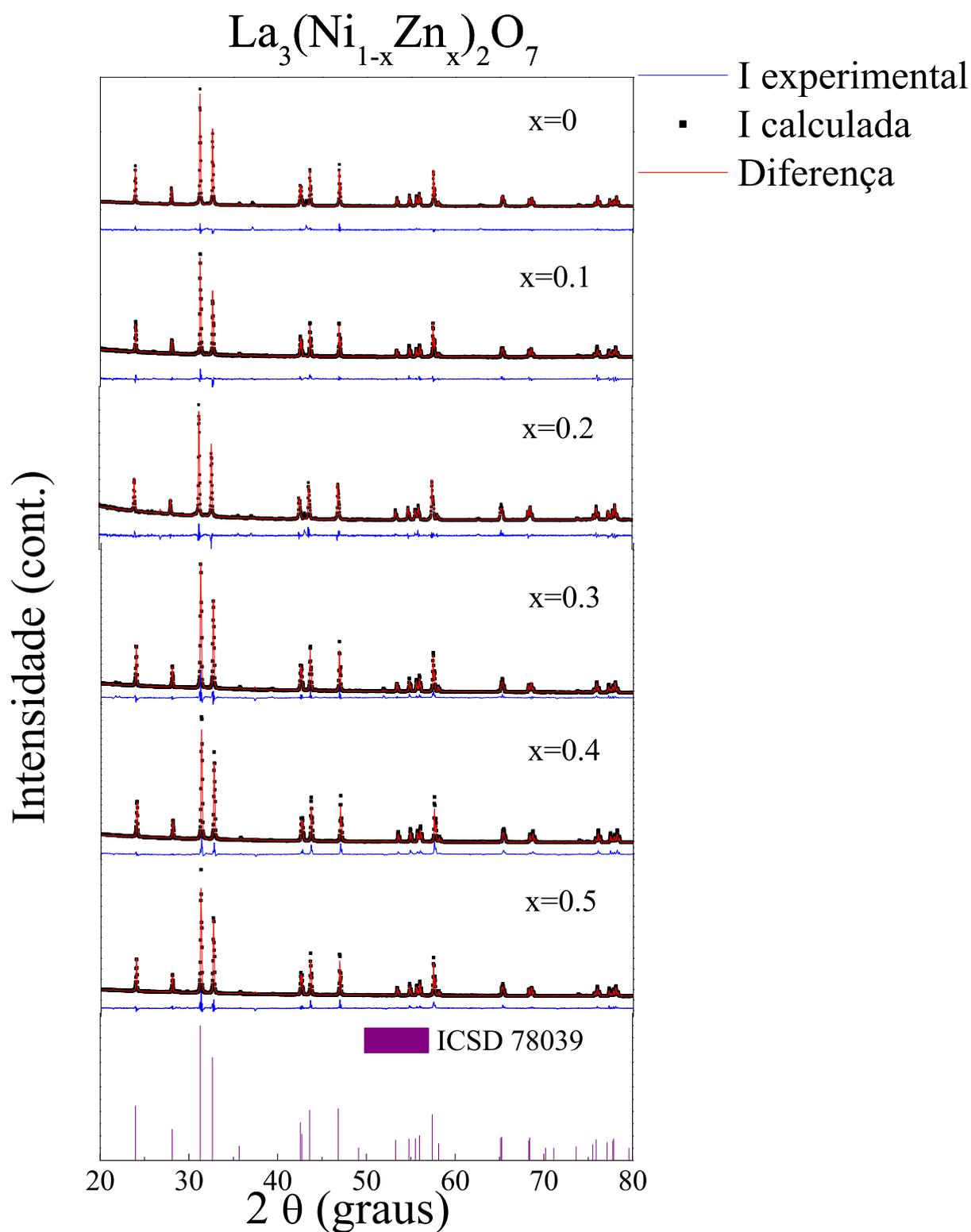


Figura 5.23: Imagem microscópica do $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_4$. Tamanho médio de partícula 429 nm.

Figura 5.24: Difratogramas das amostras da série $\text{La}_3(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_7$.

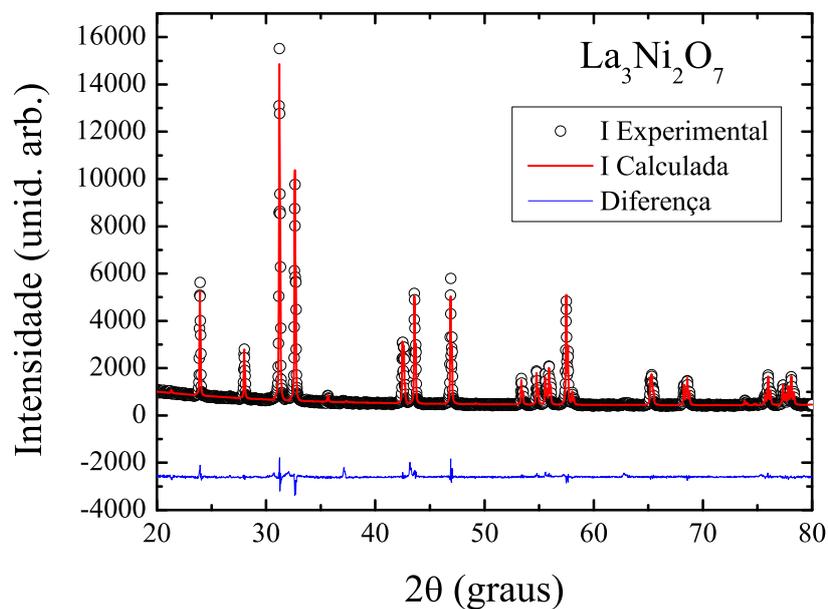


Figura 5.25: Padrão de difração da amostra $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$. Dados ajustados com o padrão tetragonal de grupo espacial $I4/mmm$ do ICSD 78039.

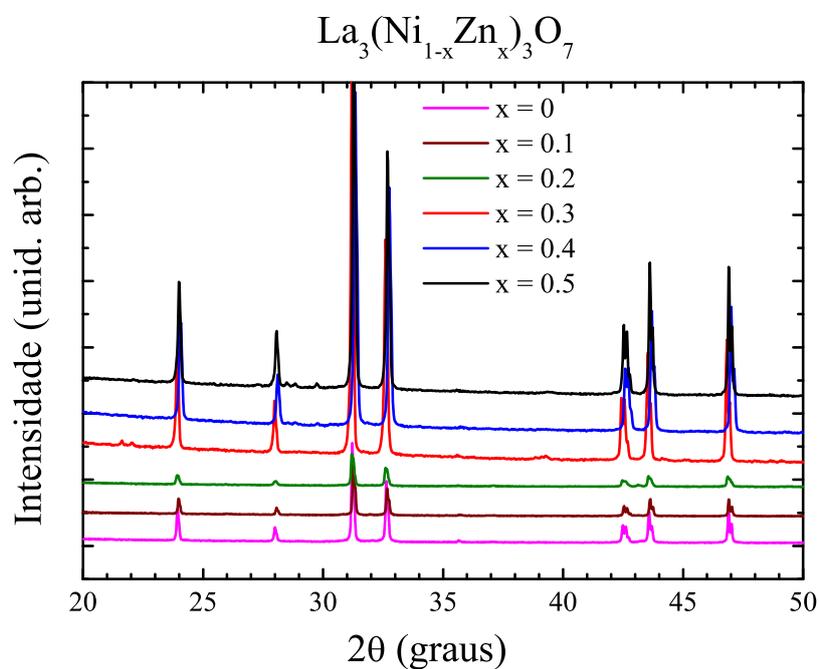


Figura 5.26: Padrões de difração da série $\text{La}_3(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_7$. Os dados mostram os principais picos de difração, que estão localizados no intervalo angular de 20° a 50° .

Na Figura 5.24 são mostrados os padrões de difração da série $\text{La}_3(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_7$.

Todas as amostras da série tiveram formação do composto desejado, sendo que as concentrações $x = 0$, $x = 0.1$ e $x = 0.2$ precisaram de tratamento térmico mais vigoroso do que as demais para formar a fase única desejada, foi necessário utilizarmos 1200°C por 24 h. A literatura destaca que na síntese do $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ é comum ocorrer a formação das fases espúrias La_2NiO_4 e $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, principalmente quando a reação de estado sólido é adotada como método síntese [114]. Por tanto a obtenção das fases únicas em toda a série já é um resultado importante deste trabalho.

Os padrões experimentais foram ajustados utilizando como informações de partida os dados do padrão do $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.35}$, cadastrado no banco de dados com o código ICSD 78039. O ajuste ocorreu com simetria tetragonal do grupo espacial $P42/ncm$. A literatura indica que a formação da fase tetragonal é favorecida em amostras deficientes em oxigênio, por tanto, a identificação da fase tetragonal em nossos dados é uma indicação de que as amostras tenham cristalizado com deficiência de oxigênio [114, 108].

Mais detalhes do padrão de difração da amostra $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ podem ser observados na Figura ???. Os padrões de difração para as demais amostras são semelhantes, apenas a posição angular dos picos de difração é que sofrem um pequeno deslocamento para baixos ângulos, como pode ser visualizado na Figura 5.26. Este deslocamento da posição angular dos picos está relacionado a mudança dos parâmetros de rede com a inserção do Zn.

Todos os padrões de difração da série $\text{La}_3(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_7$ foram ajustados teoricamente pelo método de refinamento Rietveld. Os dados obtidos dos refinamentos são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Dados de refinamento Rietveld dos padrões de difração de raios X das amostras da série $\text{La}_3(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_7$.

$\text{La}_3(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_7$						
composto	x = 0	x = 0.1	x = 0.2	x = 0.3	x = 0.4	x = 0.5
simetria	tetragonal	tetragonal	tetragonal	tetragonal	tetragonal	tetragonal
G. E.	P42/ <i>ncm</i>	P42/ <i>ncm</i>	P42/ <i>ncm</i>	P42/ <i>ncm</i>	P42/ <i>ncm</i>	P42/ <i>ncm</i>
parâmetros de rede						
<i>a</i>	5.461(2)	5.464(3)	5.466(4)	5.471(5)	5.471(9)	5.472(7)
<i>b</i>	5.461(2)	5.464(3)	5.466(4)	5.471(5)	5.471(9)	5.472(7)
<i>c</i>	12.678(3)	12.672(6)	12.671(8)	12.670(8)	12.669(5)	12.668(6)
Vol.	378.122(4)	378.326(5)	378.573(5)	379.329(5)	379.355(2)	379.443(4)
posições atômicas						
La(1)	<i>x</i> = 0.006(6)	-0.025(1)	-0.026(6)	-0.001(1)	-0.023(4)	-0.002(3)
	<i>y</i> = -0.025(1)	0.013(5)	0.015(8)	-0.002(9)	0.012(3)	0.013(2)
	<i>z</i> = 0.361(3)	0.361(3)	0.357(9)	0.361(2)	0.362(4)	0.364(4)
Ni(1)	<i>x</i> = 0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>y</i> = 0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>z</i> = 0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Zn(1)	<i>x</i> = -	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>y</i> = -	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>z</i> = -	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
O(1)	<i>x</i> = 0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
	<i>y</i> = 0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	<i>z</i> = 0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
O(2)	<i>x</i> = 0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	<i>y</i> = 0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	<i>z</i> = 0.523(3)	0.542(9)	0.495(5)	0.534(2)	0.483(6)	0.492(2)
O(3)	<i>x</i> = 0.038(4)	0.109(1)	0.153(4)	0.063(8)	0.058(5)	0.064(3)
	<i>y</i> = -0.019(1)	-0.053(5)	0.0031(8)	0.002(9)	0.014(3)	0.017(2)
	<i>z</i> = 0.175	0.175	0.175	0.175	0.175	0.175
O(4)	<i>x</i> = 0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
	<i>y</i> = 0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	<i>z</i> = 0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
fatores de confiança do refinamento						
R_p	6.96	3.16	4.01	3.13	6.04	4.351
R_e	3.73	1.5	1.1	1.91	4.82	2.84
R_{wp}	9.55	3.48	6.38	8.22	5.34	6.32
χ^2	6.53	6.32	8.22	6.72	9.83	6.15

Destes ajustes foi possível extrair os parâmetros de rede, mostrados na Figura 5.27. O volume da célula unitária e os parâmetros *a* e *b* aumentam de valor com o incremento de Zn. O parâmetro *c* decresce suavemente. Estas mudanças que ocorrem na célula cristalina que podem ser relacionadas com a diferença de raio iônico entre Zn e Ni, de maneira semelhante ao que foi analisado para a série $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$.

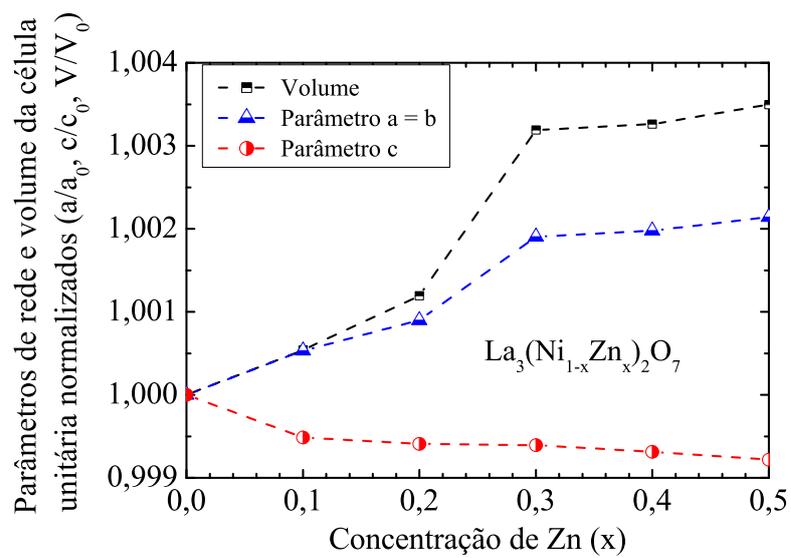


Figura 5.27: Parâmetros de rede da série $\text{La}_3(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_7$ em função da concentração de Zn.

Tabela 5: Dados de refinamento Rietveld dos padrões de difração de raios X das amostras da série $\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{10}$.

$\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{10}$						
composto	x = 0	x = 0.1	x = 0.2	x = 0.3	x = 0.4	x = 0.5
simetria	ortorrômbica	ortorrômbica	ortorrômbica	tetragonal	tetragonal	tetragonal
G. E.	<i>Fmmm</i>	<i>Fmmm</i>	<i>Fmmm</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>
parâmetros de rede						
<i>a</i>	5.4606(4)	5.4562(5)	5.4530(2)	3.7946(6)	3.8772(2)	3.8765(7)
<i>b</i>	5.4341(4)	5.4408(3)	5.4427(8)	3.7946(6)	3.8772(2)	3.8765(7)
<i>c</i>	28.182(3)	28.211(4)	28.2584(3)	12.5414(3)	12.7636(5)	12.738(4)
Vol.	836.2570(6)	837.4856(4)	838.69851(4)	180.5834(8)	183.9488(5)	187.7698(4)
posições atômicas						
La(1)	<i>x</i> = 0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>y</i> = 0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>z</i> = 0.4312(9)	0.3607(2)	0.3606(4)	0.3505(5)	0.3608(2)	0.3616(4)
La(2)	<i>x</i> = 0.0	0.0	0.0	–	–	–
	<i>y</i> = 0.0	0.0	0.0	–	–	–
	<i>z</i> = 0.2983(9)	0.2607(2)	0.2806(4)	–	–	–
Ni(1)	<i>x</i> = 0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>y</i> = 0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>z</i> = 0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ni(2)	<i>x</i> = 0.0	0.0	0.0	–	–	–
	<i>y</i> = 0.0	0.0	0.0	–	–	–
	<i>z</i> = 0.139(5)	0.142(3)	0.137(7)	–	–	–
O(1)	<i>x</i> = 0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	<i>y</i> = 0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	<i>z</i> = 0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
O(2)	<i>x</i> = 0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>y</i> = 0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>z</i> = 0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
O(3)	<i>x</i> = 0.25	0.25	0.25	–	–	–
	<i>y</i> = 0.25	0.25	0.25	–	–	–
	<i>z</i> = 0.1417(5)	0.1421(9)	0.1404(5)	–	–	–
O(4)	<i>x</i> = 0.0	0.0	0.0	–	–	–
	<i>y</i> = 0.0	0.0	0.0	–	–	–
	<i>z</i> = 0.21	0.21	0.21	–	–	–

Tabela 6: Dados de refinamento Rietveld dos padrões de difração de raios X das amostras da série $\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{10}$.

$\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{10}$						
composto	x = 0	x = 0.1	x = 0.2	x = 0.3	x = 0.4	x = 0.5
fatores de confiança do refinamento						
R_p	3.46	2.96	4.11	4.08	3.98	3.87
R_e	1.64	1.5	1.9	1.5	1.2	1.8
R_{wp}	4.58	4.51	6.28	5.82	5.94	6.32
χ^2	7.8	6.65	12.32	9.7	11.8	8.15

As amostras da série $\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{10}$ foram sintetizadas por reação de combustão, conforme descrito na seção de metodologia. A amostra pura ($x = 0$) foi submetida a análise térmica após a combustão do produto inicial da síntese. A Figura 5.28 mostra os resultados obtidos para a curva de perda de massa e sua respectiva derivada. A curva TG apresenta dois eventos térmicos principais acompanhados de picos exotérmicos na curva DTG. O primeiro evento encontra-se em aproximadamente 400°C e pode estar relacionado ao processo de cristalização de óxidos de partida e perda de parte da matéria orgânica, principalmente carbono. O segundo evento térmico ocorre em aproximadamente 1100°C e pode estar relacionado com o processo de estabilização da fase desejada.

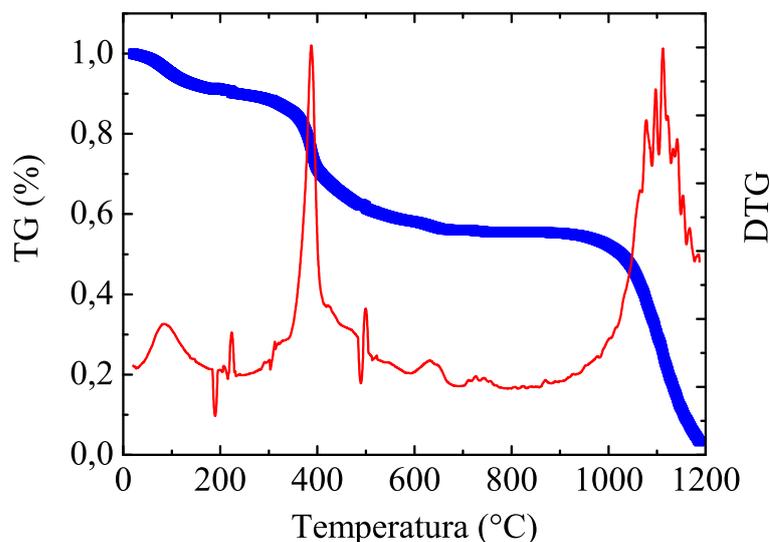


Figura 5.28: Perda de massa (em azul) e sua respectiva derivada (em vermelho) em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$.

Os padrões de difração da série, tomados em temperatura ambiente, são mostrados na Figura 5.29. As amostras formaram a fase única desejada com simetria ortorrômbica para $x = 0$, $x = 0.1$ e $x = 0.2$ e formaram simetria tetragonal para $x = 0.3$, $x = 0.4$ e $x = 0.5$. Mais detalhes destas duas simetrias podem ser observados na Figura 5.30, que mostra o difratograma da amostra com $x = 0$, e na Figura 5.31 que mostra o difratograma da amostra com $x = 0.5$. Uma análise dos picos principais destas duas simetrias, no intervalo angular de 20° a 45° pode ser observado na Figura 5.32.

Os difratogramas das amostras com simetria ortorrômbica foram ajustadas com padrão ICSD 80279 do $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ e os difratogramas das amostras com simetria tetragonal foram ajustados com os dados do ICSD 69172 do La_2NiO_4 . Os dados do refinamento são mostrados na Tabela 5.

Observando que na síntese da série $\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{10}$ a dopagem induziu uma mudança de simetria espacial, de ortorrômbica para tetragonal, consideramos pertinente investigar se as amostras com simetria ortorrômbica exibiriam transição estrutural para simetria tetragonal em temperaturas acima de ambiente. Por isso coletamos padrões de difração da amostra $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ aquecida em um forno apropriadamente acoplado ao difratômetro de raios X. A temperatura foi incrementada de 100°C até 800°C em passos de 50°C . Os dados são mostrados na Figura 5.40.

Podemos observar claramente na Figura 5.40 que há uma mudança nos picos princi-

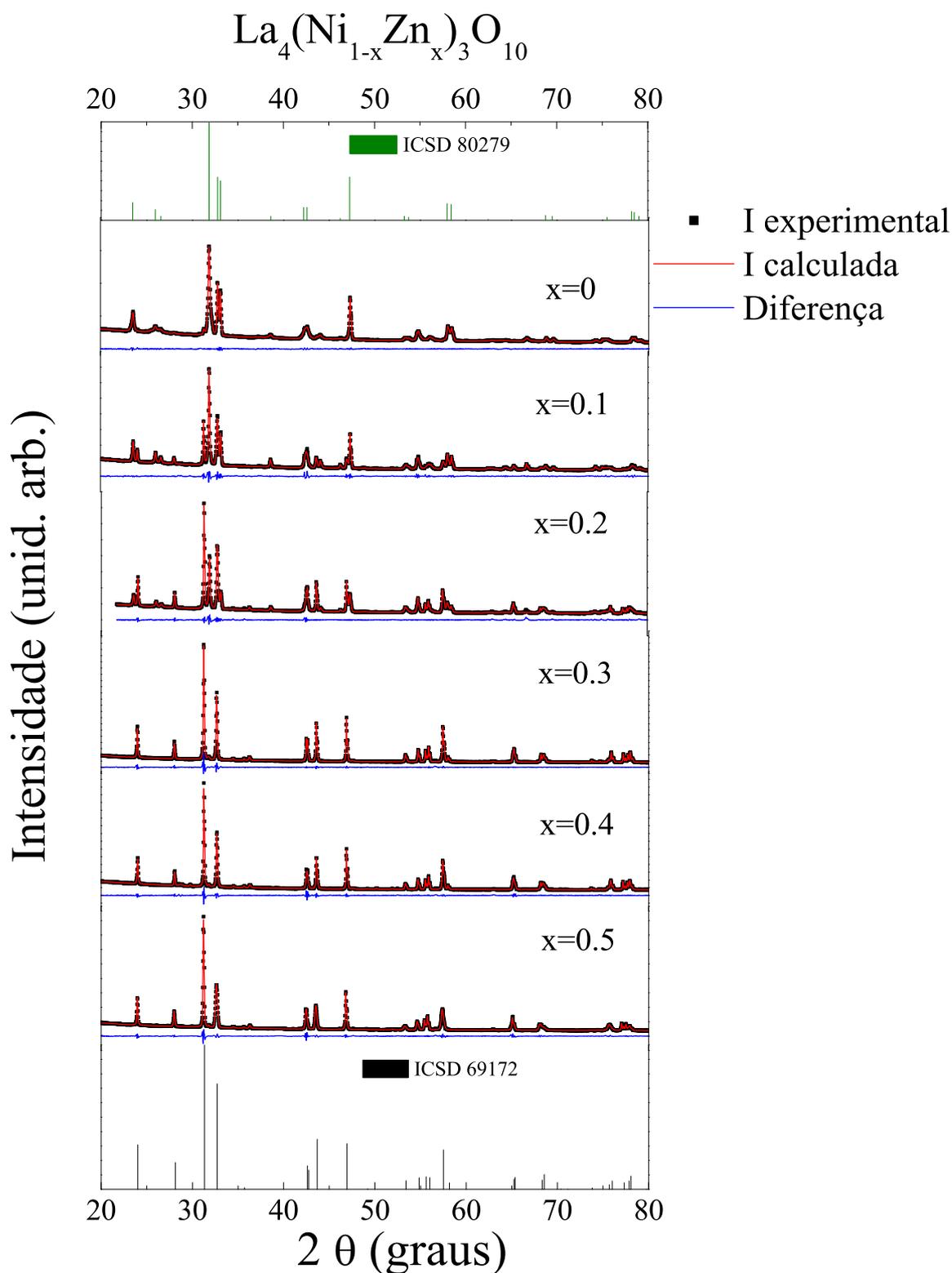


Figura 5.29: Difratoogramas da série $\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{10}$. Todas as amostras foram ajustadas com padrão teórico.

país, compreendidos entre 30° e 34° que ocorre gradativamente com a temperatura. Entre as temperaturas de 350°C a 500°C é a região em que podemos demarcar uma mudança

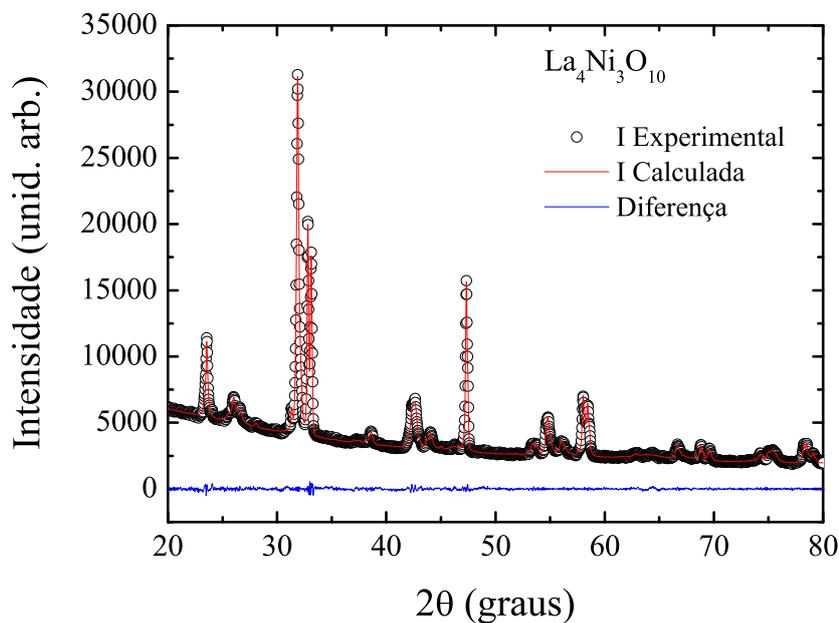


Figura 5.30: Padrão de difração de raios X do composto $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. Dados ajustados com o padrão teórico ortorrômbico ICSD 80279.

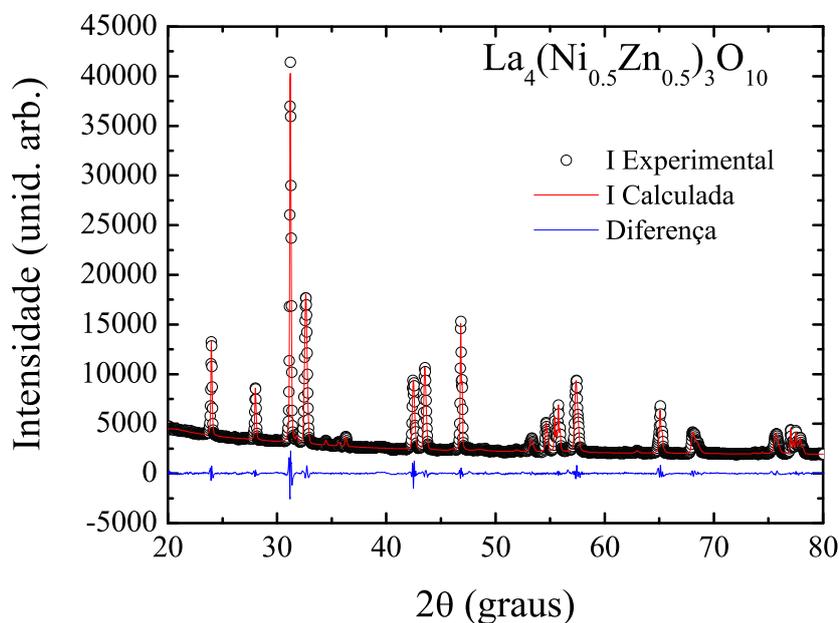


Figura 5.31: Padrão de difração de raios X do composto $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_3\text{O}_{10}$. Dados ajustados com o padrão teórico tetragonal ICSD 69172.

mais acentuada dos picos principais.

Na cinética que observamos da Figura 5.40 foi possível identificar que o aquecimento da amostra não causou mudança de estrutura. O que acontece com o aquecimento é

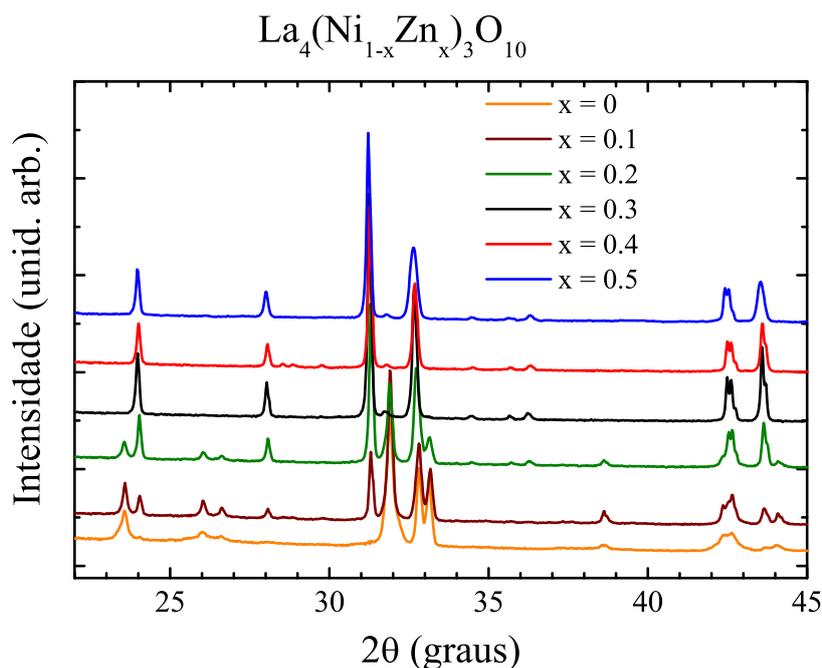


Figura 5.32: Difratogramas da série $\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{10}$. Dados do intervalo angular de 20° a 45° que compreende os picos principais das duas simetrias observadas na série de compostos.

a desestabilização da fase $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. Surgem fases indesejadas na amostra. O padrão coletado em 800°C pode ser identificado como uma mistura das fases RP $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ de simetria ortorrômbica e da perovskita LaNiO_3 de simetria romboédrica. Portanto, a mudança de simetria observada na Figura 5.29 ocorre unicamente pela inserção de Zn na estrutura.

Para ambas as simetrias, foram extraídos os parâmetros de rede e analisados em função da concentração de Zn. As Figuras 5.33 e 5.34 mostram a mudança dos parâmetros de rede com a dopagem. É possível perceber que em ambas as simetrias, ortorrômbica e tetragonal, a inserção de Zn como dopante causa um aumento no volume da célula unitária. Na simetria ortorrômbica os parâmetros b e c aumentam de valor com o incremento de Zn, enquanto que o parâmetro a diminui. Na simetria tetragonal todos os parâmetros de rede aumentam de valor com o incremento de Zn.

Nos padrões de difração da Figura 5.29 é possível observar que os picos são estreitos, o que é característico de amostras com partículas grandes, fora da escala nanométrica. Para confirmar essa e outras propriedades morfológicas, as amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura. As imagens são mostradas nas Figuras 5.35 a 5.39.

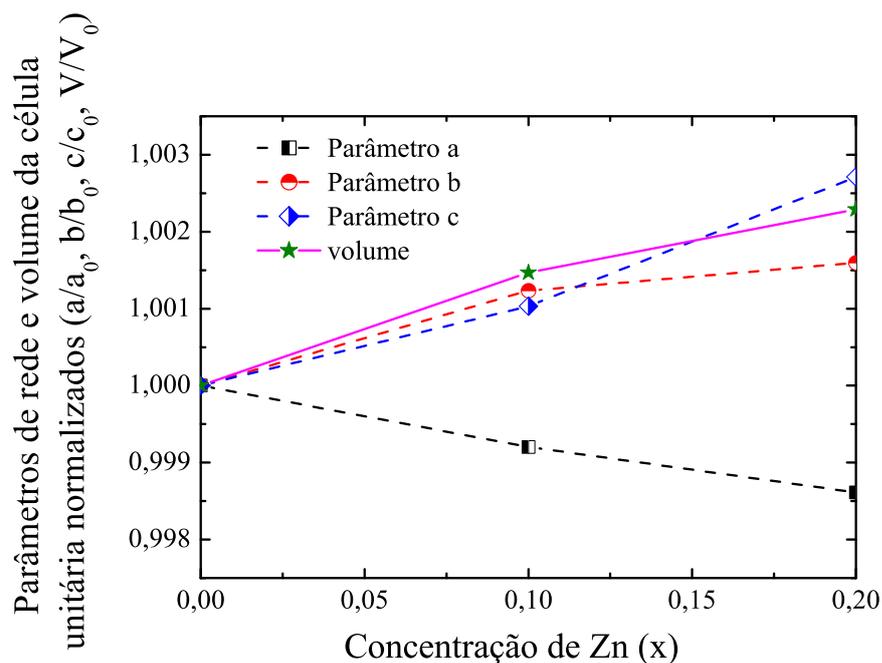


Figura 5.33: Parâmetros de rede da série $\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{10}$ para valores $0 \leq x \leq 0.2$. Estes dados foram extraídos de ajustes com simetria ortorrômbica.

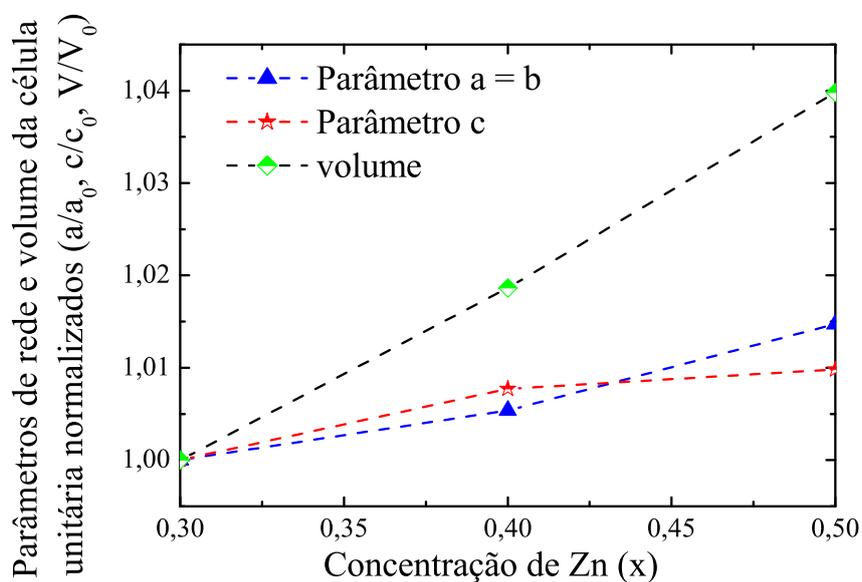
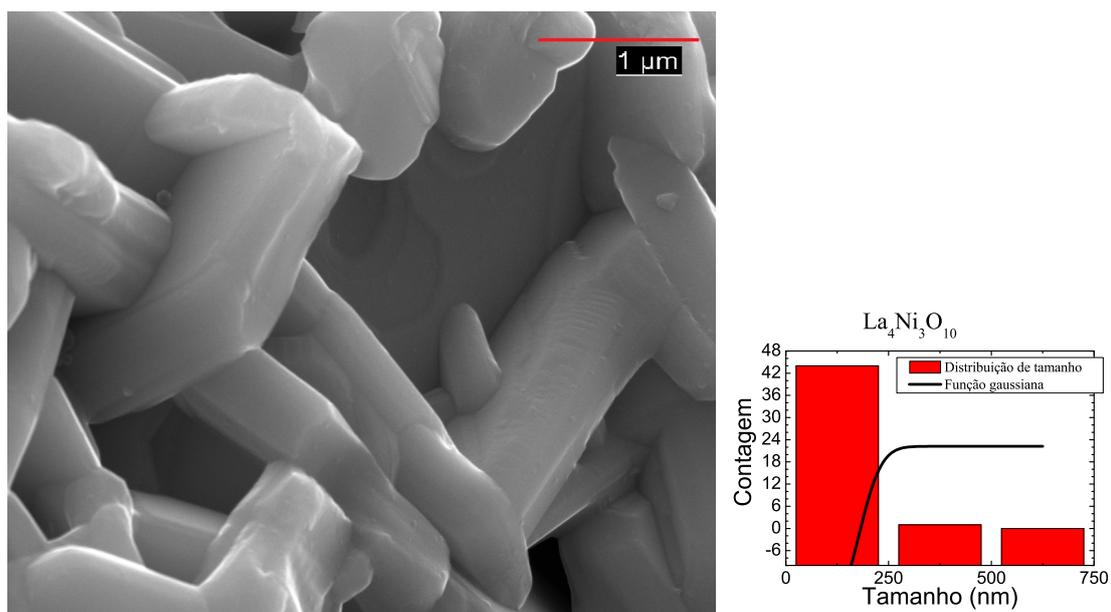
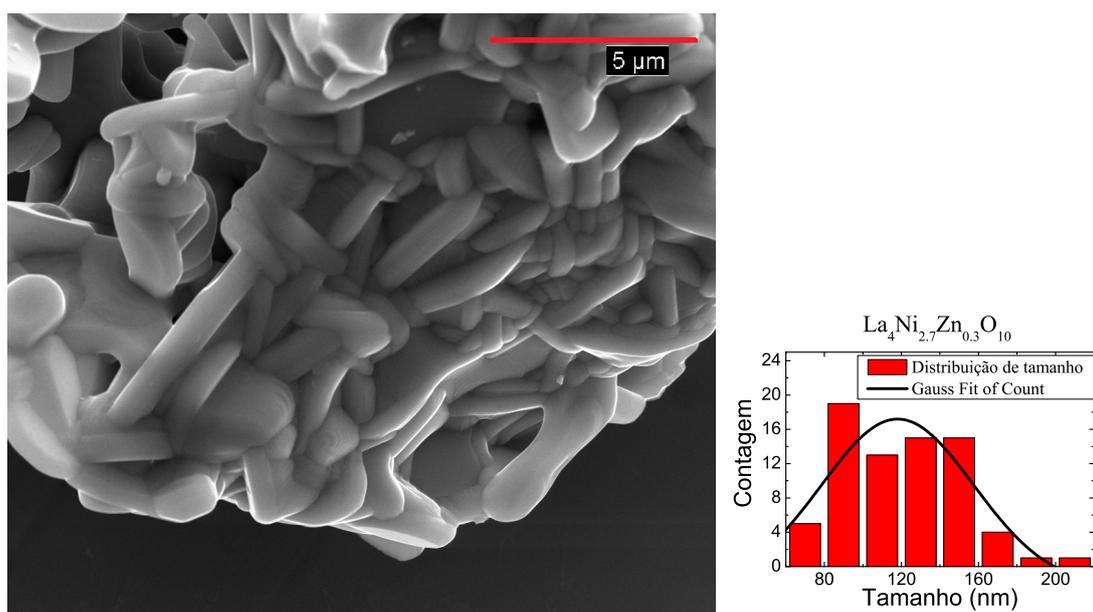
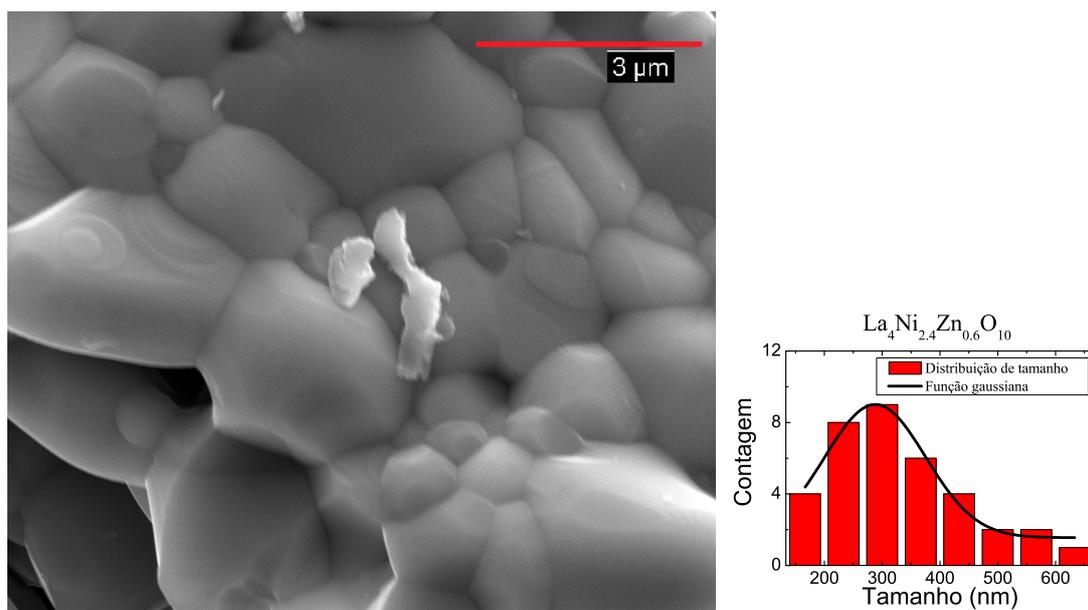
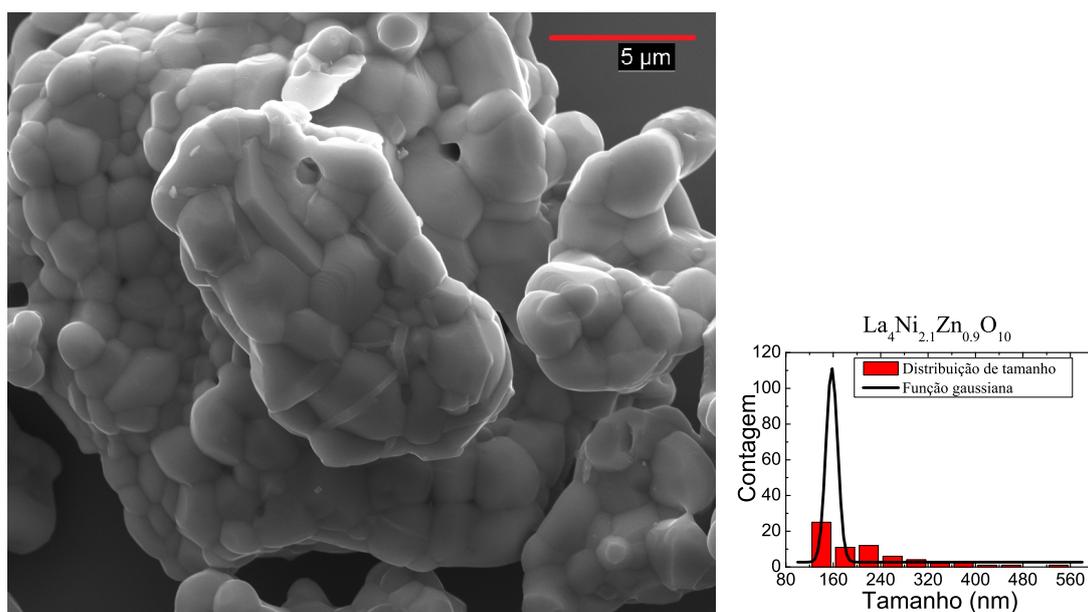


Figura 5.34: Parâmetros de rede da série $\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{10}$ para valores $0.3 \leq x \leq 0.5$. Estes dados foram extraídos de ajustes com simetria tetragonal.

Figura 5.35: Imagem microscópica da amostra $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$.Figura 5.36: Imagem microscópica da amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})_3\text{O}_{10}$.

Figura 5.37: Imagem microscópica da amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})_3\text{O}_{10}$.Figura 5.38: Imagem microscópica da amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_3\text{O}_{10}$.

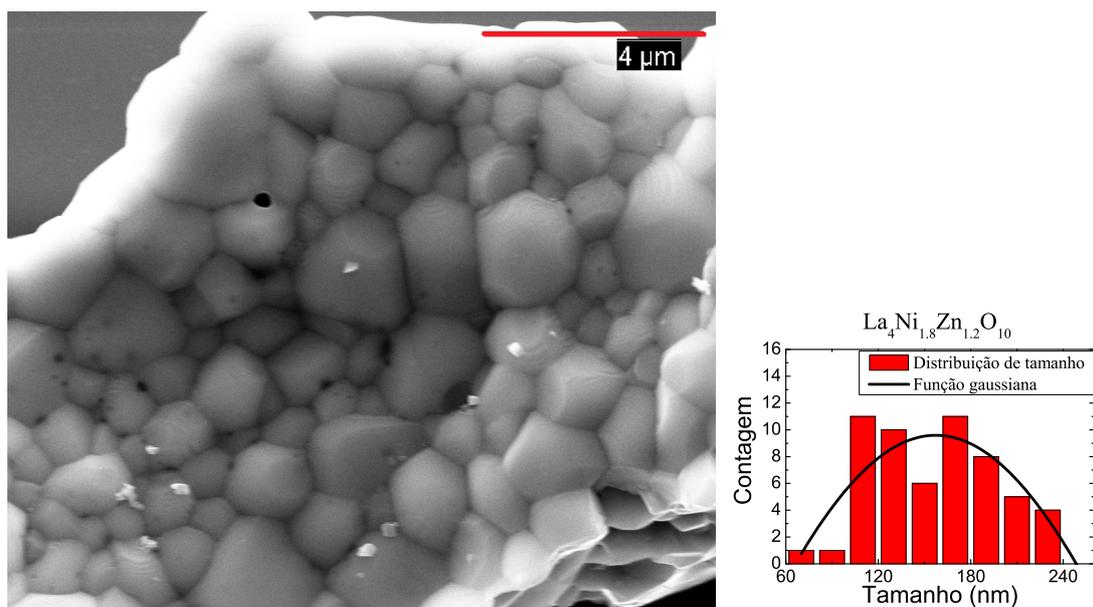


Figura 5.39: Imagem microscópica da amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_3\text{O}_{10}$.

O uso desta técnica permite observar que a amostra $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ e a dopada com 10% de Zn apresentam a formação de muitas partículas em formas alongadas, como bastonetes (Figuras 5.35 e 5.36). As demais amostras, produzidas com maior conteúdo de Zn não tem uma forma de partículas bem definida e os tamanhos são variados. A formação de partículas alongadas pode introduzir anisotropias no sistema físico.

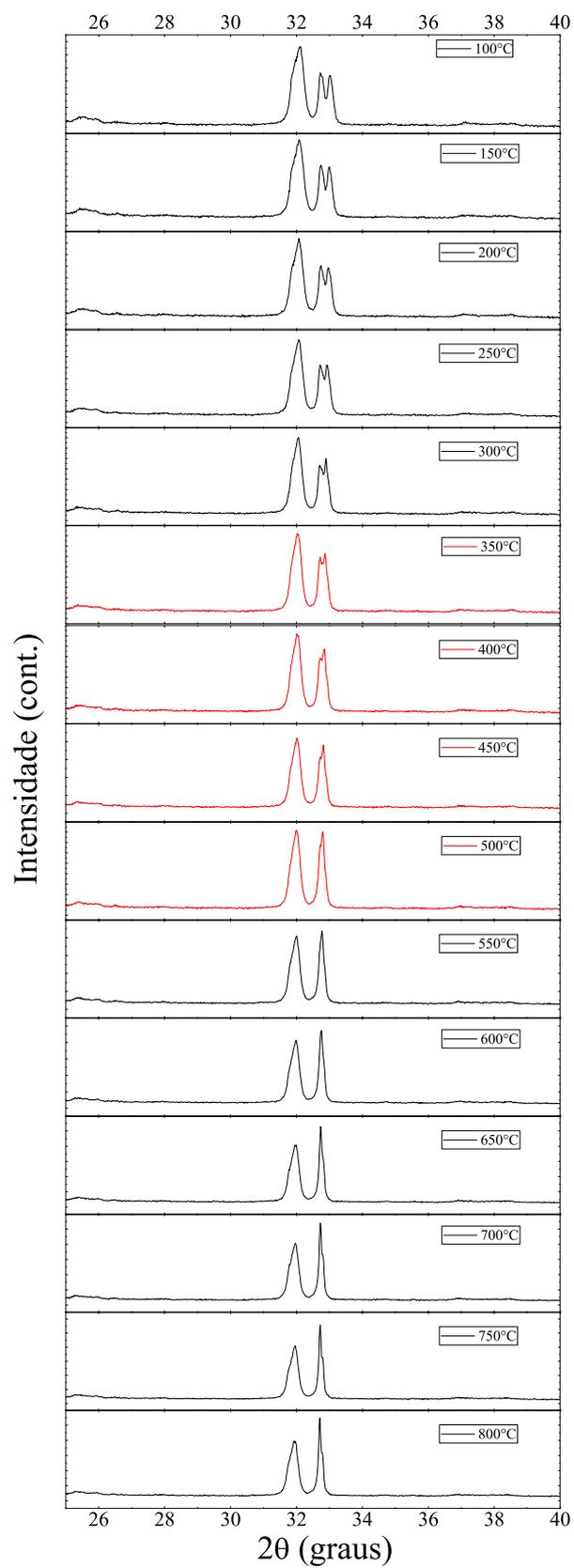


Figura 5.40: Difratogramas da amostra $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. Dados coletados em diferentes temperaturas.

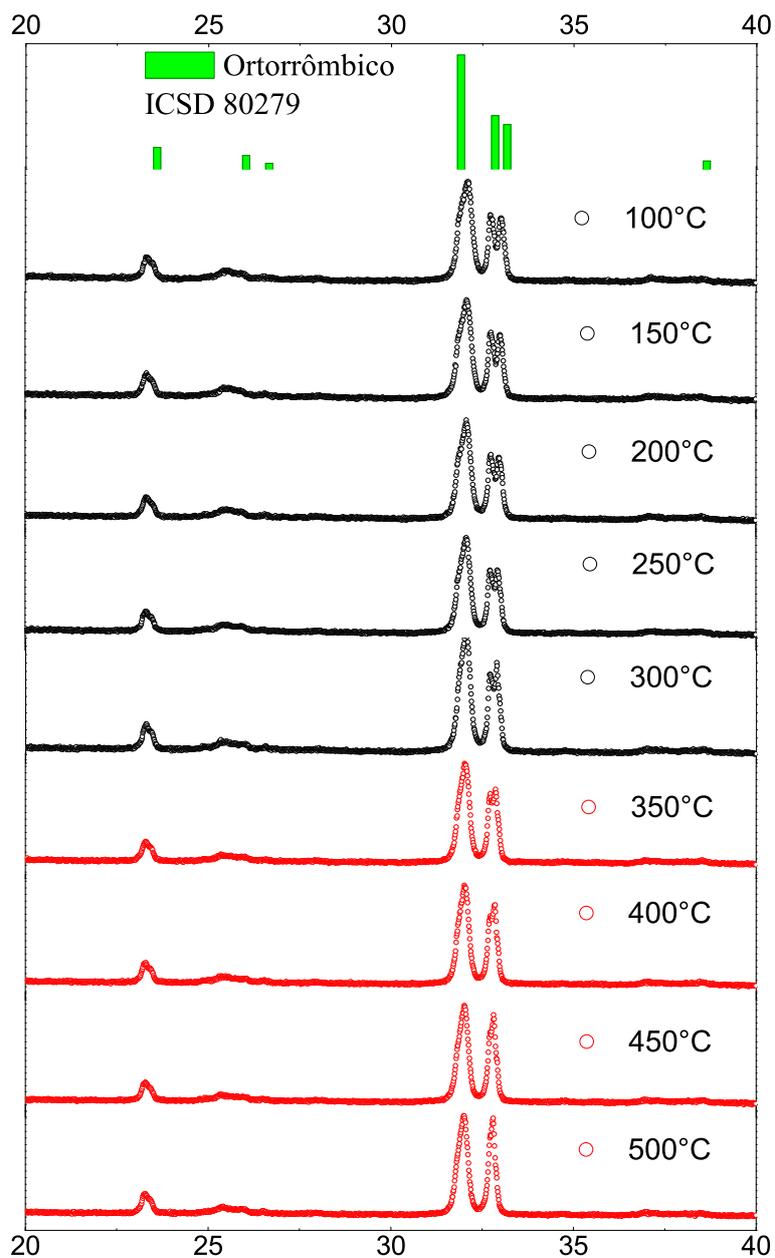


Figura 5.41: Difractogramas da amostra $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. Dados coletados em diferentes temperaturas entre 100°C e 500°C.

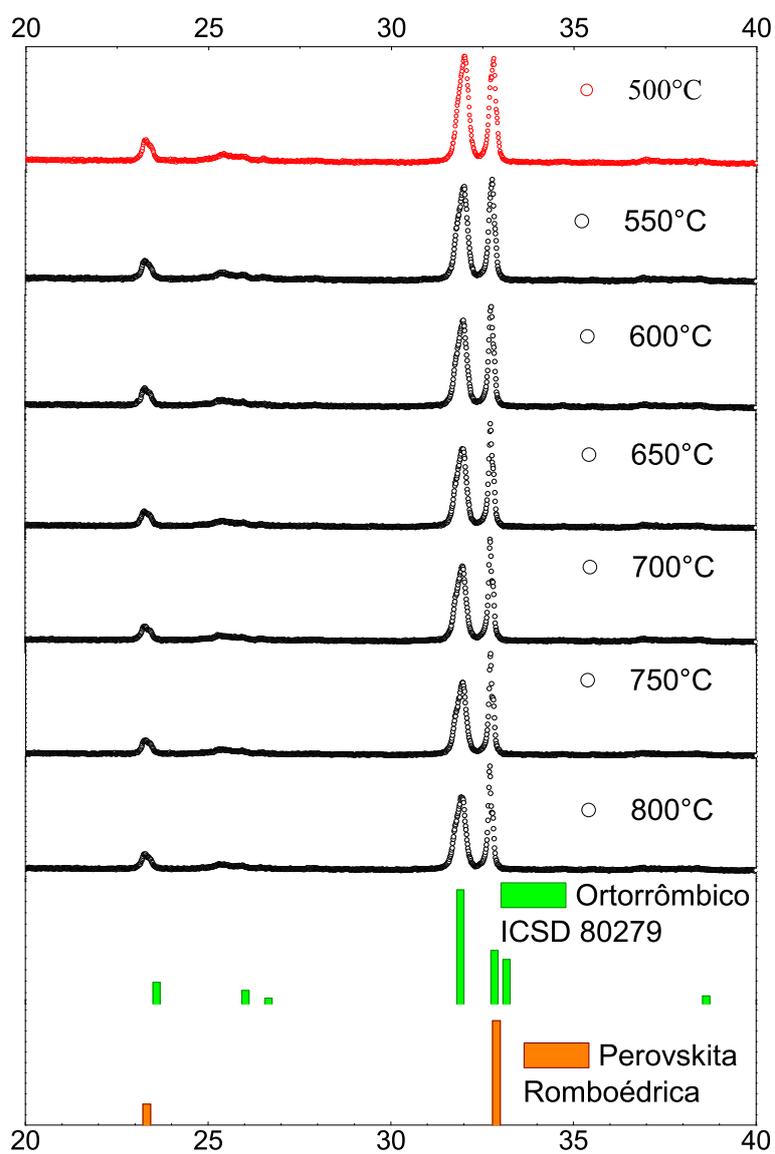


Figura 5.42: Difratogramas da amostra $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. Dados coletados em diferentes temperaturas entre 500°C e 800°C.

5.2 Resultados de caracterização elétrica

No nosso trabalho, apenas a série $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ foi caracterizada com medidas de resistividade elétrica em função da temperatura. Sabe-se da literatura, que o composto La_2CuO_4 , isoestrutural ao nosso niquelato, pode mostrar um comportamento superconductor quando apropriadamente dopado no sítio do lantanídeo [4]. No caso das amostras deste trabalho, caracterizadas quanto as suas propriedades elétricas por medidas de resistividade em função da temperatura, podemos ver na Figura 5.43 que a resistividade elétrica mostra um comportamento semicondutoras em todo intervalo de temperatura medida e para todas as dopagens obtidas.

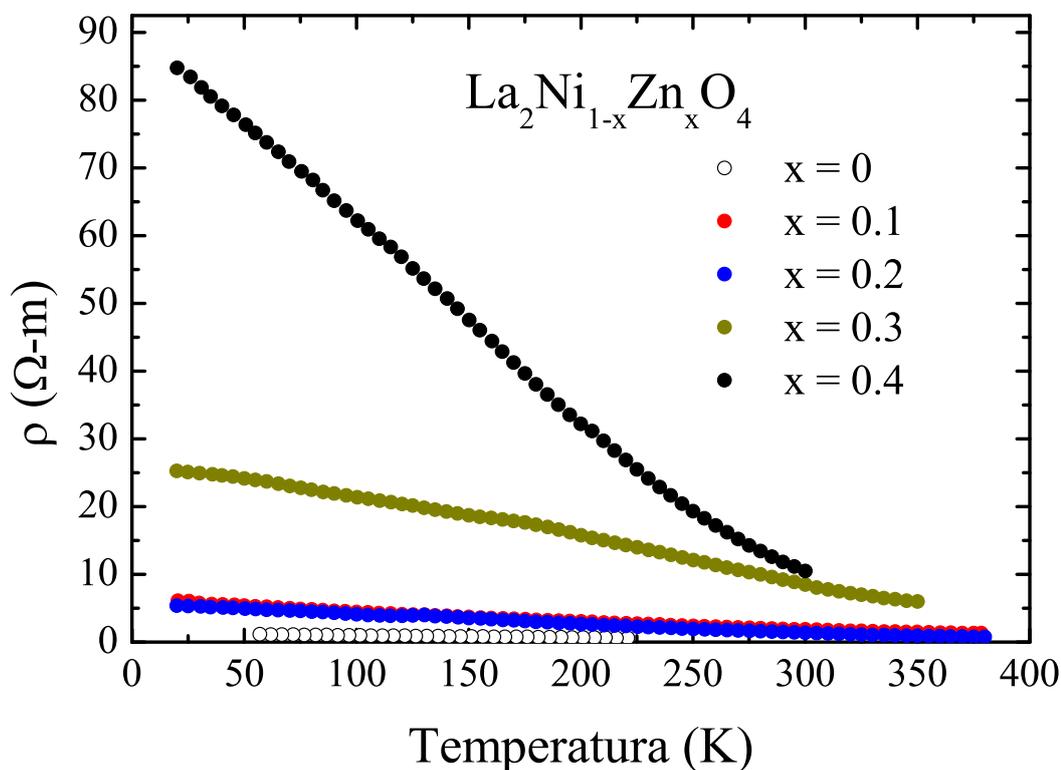


Figura 5.43: Resistividade elétrica em função da temperatura para a série $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$.

5.3 Resultados de caracterização magnética

Neste trabalho, as amostras da série $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ foram caracterizadas por medidas de magnetização em função do campo magnético e da temperatura. Nas Figuras 5.44 a 5.49 temos as informações de susceptibilidade, inverso da susceptibilidade e deri-

vada da magnetização em função da temperatura para todas as concentrações da série $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$. A susceptibilidade, $\chi = M/H$, em função da temperatura, é apresentada no eixo da esquerda das Figuras 5.44 a 5.49. O inverso da susceptibilidade *versus* T e a derivada da magnetização são mostrados no eixo direito das mesmas figuras.

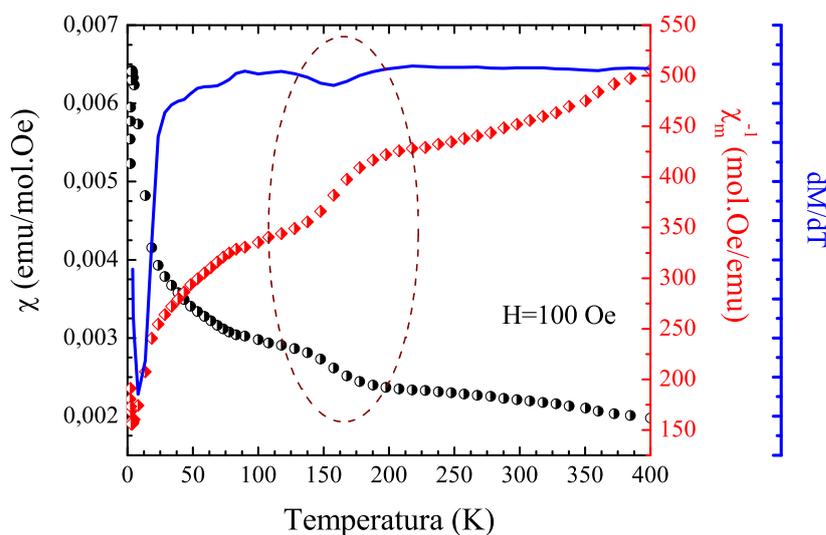


Figura 5.44: Susceptibilidade, inverso da susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra La_2NiO_4 .

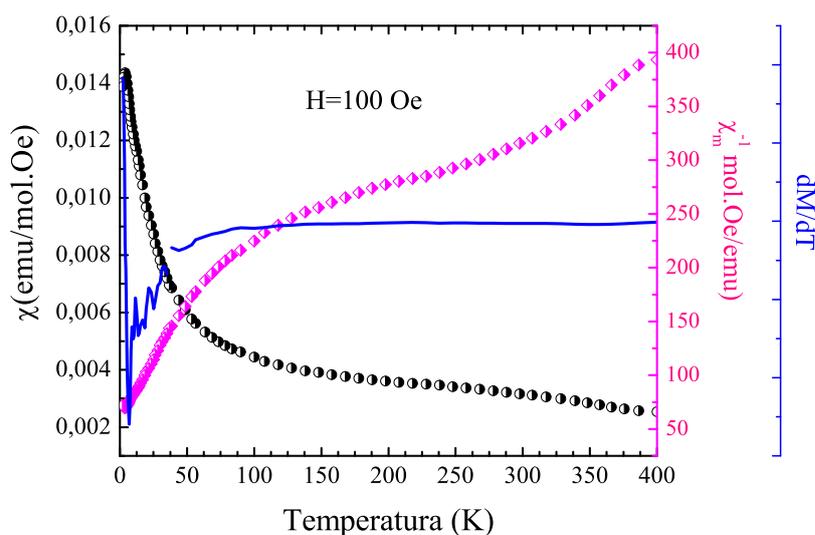


Figura 5.45: Susceptibilidade, inverso da susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$.

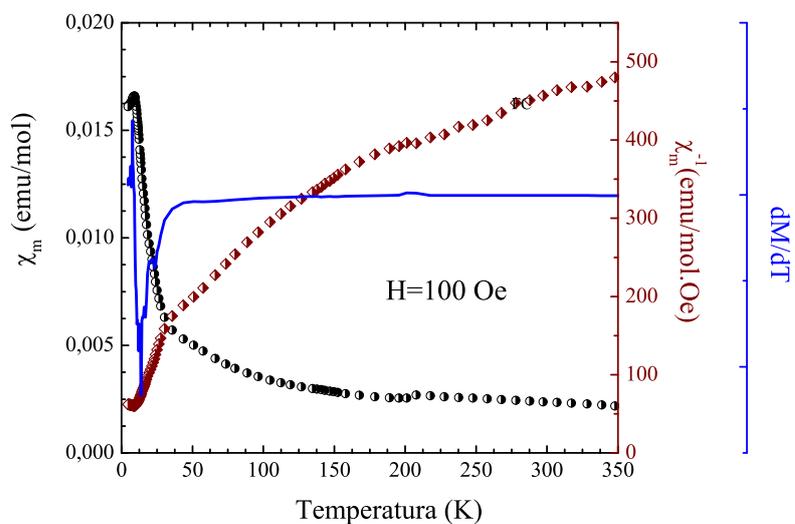


Figura 5.46: Susceptibilidade, inverso da susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$.

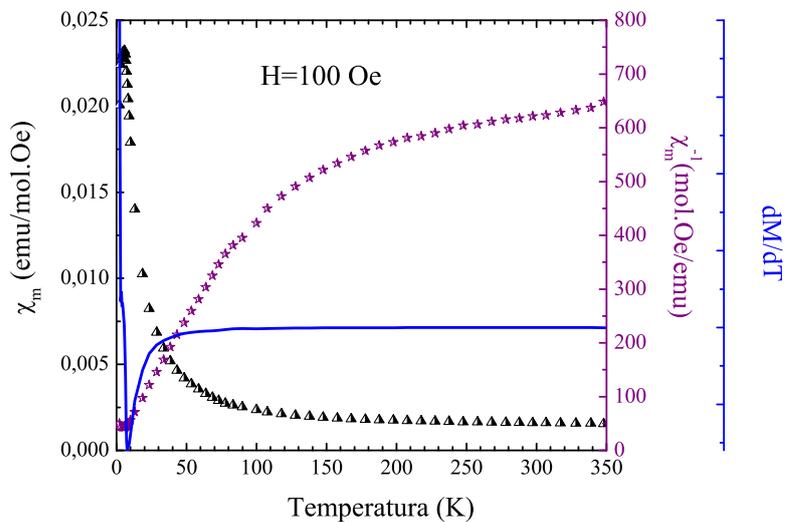


Figura 5.47: Susceptibilidade, inverso da susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_4$.

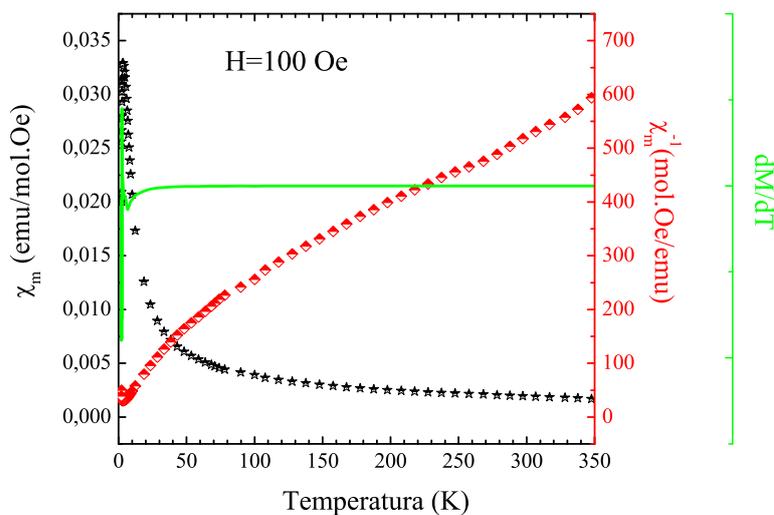


Figura 5.48: Susceptibilidade, inverso da susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{O}_4$.

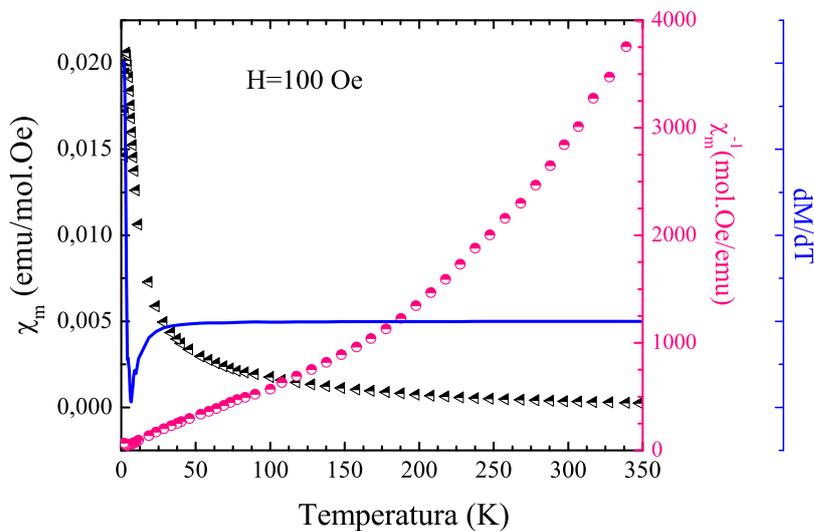


Figura 5.49: Susceptibilidade, inverso da susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_4$.

Na Figura 5.44 é possível observar na marcação tracejada que a amostra pura, La_2NiO_4 , apresenta uma anomalia suave, de baixa intensidade, próximo de 150 K. Uma suave variação correspondente é observada na curva da derivada. Este pico pode ser o mesmo que é reportado na literatura para as amostras não estequiométricas em oxigênio e que é as-

sociado a T_N [113]. As demais amostras do sistema, com inserção de Zn, não apresentam este pico em 150 K.

Podemos perceber que o perfil da curva de susceptibilidade não sofre variações consideráveis com a mudança da concentração e Zn, porém, os valores da susceptibilidade mudam. Quando $x \leq 0.4$, a susceptibilidade aumenta com a concentração de Zn. Isso pode sinalizar mudança das interações magnéticas.

Nos dados de inverso da susceptibilidade do composto La_2NiO_4 , mostrados na Figura 5.44, podemos perceber que a curva não segue a lei de Curie Weiss, mesmo em temperatura ambiente (o que é acima da anomalia observada aproximadamente em 150 K). Portanto, a variação na curva da susceptibilidade, observadas nestes dados, pode indicar uma mudança nas interações magnéticas, mas esta anomalia não pode ser caracterizada como indicativo de transição para o estado paramagnético.

Os compostos com $x \geq 0.1$ também não seguem a lei de Curie Weiss para o intervalo térmico medido. A susceptibilidade desses compostos é aproximadamente invariável com a temperatura, na faixa de 100 K a 300 K, uma característica relatada na literatura para compostos RP a base de níquel.

Medidas de magnetização em função do campo magnético, tomadas em 2 K, são mostradas na Figura 5.50. Nestes dados não se observa presença de coercividade e remanência. Na Figura 5.51 são mostrados em mais detalhes os dados de magnetização em função do campo magnético para o composto La_2NiO_4 . As curvas de MxH para as demais amostras são semelhantes a do La_2NiO_4 .

De maneira geral é possível considerar que o comportamento aproximadamente linear da magnetização com o campo magnético dá indícios de que as propriedades magnéticas da série $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ se assemelham com comportamento paramagnético, ou antiferromagnético. Destacamos os dados da amostra com 10% de Zn, mostrados na Figura 5.52. A curva de MxH deste composto se diferencia das demais por apresentar uma abertura muito pequena, com campo coercivo de aproximadamente 300 Oe e remanência de $11 \times 10^{-3} \mu_B$.

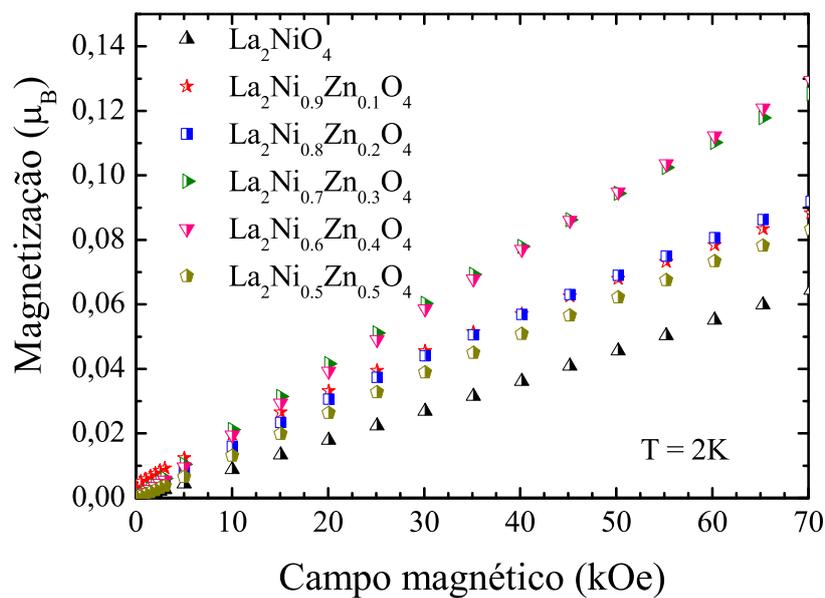


Figura 5.50: Magnetização em função do campo magnético para o sistema $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$. Medida feita em 2K.

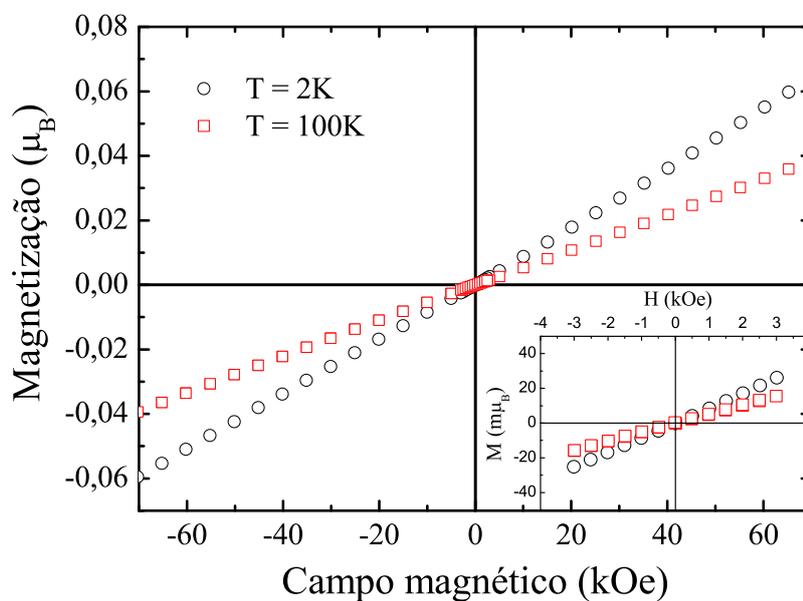


Figura 5.51: Magnetização em função do campo magnético para o composto La_2NiO_4 . Medida feita em 2K. O detalhe da figura mostra a região de baixo campo.

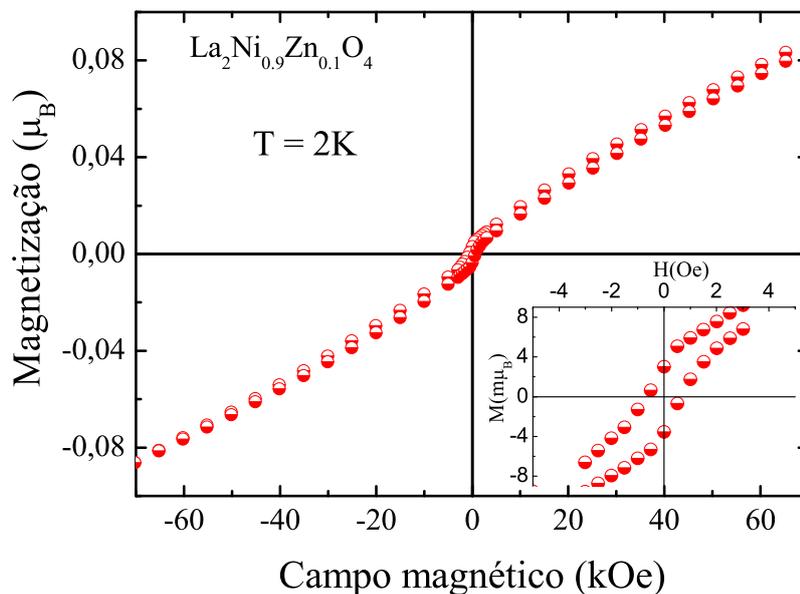


Figura 5.52: Magnetização em função do campo magnético para o composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$. Medida feita em 2K. O detalhe da figura mostra a região de baixo campo.

As amostras da série $\text{La}_3(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_7$ foram parcialmente caracterizadas magneticamente por medidas de magnetização em função do campo magnético e da temperatura. As Figuras 5.53 a 5.58 mostram os dados de susceptibilidade magnética, inverso da susceptibilidade e derivada de primeira ordem da magnetização, todos em função da temperatura.

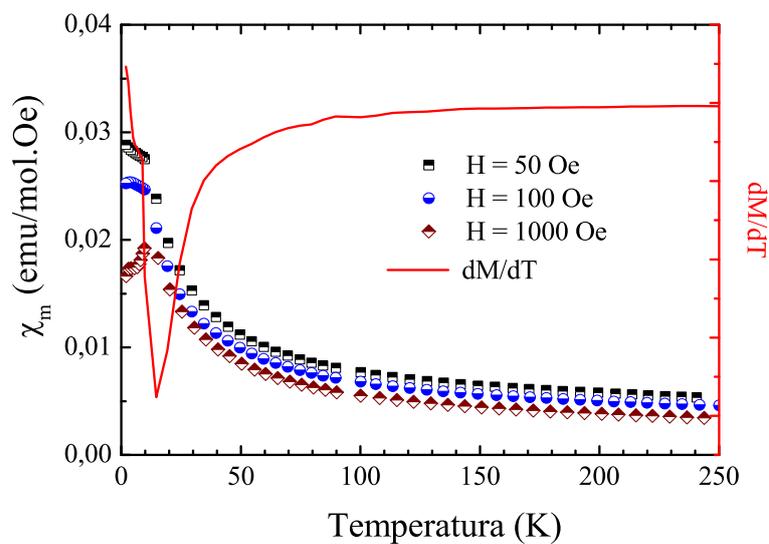


Figura 5.53: Susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_3(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_2\text{O}_7$. A derivada foi feita nos dados da curva medida com campo magnético de 50 Oe.

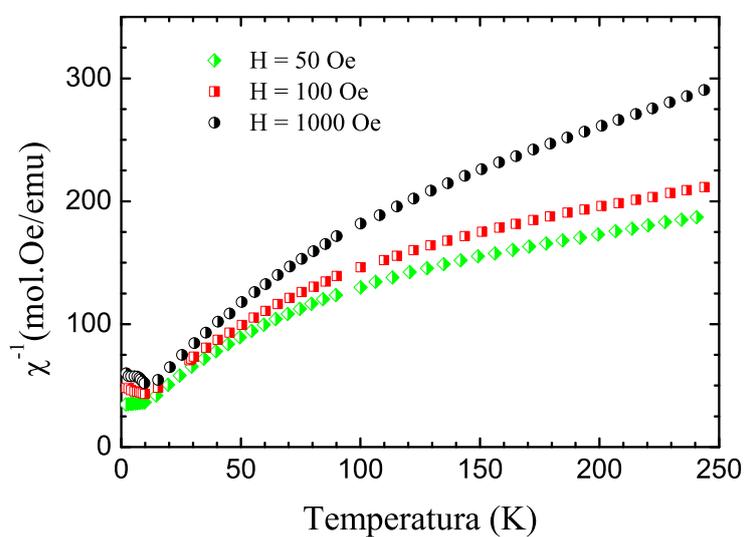


Figura 5.54: Inverso da susceptibilidade em função da temperatura para a amostra $\text{La}_3(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_2\text{O}_7$.

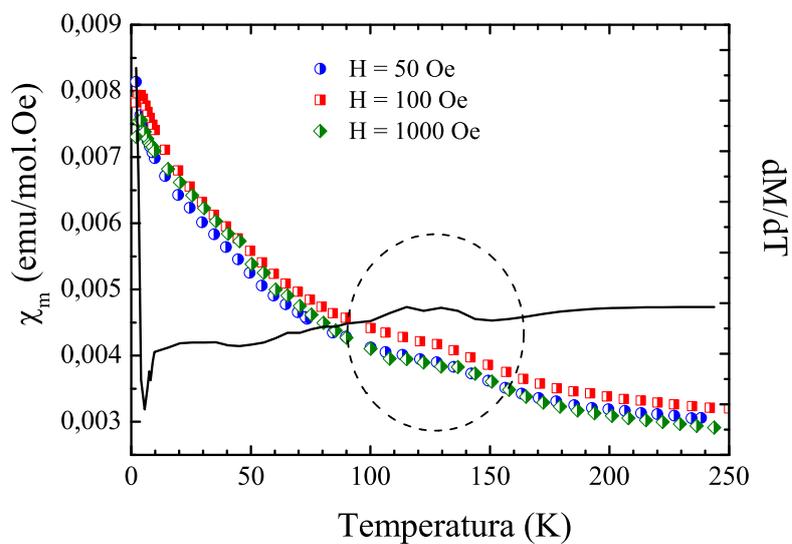


Figura 5.55: Susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_3(\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4})_2\text{O}_7$. A derivada foi feita nos dados da curva medida com campo magnético de 50 Oe.

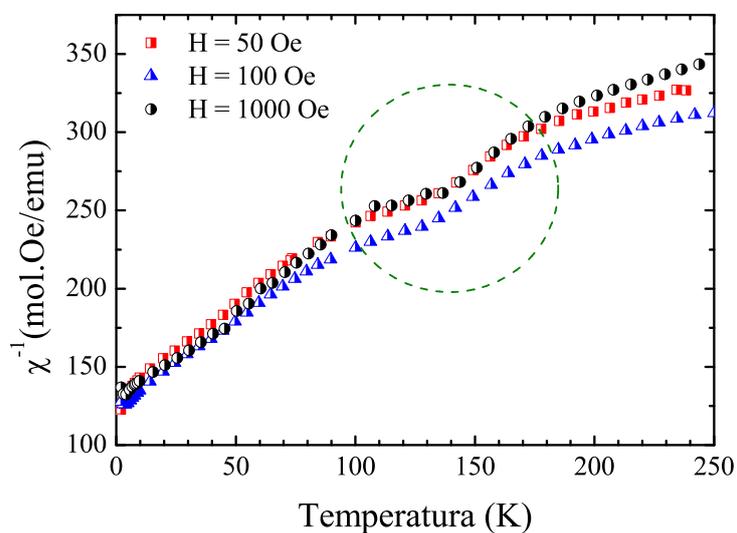


Figura 5.56: Inverso da susceptibilidade em função da temperatura para a amostra $\text{La}_3(\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4})_2\text{O}_7$.

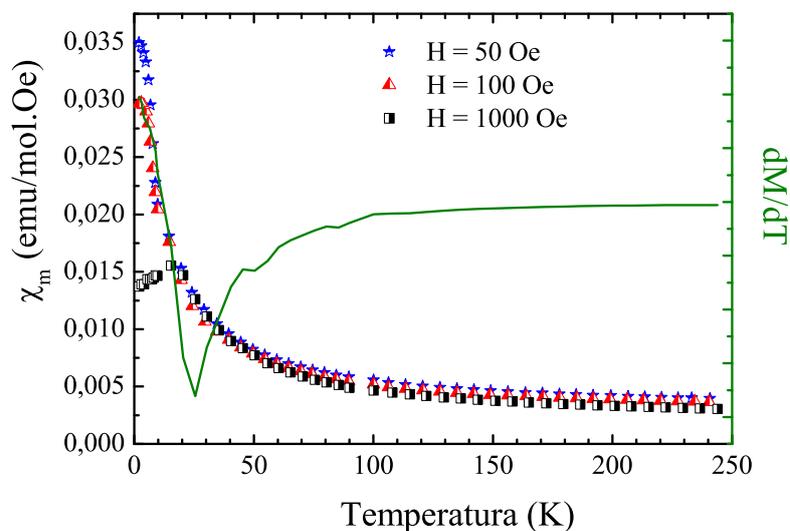


Figura 5.57: Susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_3(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_2\text{O}_7$. A derivada foi feita nos dados da curva medida com campo magnético de 50 Oe.

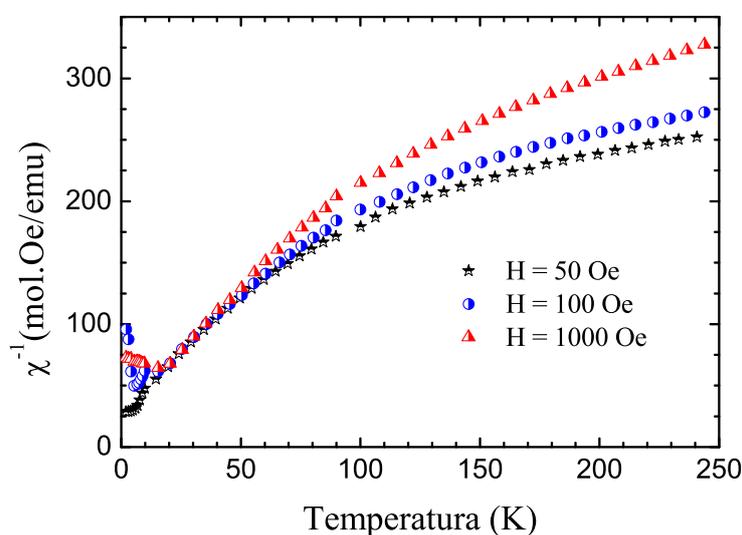


Figura 5.58: Inverso da susceptibilidade em função da temperatura para a amostra $\text{La}_3(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_2\text{O}_7$.

Podemos observar na Figura 5.56, que a susceptibilidade da amostra $\text{La}_3(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_2\text{O}_7$ se diferencia das outras duas, apresentando uma pequena variação, na susceptibilidade e na sua derivada, próximo de 140 K. Esta característica é muito semelhante ao que foi

observado neste trabalho para o La_2NiO_4 e na literatura para o $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.35}$ [114]. Este comportamento complexo da susceptibilidade não tem uma causa bem definida, mas foi associada a presença de ordenamento antiferromagnético de curto alcance e a possível presença de uma pequena quantidade (abaixo de 0.5%) de níquel metálico.

Os dados de susceptibilidade das demais amostras, mostrados nas Figuras ?? e 5.58, são aparentemente característicos de sistemas paramagnéticos localizados, porém, os dados do inverso da susceptibilidade não seguem a lei e Curie-Weiss, corroborando com o indicativo de haver ordenamento antiferromagnético de curto alcance, ou uma combinação de sistemas localizado e itinerante, como é indicado na literatura [114].

As Figuras 5.60 e 5.61 mostram dados de magnetização em função do campo magnético, tomados em baixa temperatura, 5 K, e em alta temperatura, 100 K. As curvas não apresentam coercividade ou remanência. Apenas na amostra $\text{La}_3(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_2\text{O}_7$ é que podemos observar pequeno valor de $9 \times 10^{-3} \mu_B$ de remanência para a medida em 5K. Os detalhes da medida deste composto são mostrados na Figura

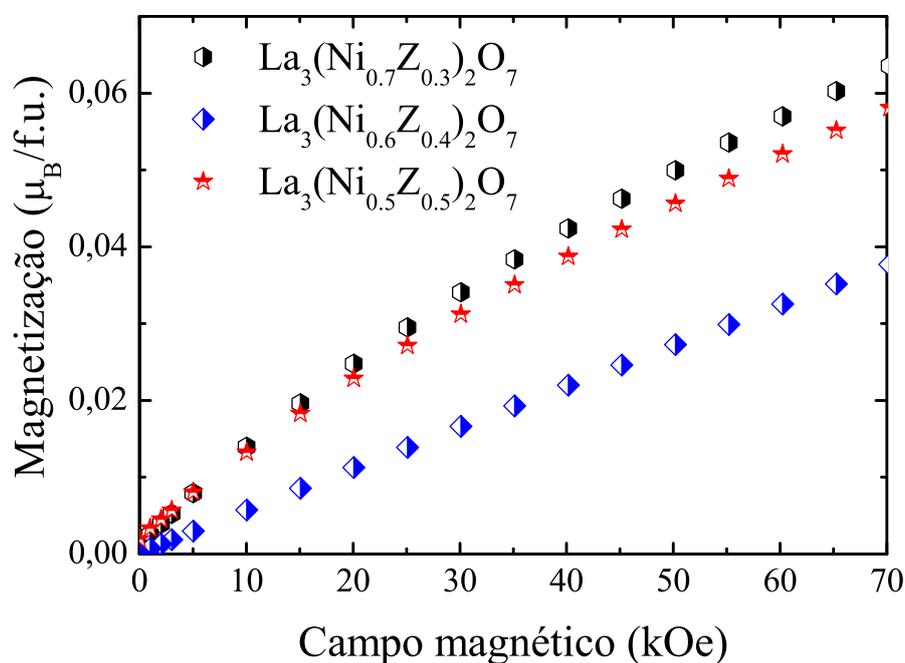


Figura 5.59: Magnetização em função do campo magnético. Medida feita em 5 K.

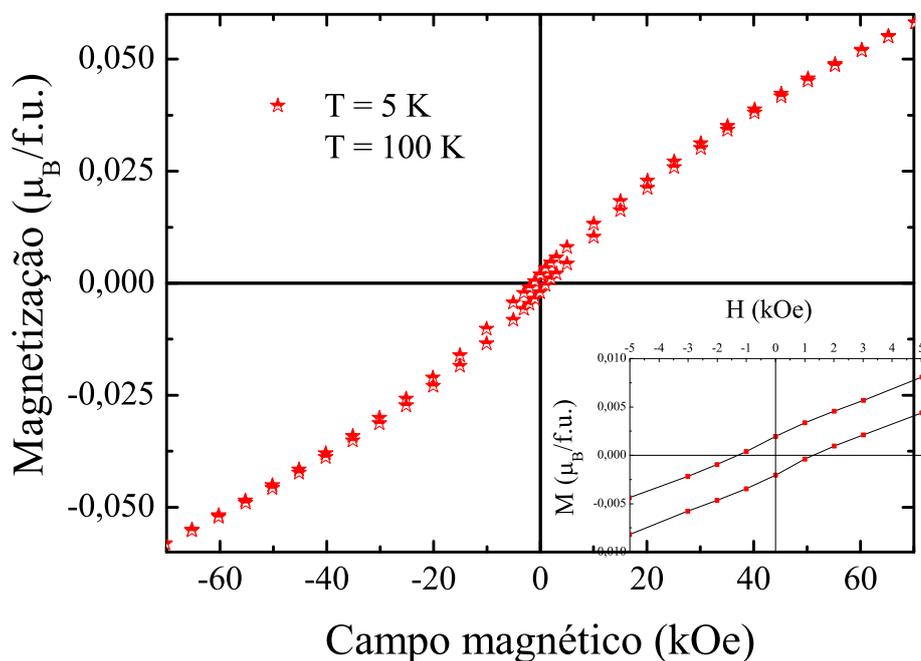


Figura 5.60: Magnetização em função do campo magnético para a amostra $\text{La}_3(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_2\text{O}_7$. Medida feita em 5 K. O detalhe da figura mostra a região de baixos campos.

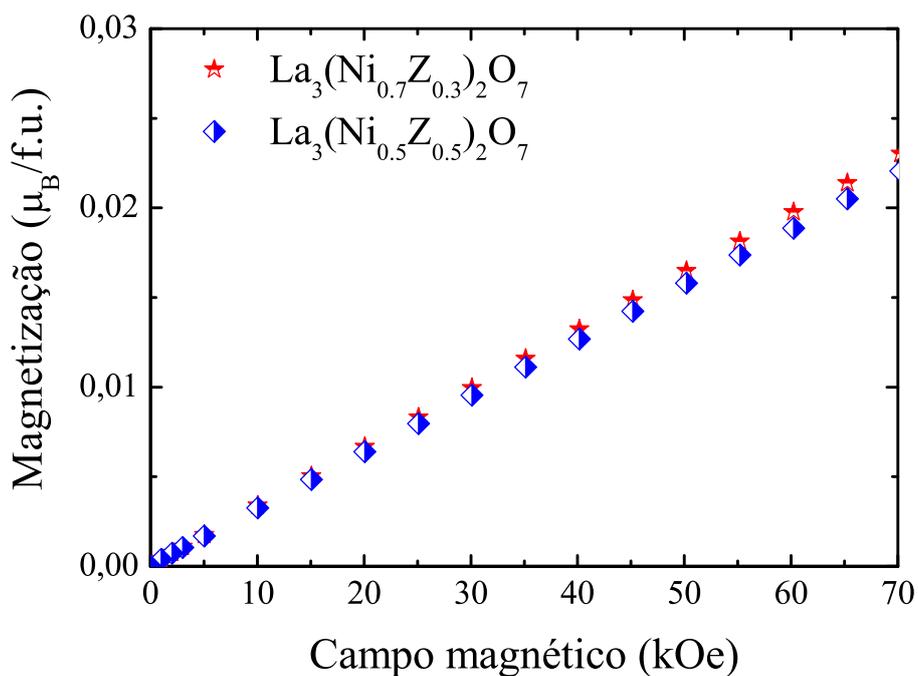


Figura 5.61: Magnetização em função do campo magnético medida em 100 K.

A série $\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{10}$ também teve suas propriedades magnéticas caracterizadas por medidas de magnetização em função do campo magnético e da temperatura. Os dados de susceptibilidade em função da temperatura, do inverso da susceptibilidade e da derivada da magnetização são apresentados nas Figuras 5.62 a 5.73. É possível observar que apesar de, aparentemente, as curvas de susceptibilidade mostrarem comportamento paramagnético, os inversos das curvas de susceptibilidade não seguem a lei de Curi-Weiss.

Nos dados de χ versus T das Figuras 5.62 a 5.73 podemos observar que a série $\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{10}$, a susceptibilidade também é aproximadamente invariável com a temperatura para o intervalo térmico de 100 K a 300 K. Um incremento nos valores de susceptibilidades são observados para $T \leq 100$ K em todas as amostras.

A variação de campo magnético causa algumas mudanças sutis nos valores de χ . O incremento do conteúdo de zinco também conduz algumas variações nos valores de susceptibilidade da série $\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{10}$. O incremento nos valores de χ é mais evidente para $x \geq 0.4$.

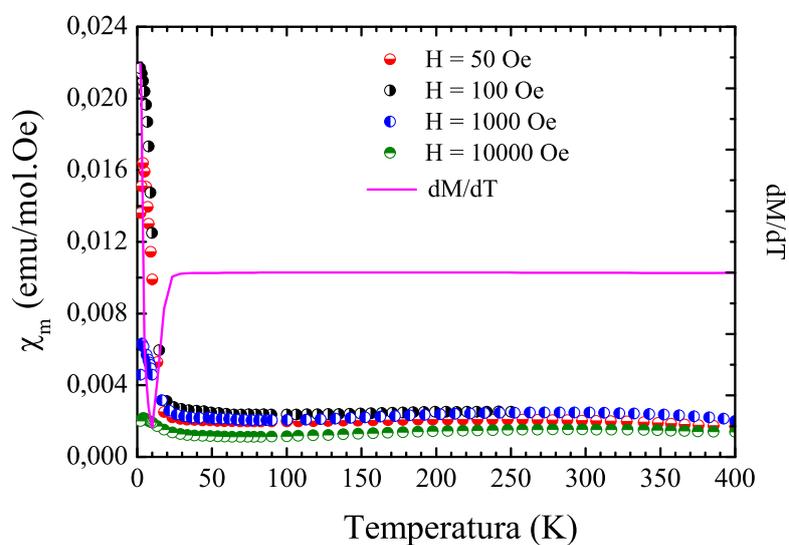


Figura 5.62: Susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. A derivada foi feita nos dados da curva medida com campo magnético de 50 Oe.

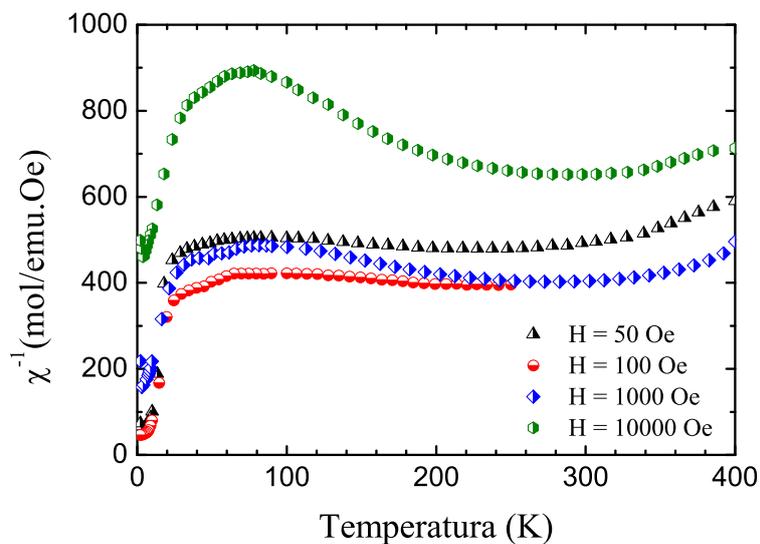


Figura 5.63: Inverso da susceptibilidade em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$.

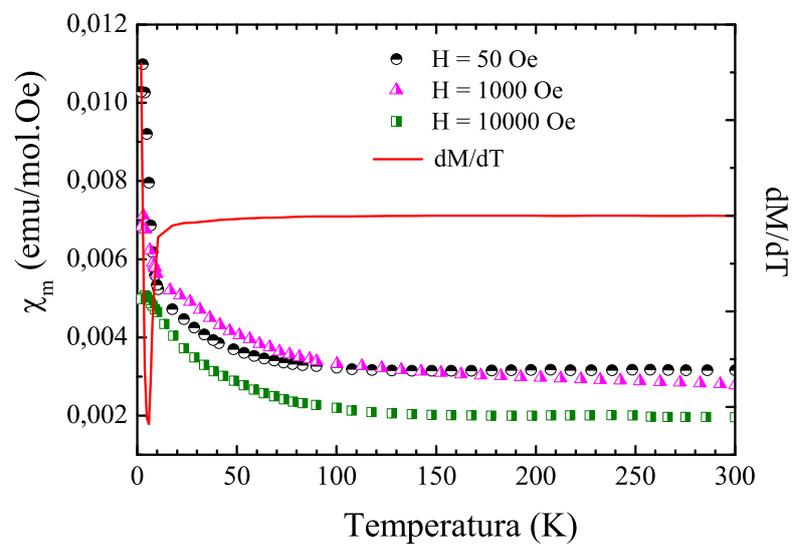


Figura 5.64: Susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0,9}\text{Zn}_{0,1})_3\text{O}_{10}$. A derivada foi feita nos dados da curva medida com campo magnético de 50 Oe.

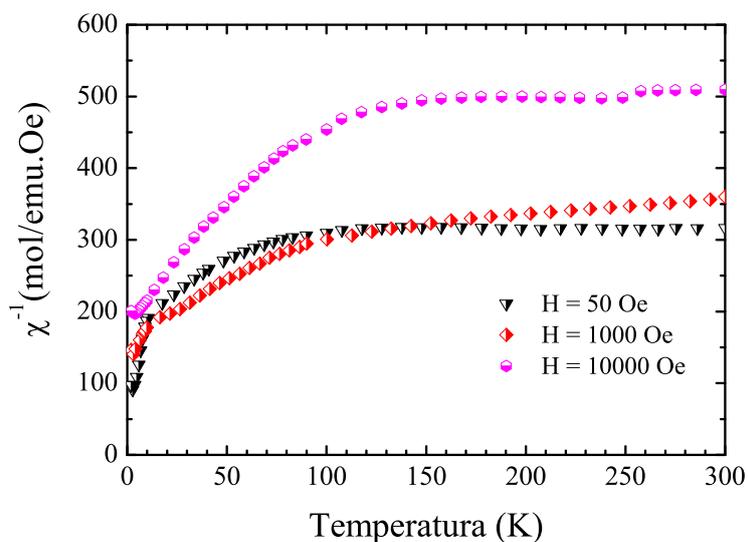


Figura 5.65: Inverso da susceptibilidade em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})_3\text{O}_{10}$.

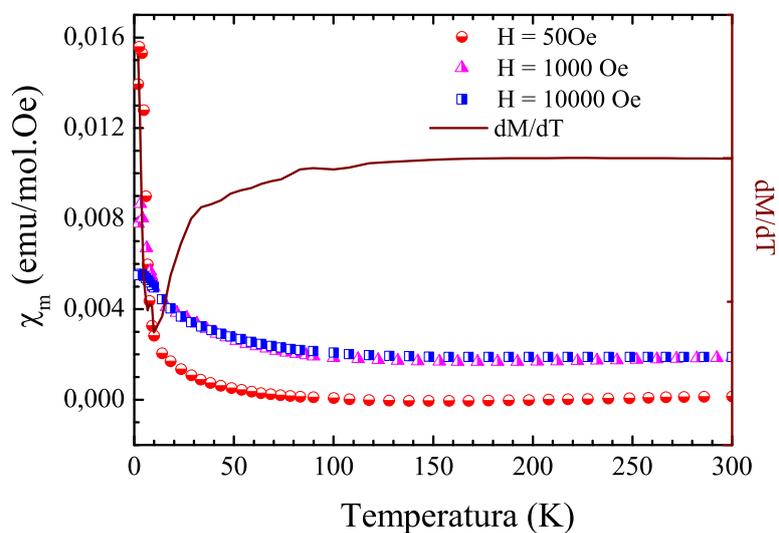


Figura 5.66: Susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})_3\text{O}_{10}$. A derivada foi feita nos dados da curva medida com campo magnético de 50 Oe.

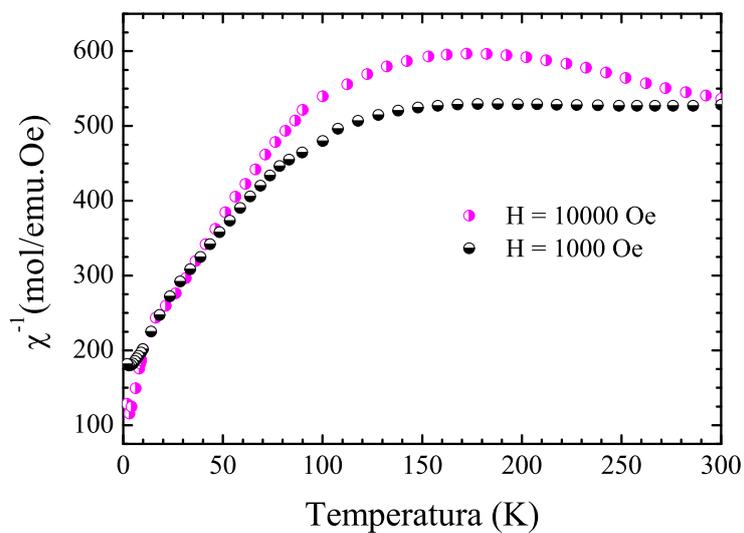


Figura 5.67: Inverso da susceptibilidade em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})_3\text{O}_{10}$.

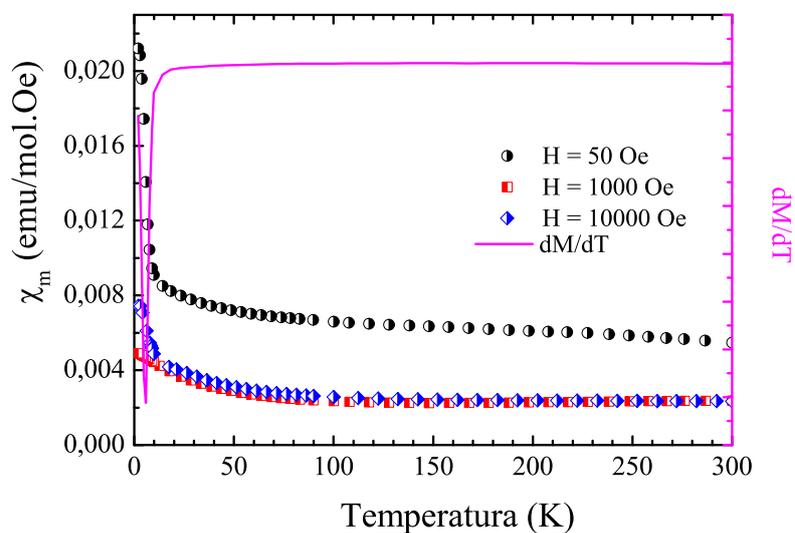


Figura 5.68: Susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_3\text{O}_{10}$. A derivada foi feita nos dados da curva medida com campo magnético de 50 Oe.

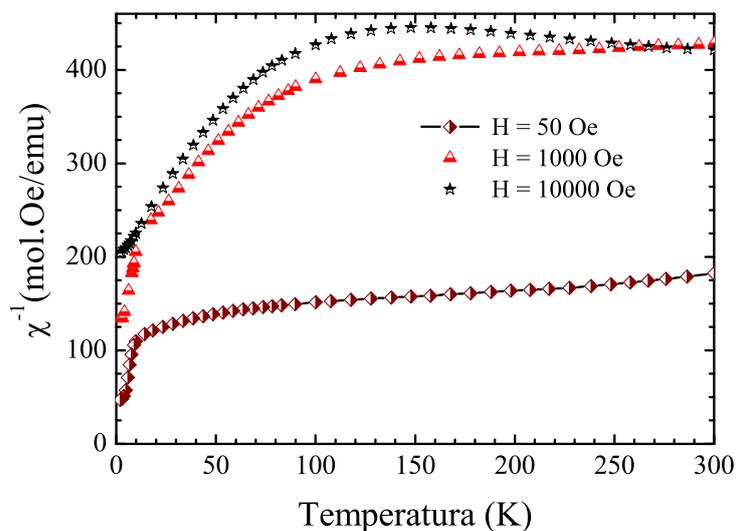


Figura 5.69: Inverso da susceptibilidade em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_3\text{O}_{10}$.

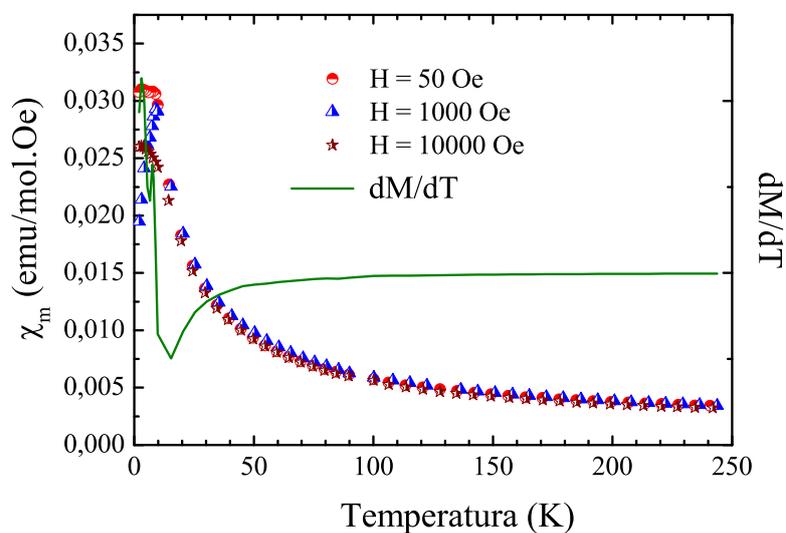


Figura 5.70: Susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_3\text{O}_{10}$. A derivada foi feita nos dados da curva medida com campo magnético de 50 Oe.

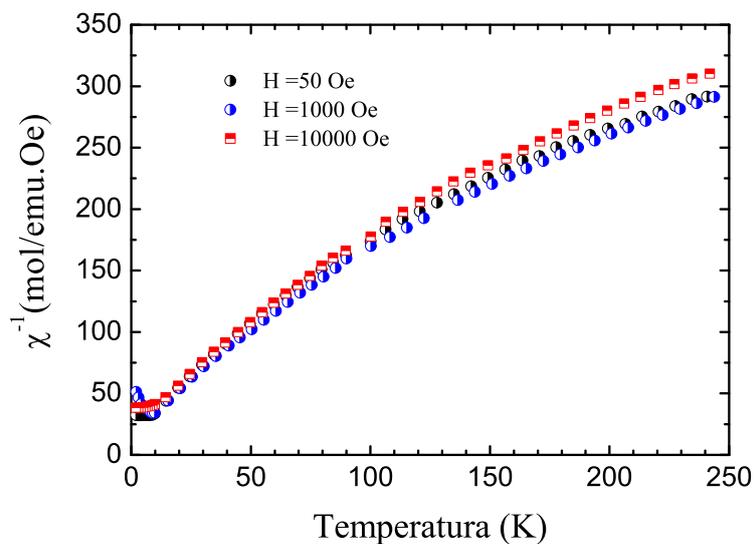


Figura 5.71: Inverso da susceptibilidade em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_3\text{O}_{10}$.

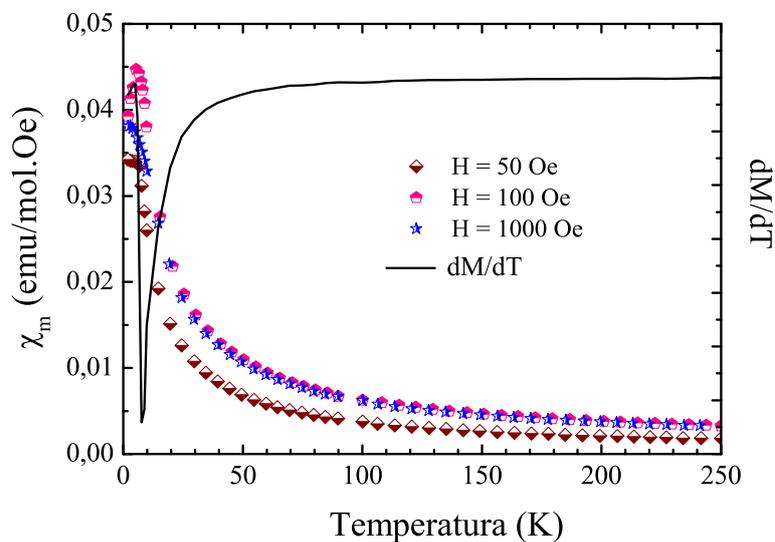


Figura 5.72: Susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_3\text{O}_{10}$. A derivada foi feita nos dados da curva medida com campo magnético de 50 Oe.

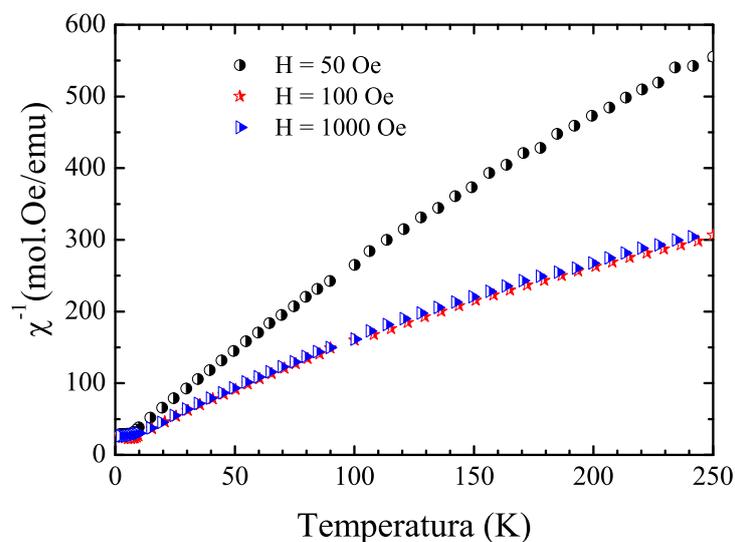


Figura 5.73: Inverso da susceptibilidade em função da temperatura para a amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_3\text{O}_{10}$.

Nas medidas de magnetização em função do campo magnético podemos observar que as amostras não apresentam valores significativos de coercividade e remanência, tanto em medidas de baixa temperatura, 5 K, como em medidas de alta temperatura, 100 K. Um exemplo mais detalhado é mostrado na Figura . As medidas das demais amostras do sistema são semelhantes a esta.

O comportamento aproximadamente linear da magnetização com o campo magnético corrobora para um indicativo de sistemas com interações antiferromagnéticas e/ou comportamento paramagnético.

Na Figura 5.75, percebemos que apenas a amostra $\text{La}_4(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_3\text{O}_{10}$ se diferencia das demais por ter maiores valores de magnetização e apresentar uma leve curvatura na medida tomada em 5 K. Por ser uma característica diferenciada, apresentada somente por este composto, consideramos a possibilidade da amostra conter pequenas quantidades de fases indesejadas, que poderiam estar causando este comportamento na curva de $M \times H$.

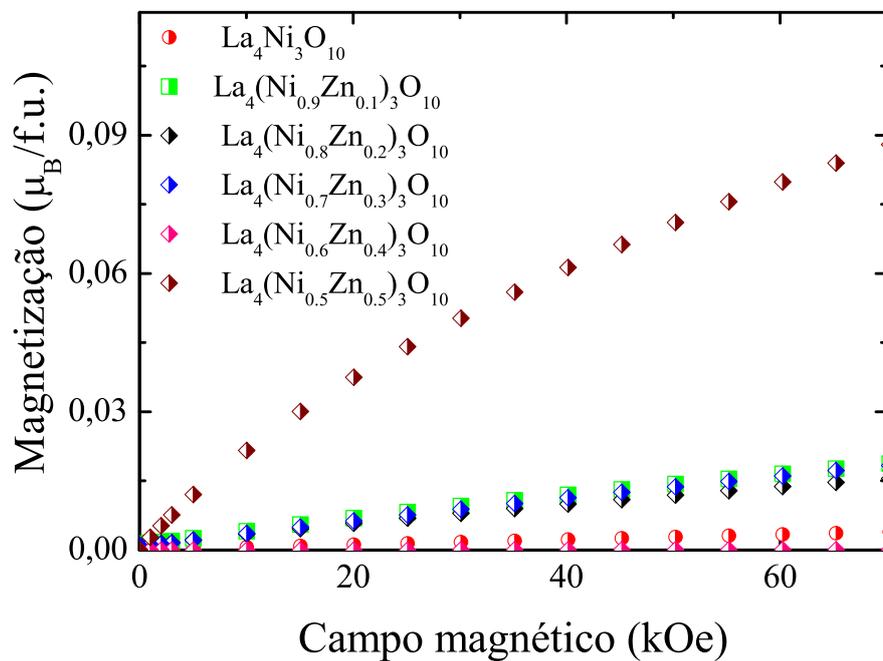


Figura 5.74: Magnetização em função do campo magnético para o sistema $\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{10}$. Medida feita em 5 K.

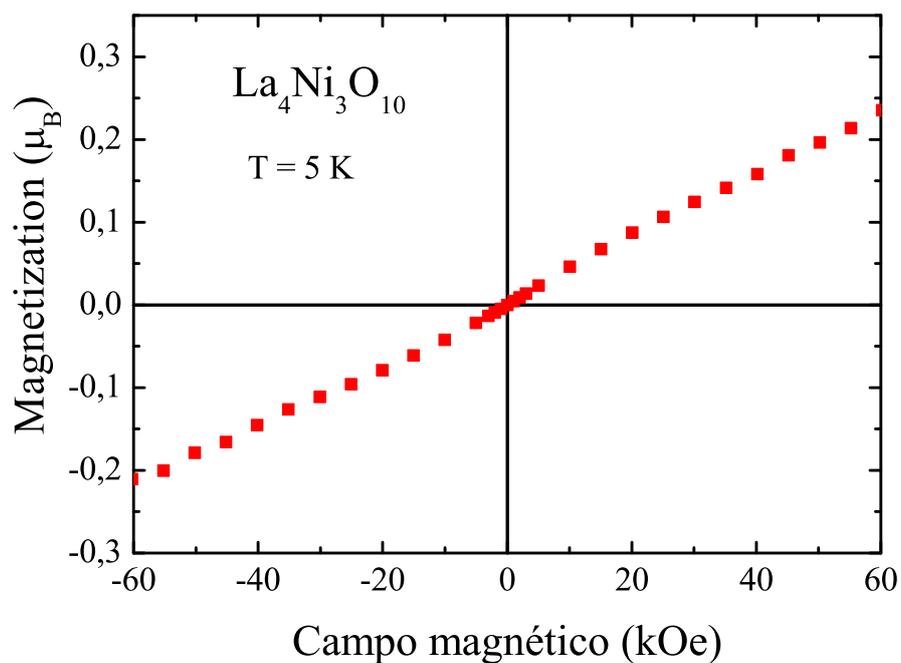


Figura 5.75: Magnetização em função do campo magnético para a amostra $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. Medida feita em 5 K.

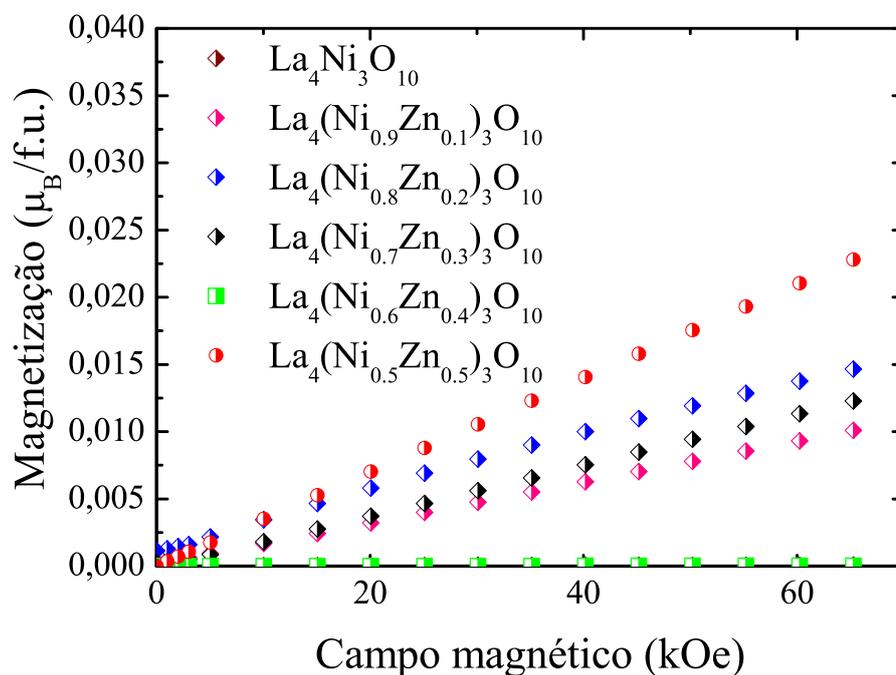


Figura 5.76: Magnetização em função do campo magnético para o sistema $\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{10}$. Medida feita em 100 K.

Todas as medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura, feitas para a série $\text{La}_{n+1}(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_n\text{O}_{3n+1}$ (com $n = 1, 2$ e 3 e $0 \leq x \leq 0.5$) apresentam uma anomalia em baixas temperaturas, aproximadamente abaixo de 10 K. É notável que esta anomalia aparece em todas as medidas e não varia significativamente com o incremento do campo magnético nem com o aumento na concentração de zinco. Uma possibilidade que consideramos, devido a esta característica de constância, é que esta anomalia pode estar relacionada com erros experimentais. Uma outra possibilidade coerente com os nossos resultados, e que é apontada pela literatura, se refere a possível formação de níquel metálico em pequenas concentrações (menores que 0.5 %).

6 Resultados e discussões dos sistemas $\text{Y}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ e $\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$

Neste capítulo, primeiramente, apresentamos uma breve revisão sobre os resultados encontrados na literatura para os compostos tipo garnets $\text{Y}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ e $\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$. Em seguida, apresentamos os resultados estruturais e magnéticos obtidos de nossa pesquisa.

6.1 Resultados estruturais

As amostras desta família, $\text{R}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ foram sintetizadas pelo método de coprecipitação, conforme é descrito no capítulo de metodologia. Sacarose foi utilizada na síntese com concentração de 0.04 mol/L com o objetivo de reduzir o tamanho das partículas. A base utilizada para a precipitação foi o hidróxido de sódio (NaOH). Os reagentes utilizados são listados a seguir:

- Óxido de Disprósio (Dy_2O_3) ou Nitrato de Ítrio ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Ácido Nítrico (HNO_3) para diluir o Dy_2O_3
- Nitrato de Ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
- Nitrato de Alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

A estrutura dos compostos garnets cristaliza com simetria cúbica em temperatura ambiente, de grupo espacial $I-a\bar{3}d$. Os íons de Fe ocupam as posições octaedrais 16a e tetraedrais 24d. Os íons de terra rara, ou Ítrio, ocupam as posições 24c em coordenação dodecaedral, enquanto que os íons de oxigênio ocupam as posições 96h.

Os parâmetros de rede dos garnets de ferro decrescem regularmente com o raio da terra rara. A maior terra rara suportada na estrutura é o samário ($\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com constante de rede 12.529 Å) e o menor é o lutécio ($\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, com parâmetro de rede 12.283 Å).

Substituições parciais com lantânio já foram obtidas, porém o limite de solubilidade que a rede suporta não é muito extenso [69].

No sítio do metal de transição, a substituição parcial pode acontecer seletivamente, em parte, devido ao tamanho dos íons envolvidos e a simetria local. Os não magnéticos Ga^{3+} e Al^{3+} substituem o ferro com notável preferência pelos sítios tetraédricos, enquanto que o In^{3+} , Sc^{3+} e o também magnético Cr^{3+} tem preferência pelo sítio octaédrico [69].

Os compostos sintetizados para este trabalho cristalizaram com simetria cúbica, em acordo com uma estrutura garnet. Os padrões de difração das amostras são mostrados na Figura 6.77. Os dados experimentais foram ajustados com informações iniciais dos padrões teóricos ICSD 23855 (para amostras $\text{Y}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$) e ICSD 23855 (para a amostra $\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$). Os valores obtidos para os parâmetros de rede são resumidos na Tabela 7

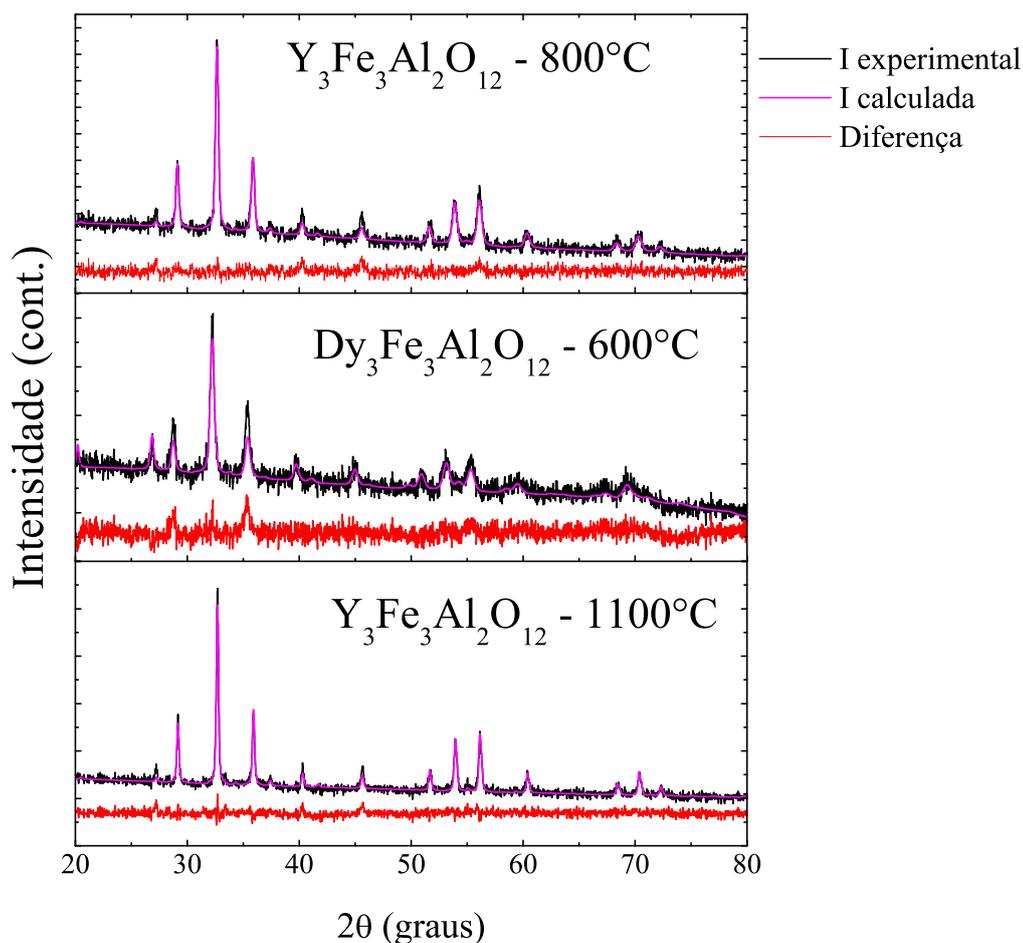


Figura 6.77: Difratogramas das amostras $\text{Y}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ e $\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$.

Tabela 7: Parâmetros de rede das amostras $\text{Y}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ e $\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ comparados com valores do padrão de referência utilizado no refinamento Rietveld.

Amostra	Temp. sínt.	Par. de rede ref. $a = b = c$ (Å)	Par. de rede da refer. (Å)
$\text{Y}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$	800 °C	12.27(2)	ICSD 23855 - 12.376 [103]
$\text{Y}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$	1100 °C	12.26(1)	ICSD 23855 - 12.376 [103]
$\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$	600 °C	12.42(7)	ICSD 23856 - 12.405 [103]

6.2 Resultados magnéticos

Para os compostos do tipo garnets, as propriedades magnéticas são mais fortemente associadas ao metal de transição, neste caso o ferro, que apresenta um ordenamento ferrimagnético entre os íons do octaedro e do tetraedro. Em baixas temperaturas também pode haver influências do íon terra rara.

Quanto ao magnetismo, no composto $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG), as propriedades magnéticas são consequência das interações de supertroca ferrimagnéticas entre as redes de Fe^{3+} que estão numa proporção de três em coordenação tetraédrica e dois em coordenação octaédrica. Cada íon de Fe^{3+} , na configuração $3d^5$ tem momento magnético $5 \mu_B$, então o momento resultante na rede magnética do ferro é $5 \mu_B$. A temperatura de transição magnética (T_C) do YIG é estimada em 550 K aproximadamente.

Quando o sítio dodecaédrico é ocupado por um elemento terra rara magnético, como o Dy^{3+} no $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (DyIG), ocorre um acoplamento antiparalelo entre a componente magnética do terra rara e a resultante magnética da rede do ferro, resultando no surgimento de uma temperatura de compensação em que a magnetização espontânea passa por zero [69].

Nosso interesse na investigação das propriedades magnéticas destes sistemas está intrinsecamente relacionado com o efeito magnetocalórico (EMC), que já é bem conhecido nos garnets YIG e DyIG [63]. Porém, no âmbito da aplicação tecnológica, é desejável que o EMC seja investigado em compostos com T_C próximo de temperatura ambiente. Neste sentido, o que propomos neste trabalho é caracterizar as propriedades magnéticas e magnetocalóricas dos garnets YIG e DyIG em que o Fe^{3+} foi parcialmente substituído por Al^{3+} .

A Figura 6.78 mostra os dados de magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ calcinada a 600 °C. A medida de $M \times T$ foi executada nos modos ZFC e FC com campo magnético de 100 Oe. Os dados indicam que há uma irreversibilidade das curvas ZFC e FC abaixo de 250 K. O inverso da susceptibilidade não apresenta

regiões lineares que pudessem ser ajustados com a lei de Curie Weiss (CW). Para temperaturas abaixo de 30 K é possível perceber um suave pico na curva da susceptibilidade, que é mais evidente na medida ZFC.

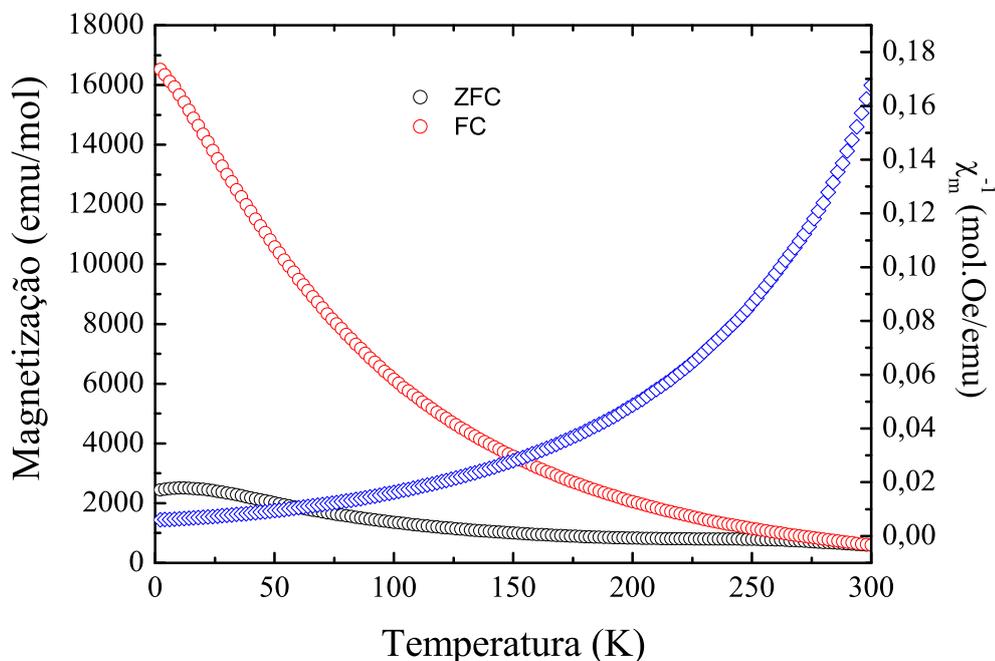


Figura 6.78: Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$. A medida foi tomada nos modos ZFC e FC.

Essas observações das curvas ZFC FC podem indicar que o sistema tem um comportamento superparamagnético. Esta hipótese é reforçada quando consideramos as condições de síntese, em que o composto foi formado, o qual favorece o crescimento de partículas na escala nanométrica. Os dados de difração de raios X (Figura 6.77) e microscopia eletrônica de varredura (Figura 6.79) corroboram para indicar que o sistema contém partículas nanométricas.

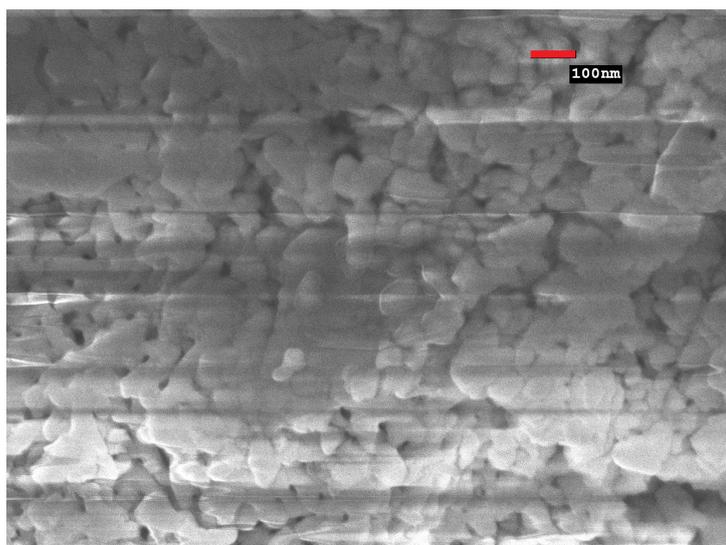


Figura 6.79: Imagem microscópica da amostra $\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$, calcinada a 600°C .

Quando um sistema magnético é composto de partículas com tamanho reduzido, abaixo de um volume crítico, podemos tratar este sistema como superparamagnético. Em um sistema superparamagnético, as partículas são compostas pelo agrupamento de momentos magnéticos na forma de domínios não interagentes. Quando as partículas possuem um tamanho muito reduzido, abaixo de um volume crítico, a formação das paredes de domínio é desfavorecida energeticamente e os momentos alinham-se em um único sentido, ou seja, formam-se monodomínios magnéticos.

Em um sistema superparamagnético com monodomínio, se considera que a energia térmica é muito maior que as possíveis energias de interações entre as partículas. Podemos representar este tipo de sistema com momentos que interagem dentro dos domínios, mas entre uma partícula e outra não há interação magnética e o sistema se comporta como um paramagneto.

Em sistemas nanoestruturados, as propriedades magnéticas dependem da relação entre o tempo de medida e o tempo de relaxação dos momentos. Se a relaxação ocorrer muito rapidamente, comparado com o tempo de medida, dizemos que as partículas encontram-se no estado desbloqueado. Em outro sentido, se o tempo de relaxação dos momentos for menor, dizemos que as partículas encontram-se no estado bloqueado. A temperatura que divide estes dois sistemas é chamada de temperatura de bloqueio (T_B), a qual depende diretamente da barreira de energia da partícula ($E = KV$, sendo K a constante de anisotropia efetiva e V o volume da partícula).

Através das curvas de magnetização ZFC e FC, é possível inferir a temperatura média

de bloqueio pela deriva da diferença da magnetização entre as curvas FC e ZFC ($d(M_{FC}-M_{ZFC})/dT$). O gráfico desta derivada em função da temperatura nos dá a informação média da distribuição das barreiras de energia, que estão diretamente ligadas com a T_B . Quanto mais homogêneos forem os tamanhos das partículas, mais bem definida será esta curva da derivada. Quanto maiores os tamanhos de partículas, maiores os valores de T_B média.

Na Figura 6.80 temos os dados da diferença das curvas ZFC e FC e da derivada desta curva, ambas para o mesmo intervalo de temperatura. Estes dados indicam uma distribuição de barreiras de energia bem definida e uma temperatura média de bloqueio próximo de 15 K.

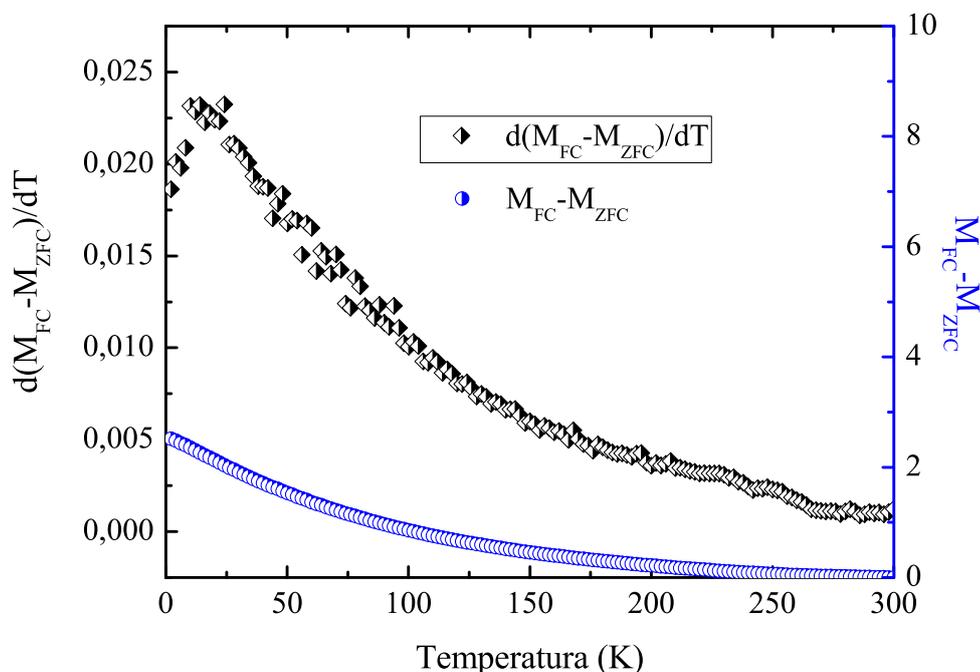


Figura 6.80: Diferença entre magnetização FC e ZFC e derivada desta diferença. Dados para o composto $Dy_3Fe_3Al_2O_{12}$.

A Figura 6.81 mostra as curvas de susceptibilidade magnética obtidas para a amostra $Dy_3Fe_3Al_2O_{12}$ com diferentes campos magnéticos no modo FC. É possível perceber que com o incremento do campo magnético ocorre uma suavização das curvas se elas forem comparadas com a medida feita com campo de 100 Oe. A derivada da magnetização em função da temperatura também é mostrada nesta figura, a qual indica que deve haver uma mudança no regime magnético em aproximadamente 10 K.

Nas curvas de magnetização em função do campo magnético, mostradas na Figura

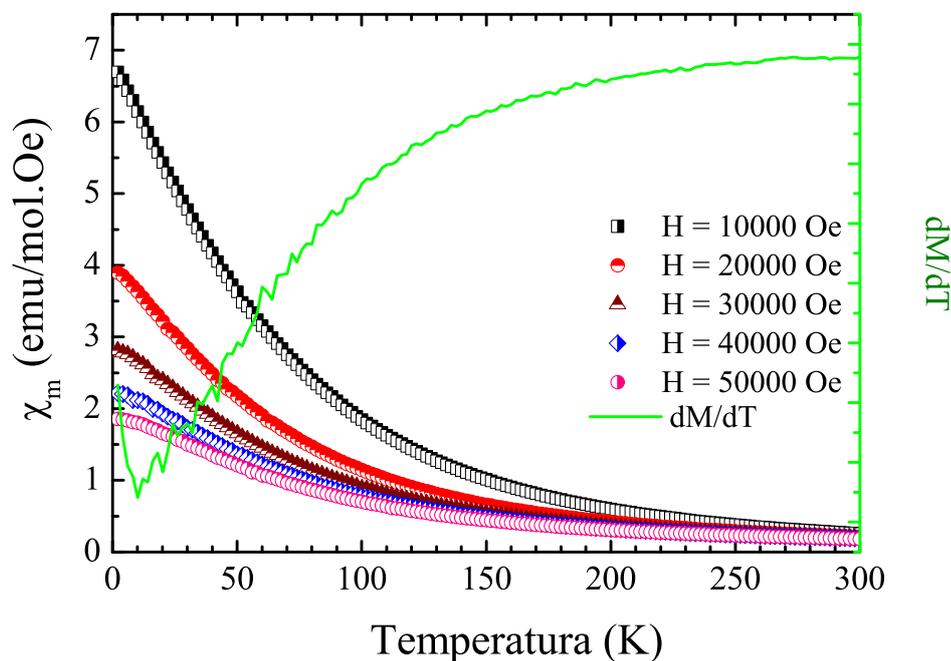


Figura 6.81: Susceptibilidade em função da temperatura para a amostra $\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$. As medidas foram tomadas no modo FC para diferentes campos magnéticos. A derivada da magnetização é referente a medida FC com campo magnético de 100 Oe.

6.82 percebemos que ocorre saturação da curva medida a 2K em $5.5\mu_B$, valor próximo ao esperado para uma configuração em que os momentos do Dy^{3+} ($10.6\mu_B$) se orientam antiparalelamente a resultante da rede do Fe^{3+} ($5\mu_B$). A medida não apresenta valores de coercividade e remanência. A medida tomada em 300 K é compatível com um estado paramagnético, ou seja, uma curva linear com o campo magnético e com pequena inclinação.

Das medidas de magnetização em função da temperatura tomadas para diferentes campos magnéticos foi possível calcular o EMC para a amostra $\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$. Os dados são mostrados na Figura 6.83. Observa-se uma variação de entropia máxima de 4.3 J/mol.K próximo de 20 K, para uma variação de campo magnético de 5T. Este pico pode estar associado com a anomalia magnética indicada pela derivada da magnetização na curva da Figura 6.81.

Para os compostos tipo garnets com Ítrio ocupando o sítio do terra rara, tivemos formação de fase em duas temperaturas de síntese, 800°C e 1100°C . Para a amostra sintetizada em 800°C tivemos o crescimento de partículas ainda na escala nanométrica, como pode ser visualizado na micrografia da Figura 6.84. Quando a temperatura de

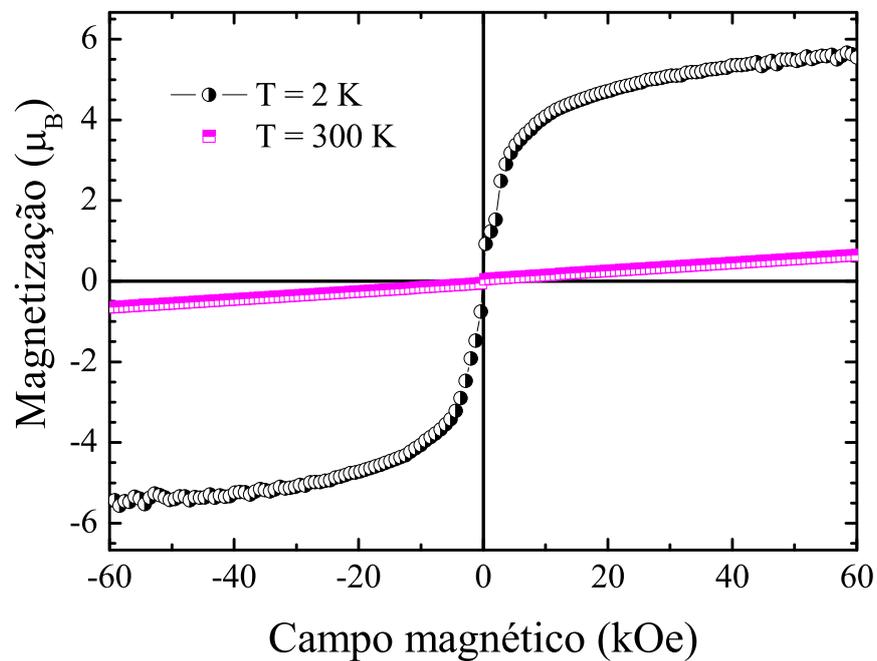


Figura 6.82: Magnetização em função do campo magnético para a amostra $\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$. A medida foi tomada em baixa temperatura e em temperatura ambiente.

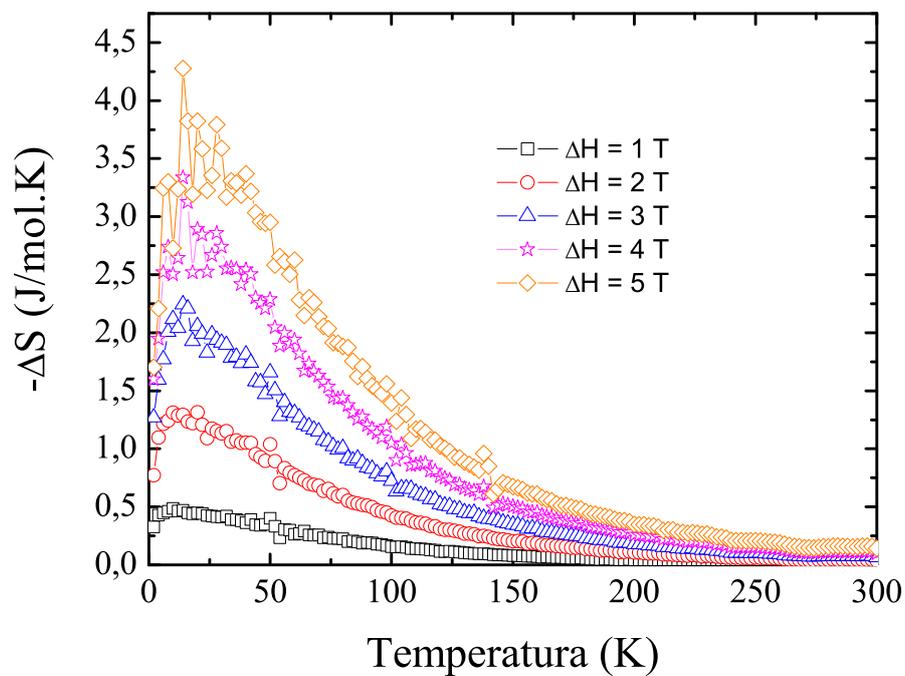


Figura 6.83: Variação da entropia magnética para a amostra $\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$.

síntese é elevada para 1100°C a amostra cristaliza com tamanhos maiores, já na escala micrométrica, como mostra a imagem da Figura 6.89.

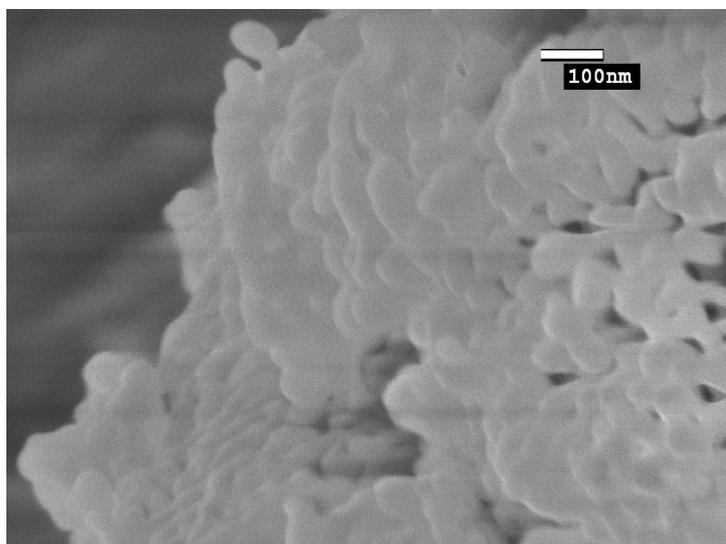


Figura 6.84: Imagem microscópica da amostra $Y_3Fe_3Al_2O_{12}$, calcinada a 800°C.

Na Figura 6.85 são mostrados dados de susceptibilidade (M/H) e da derivada da magnetização FC em função da temperatura para a amostra $Y_3Fe_3Al_2O_{12}$ calcinada em 800°C. Os dados foram medidos com campo magnético externo de 100 Oe. Podemos observar que a separação das curvas ZFC e FC é maior em baixas temperaturas. A separação diminui consideravelmente acima de 150 K, porém a irreversibilidade das curvas permanece até 300K. Em 147 K observa-se um máximo na curva ZFC.

As curvas ZFC e FC da amostra $Y_3Fe_3Al_2O_{12}$ calcinada a 800°C apresenta indícios de estado superparamagnético. Para avaliarmos qual seria a T_B do sistema, efetuamos a diferença das curvas ZFC e FC e tomamos a derivada desta diferença, $d(M_{FC}-M_{ZFC})/dT$. Pelos dados, mostrados na Figura 6.86 é possível dizermos que a T_B média do sistema é 80 K.

A curva da distribuição de barreiras de energia é larga, indicando que os tamanhos de partícula da amostra também têm larga distribuição. Próximo de temperatura ambiente a curva da derivada incrementa, o que pode estar associado com a transição magnética que é observada no material bulk na Figura 6.90.

O composto também foi caracterizado com medidas de magnetização em função do campo magnético, mostrados na Figura 6.87. Tanto a medida em 2 K como a medida em 300 K não saturam, apesar se ser possível notar uma tendência a saturação. Os valores de momento magnético, $0.25 \mu_B$, atingidos com o campo mais intenso, 5T, ainda ficam

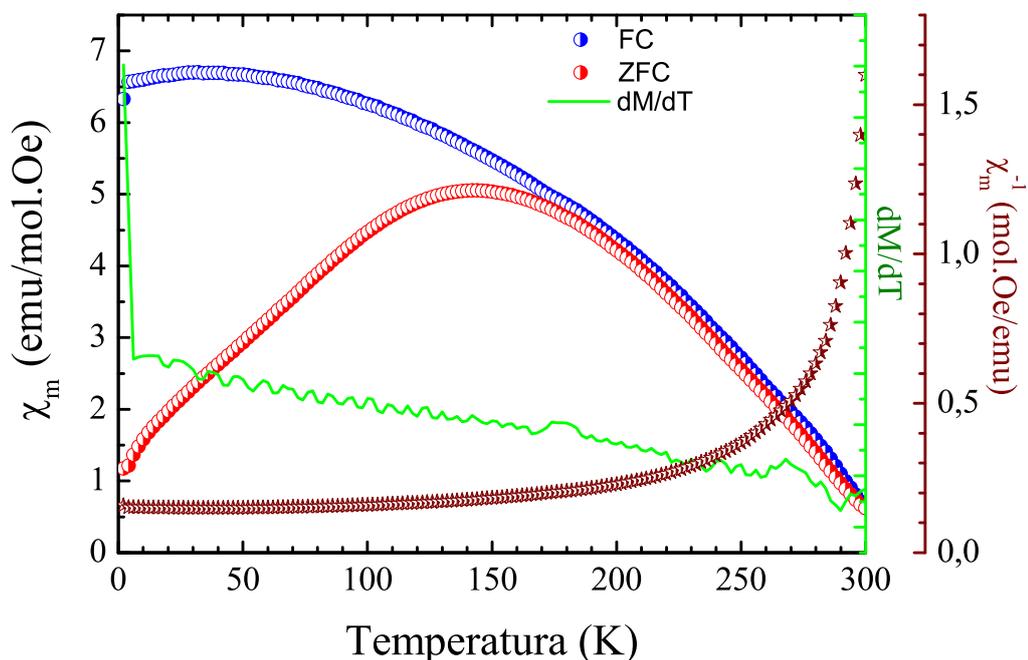


Figura 6.85: Magnetização em função da temperatura para a amostra $Y_3Fe_3Al_2O_{12}$. A medida foi tomada nos modos ZFC e FC. A derivada da magnetização e o inverso da susceptibilidade são referentes a medida FC.

bem distantes do valor esperado para a saturação do Fe^{3+} que é de $5 \mu_B$. Nenhuma das curvas apresenta valores de magnetização remanente e coercividade.

Na Figura 6.88 temos os dados de susceptibilidade em função da temperatura para medida com diferentes campos, desde 100 Oe até 5 T. Da análise desta figura podemos inferir que a resposta magnética do composto $Y_3Fe_3Al_2O_{12}$, calcinado a $800^\circ C$, é afetada significativamente com o aumento do campo magnético. Há uma mudança significativa da curva medida a 100 Oe para a curva medida 1 T.

Nas medidas de susceptibilidade de alto campo já não se observa mais a curvatura, bem definida e voltada para baixo, que está presente para a medida com 100 Oe. É possível perceber que sutilmente as curvas tem tendência a uma concavidade voltada para cima, quando o resultado esperado era que a curvatura fosse para baixo. Este efeito interfere diretamente no cálculo do EMC, pois este envolve derivadas das curvas de magnetização em função da temperatura. Como consequência, os dados de EMC ficaram muito ruidosos, ao ponto de impossibilitar a análise dos mesmos

O composto $Y_3Fe_3Al_2O_{12}$ sintetizado a $1100^\circ C$, como era esperado, cristalizou com partículas grandes, na escala micrométrica, como pode ser visto na Figura 6.89. Análise

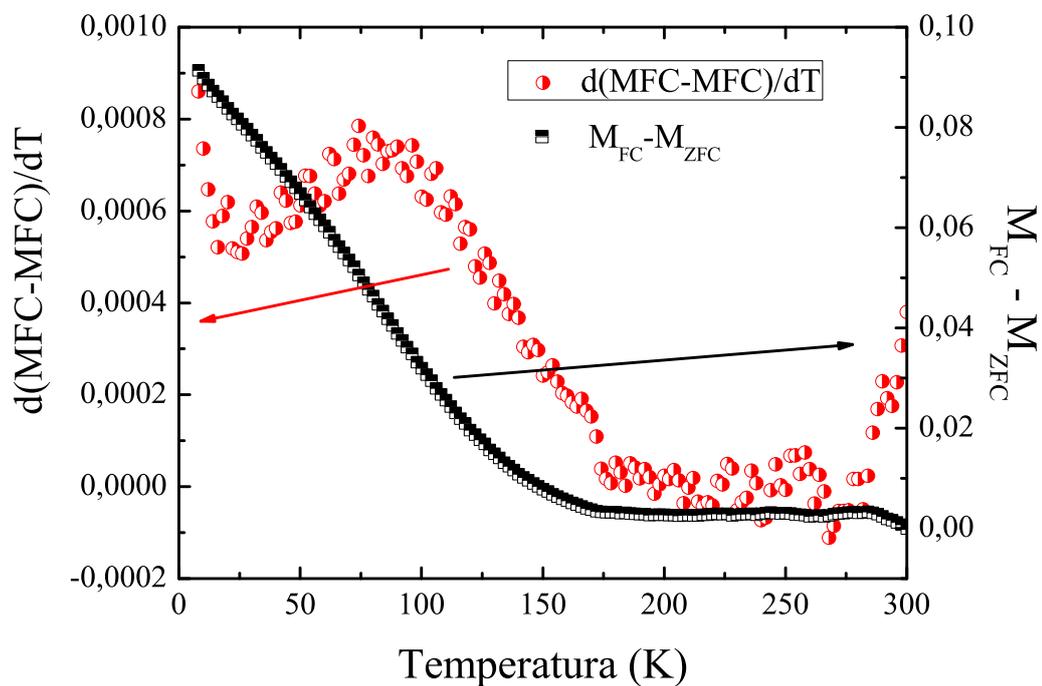


Figura 6.86: Diferença entre magnetização FC e ZFC e derivada desta diferença. Dados para o composto $Y_3Fe_3Al_2O_{12}$.

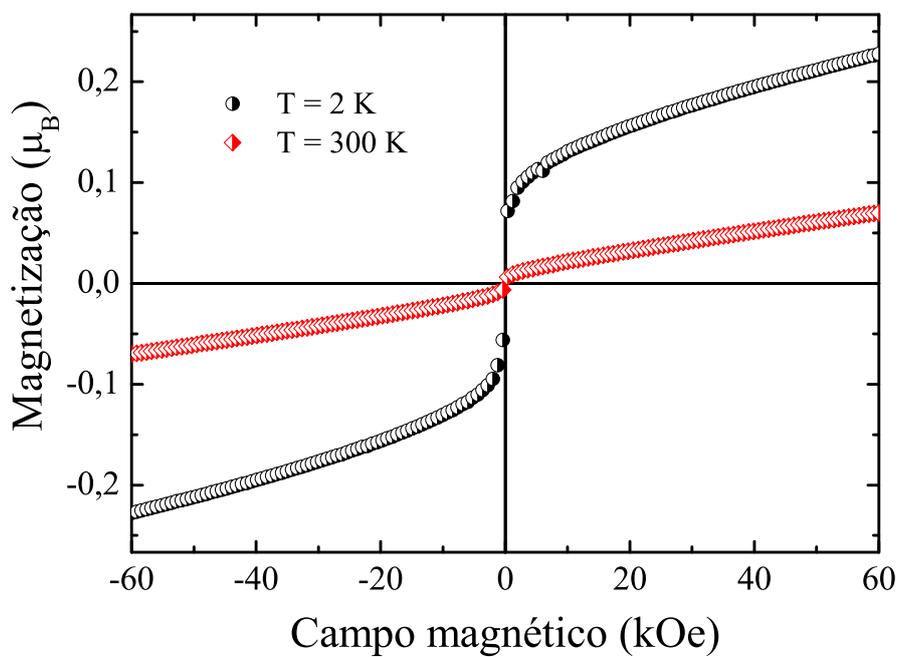


Figura 6.87: Magnetização em função do campo magnético para a amostra $Y_3Fe_3Al_2O_{12}$ calcinada a 800°C.

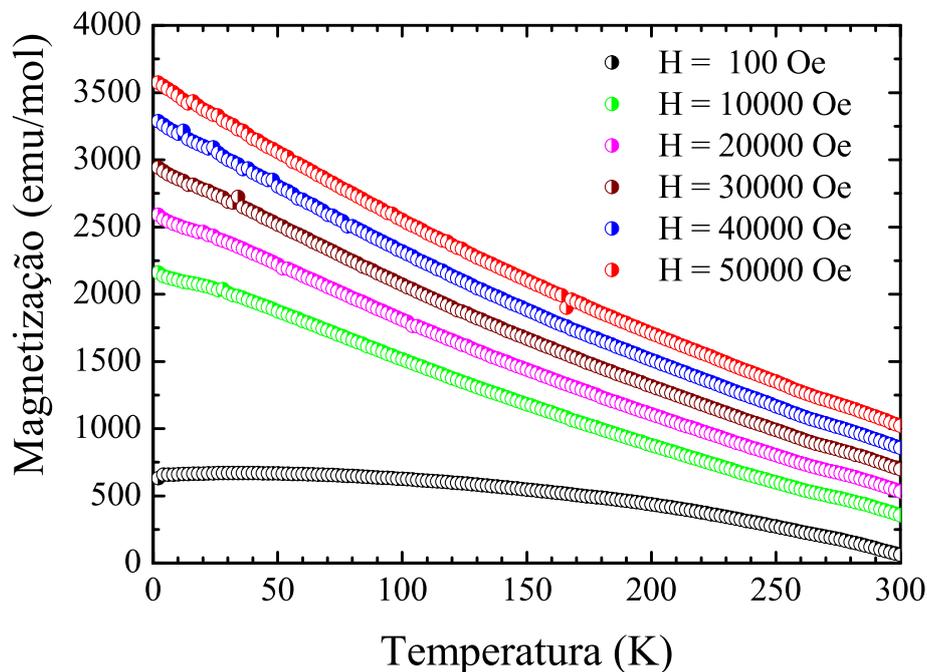


Figura 6.88: Magnetização em função da temperatura para a amostra $Y_3Fe_3Al_2O_{12}$ calcinada a 800° . As medidas foram tomadas no modo FC para diferentes campos magnéticos.

prévia do tamanho das partículas já pode ser inferido dos dados de difração de raios X que possui estreita largura a meia altura, em comparação com os outros. Nesta forma o material é chamado de material bulk e suas propriedades magnéticas não são mais descritas em função de nanopartículas com monodomínios magnéticos, mas sim, através estruturas multidomínios.

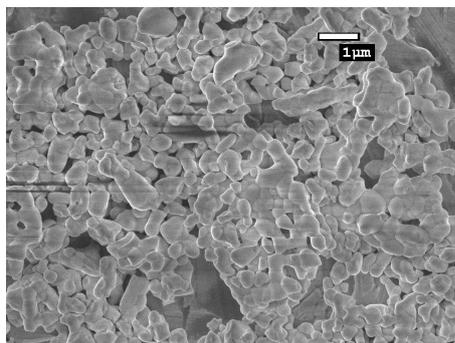


Figura 6.89: Imagem microscópica da amostra $Y_3Fe_3Al_2O_{12}$, calcinada a $1100^\circ C$.

Na Figura 6.90 são mostrados dados de susceptibilidade magnética (M/H), medida no modo FC, e da sua derivada, ambos em função da temperatura. Em baixa temperatura, aproximadamente 11 K a derivada tem um mínimo, que deve estar associado com uma

suave variação observada na curva de susceptibilidade. Aproximadamente em 102 K a derivada apresenta um pico de máximo, associado a uma mudança de concavidade na susceptibilidade. Em 286 K, já próximo de temperatura ambiente a derivada apresenta um pico de mínimo que possivelmente esteja associado com a transição para o estado paramagnético.

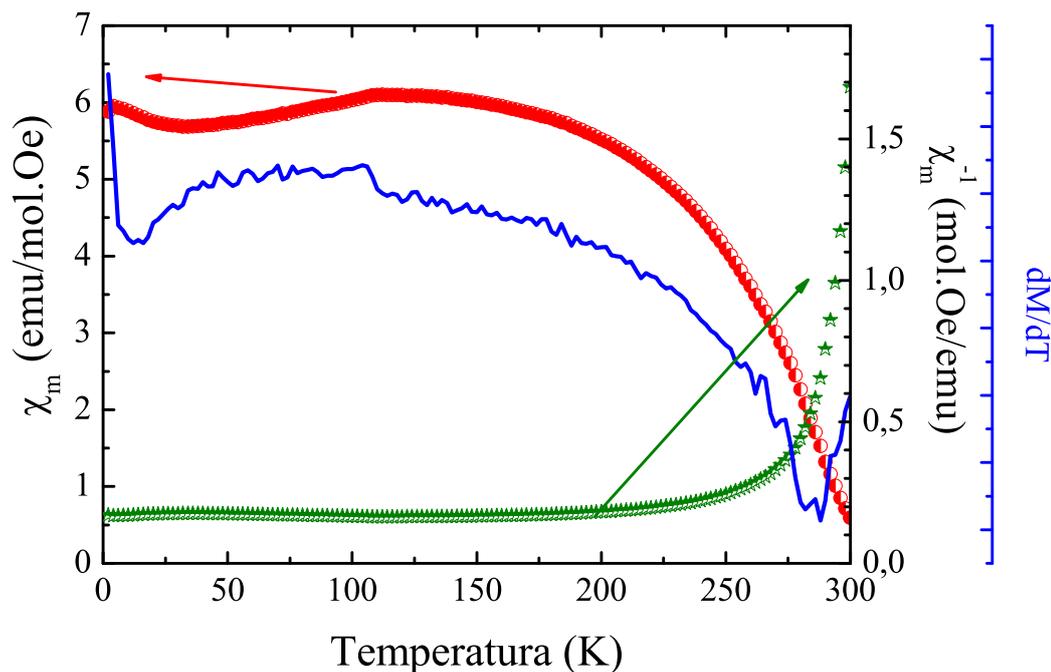


Figura 6.90: Susceptibilidade, inverso da susceptibilidade e primeira derivada da magnetização em função da temperatura para a amostra $Y_3Fe_3Al_2O_{12}$ calcinada a $1100^\circ C$. A medida foi tomada no modo FC.

Foram feitas medidas de magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos e os dados são mostrados na Figura 6.91. Analisando o conjunto de medidas é possível inferir que o campo magnético intenso interfere significativamente na curva de magnetização, pois é observado uma notável diferença entre os dados medidos com 100 Oe e medidos com 1 Tesla. Uma característica comum das curvas obtidas é que o comportamento sugere que a T_C deve estar logo acima da temperatura ambiente.

O composto também foi caracterizado com medidas de magnetização em função do campo magnético, a 2 K e 300 K. Ambos os dados, mostrados na Figura 6.92, não saturam, apesar de ser possível notar uma tendência a saturação. Os valores de momento magnético, $0.45 \mu_B$, atingidos com o campo mais intenso, 5 T, estão bem distantes do valor esperado para a saturação do Fe^{3+} que é de $5 \mu_B$. Nenhuma das curvas apresenta valores de magnetização remanente e coercividade.

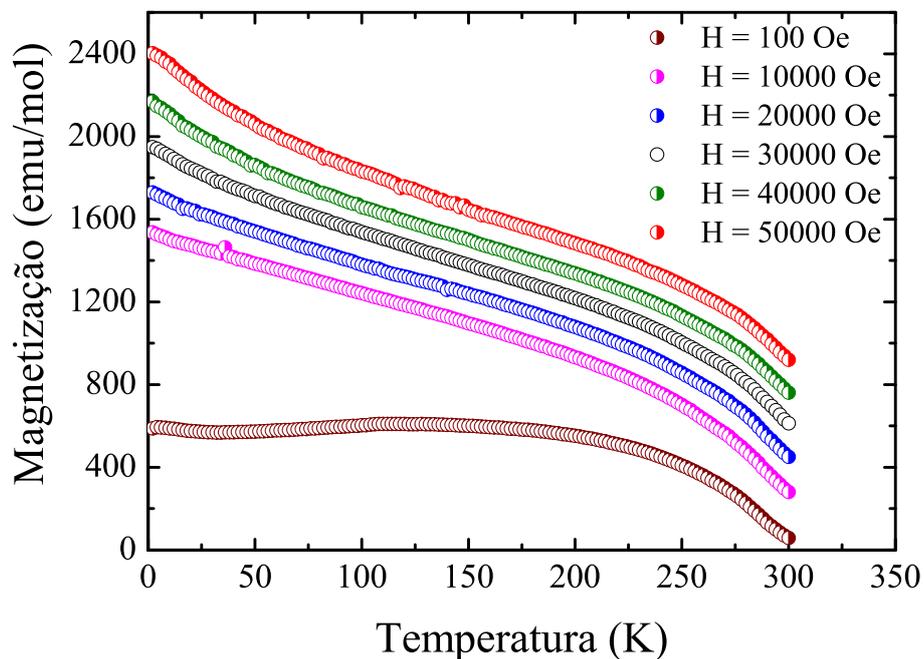


Figura 6.91: Magnetização em função da temperatura para a amostra $Y_3Fe_3Al_2O_{12}$ calcinada a $1100^\circ C$. As medidas foram tomadas no modo FC para diferentes campos magnéticos.

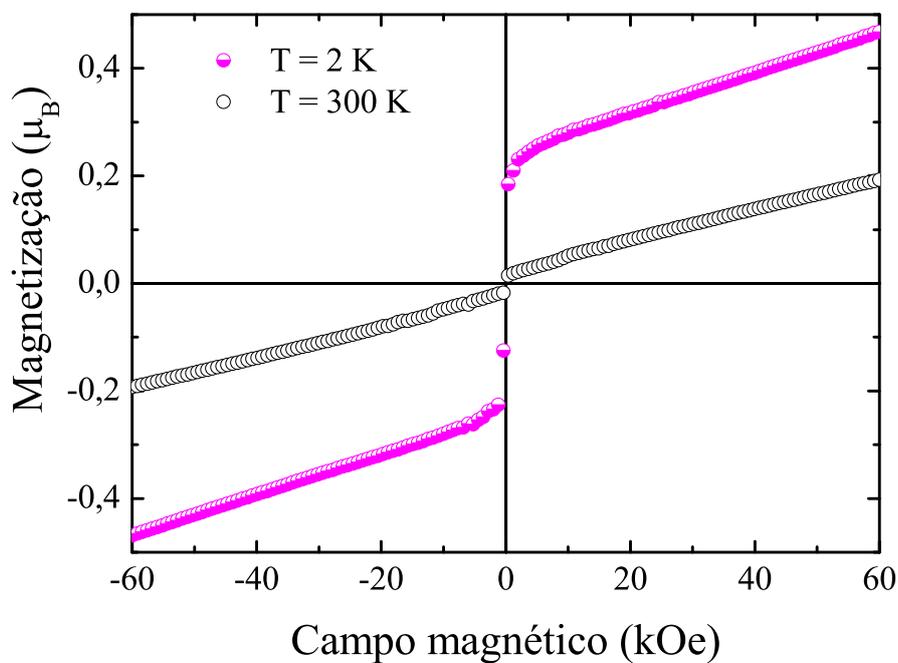


Figura 6.92: Magnetização em função do campo magnético para a amostra $Y_3Fe_3Al_2O_{12}$ calcinada a $1100^\circ C$. As medidas foram tomadas no em 2 K e em 300 K.

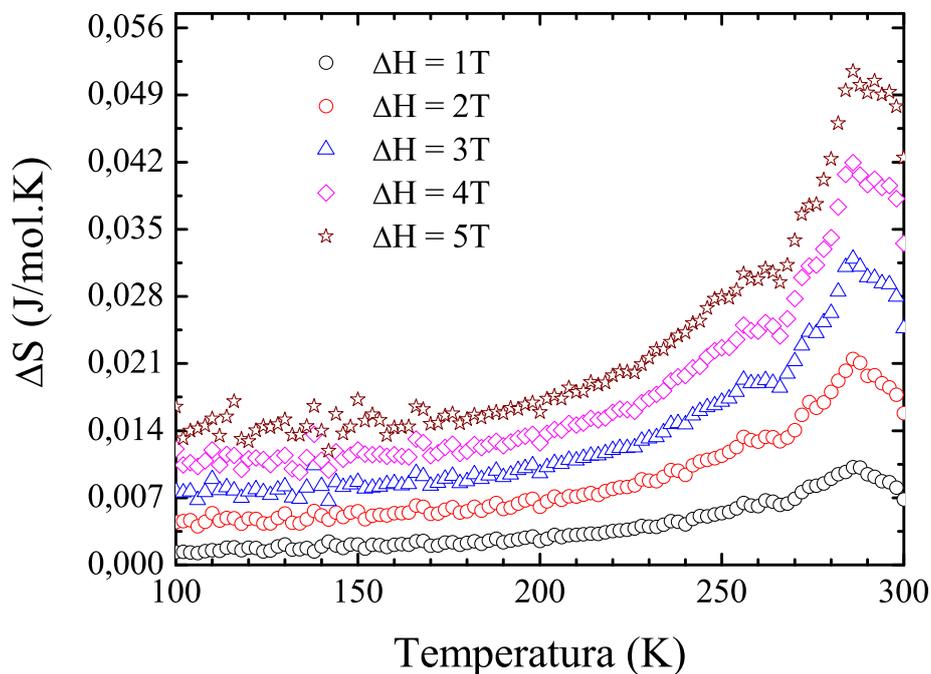


Figura 6.93: Variação da entropia magnética para a amostra $Y_3Fe_3Al_2O_{12}$.

Das medias de magnetização em função da temperatura, com diferentes campos magnéticos é possível calcular o EMC do composto. Esses dados são mostrados na Figura 6.93. A variação de entropia claramente apresenta um pico próximo de 290 K, associado a transição magnética e isso está de acordo com nosso intuito em sintetizar compostos diluindo o magnetismo do Fe^{3+} , porém os valores de variação de entropia reduziram muito em comparação com o YIG puro e isso não é um resultado desejável para aplicação tecnológica. A variação máxima de entropia é de 0.05 J/molK para variação de campos de 5 Tesla.

7 Conclusões e Perspectivas

Do trabalho que desenvolvemos e dos resultados que obtivemos, podemos inferir algumas conclusões para as propriedades estruturais e magnéticas dos dois sistemas que estudamos.

- Quanto aos processos de síntese, podemos dizer que com o método de síntese por reação de combustão obtivemos bons resultados, tais como a formação da fase única das amostras e otimização de tempo e gasto energético. Porém, os dados de microscopia eletrônica de varredura, indicam que com este método não obtivemos bons resultados para propriedades como tamanho e homogeneidade das partícula. Por outro lado, já é conhecido e esperado que compostos sintetizados por este método apresentem estas características.
- Ainda sobre os processos de síntese, também podemos afirmar que tivemos sucesso na obtenção dos compostos $(Y,Dy)_3Fe_3Al_2O_{12}$ pelo método da coprecipitação. Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura podemos verificar que a utilização deste método, aliada ao uso da sacarose como agente quelante, permitiram a síntese desses compostos em tamanhos nanométricos. Como consequência as propriedades físicas do sistema, principalmente a magnetização, foram modificadas, em relação as amostras bulk.
- Todas as amostras foram refinadas pelo método Rietveld, com o que obtivemos bons ajustes. Os parâmetros de rede, obtidos do refinamento, indicam que a inserção de zinco na estrutura das séries $La_{n+1}(Ni_{1-x}Zn_x)_nO_{3n+1}$ modifica os parâmetros de rede. É interessante observar no sistema $La_4(Ni_{1-x}Zn_x)_3O_{10}$, a inserção do íon de zinco induziu o sistema a uma mudança de simetria. Para baixas concentrações de zinco ($0 \leq x \leq 0.2$) os compostos formaram com simetria ortorrômbica, de grupo espacial $Fmmm$, enquanto que para concentrações maiores ($0.5 \geq x \geq 0.2$) o sistema cristaliza com simetria tetragonal, de grupo espacial $I4/mmm$. Do sistema $(Y,Dy)_3Fe_3Al_2O_{12}$, cúbico de simetria $I-a3d$, observamos que, com relação aos garn-

tes puros YIG e DyIG, a inserção do alumínio na estrutura causou uma mudança do parâmetro de rede.

- Com os resultados que obtivemos da análise dos dados de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura, foi possível caracterizarmos estruturalmente as séries $\text{La}_{n+1}(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_n\text{O}_{3n+1}$ e $(\text{Y,Dy})_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$. Muitas informações acerca da estrutura desses compostos ainda podem ser acrescentadas, o que enriqueceria o trabalho, dentre as principais destacamos a importância de investigar o estado de oxidação dos compostos RP de níquel.
- As medidas de magnetização informam apontam para uma complexa dinâmica de interações entre os íons de zinco nas séries $\text{La}_{n+1}(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_n\text{O}_{3n+1}$. A principal característica da magnetização desta série é apresentar indícios de sistemas paramagnéticos, porém, sistemas que não seguem a lei de Curie Weiss, o que nos leva a considerar que nestes sistemas podem ter indícios de magnetismo não localizado. Em algumas amostras podemos identificar comportamento bem próximos dos que já foram obtidos em outras pesquisas, porém na maioria dos casos não conseguimos identificar nenhuma proximidade com os dados que são conhecidos.
- Para os compostos $(\text{Y,Dy})_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$, entendemos que a diminuição do tamanho das partículas faz com que os sistemas se comportem como superparamagnéticos. Percebemos também que a inserção do íon de alumínio na estrutura modificou as propriedades magnéticas, principalmente no que se refere a temperatura crítica associada a transição magnética da rede do Fe^{3+} .
- A literatura indica a existência de uma importante característica do sistema $\text{Dy}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ que é a observação de um ponto de magnetização nula na curva de magnetização em função da temperatura. Esta observação é explicada com base em um arranjo magnético, no qual os momentos da rede do Dy^{3+} , estando alinhados antiparalelamente ao momento resultante da rede do Fe^{3+} , podem em determinada temperatura cancelar a magnetização média do sistema. Em nossos dados este ponto não foi identificado. Ele pode ter sido suprimido pela inserção do alumínio, ou pelo caráter superparamagnético que atribuímos ao sistema.
- Nosso objetivo inicial em sintetizar os compostos $(\text{Y,Dy})_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ foi de reduzir a temperatura de transição magnética para próximo da ambiente, para que assim o EMC fosse mais intenso numa faixa térmica propícia a aplicação tecnológica. A inserção do alumínio reduziu a transição magnética para próximo de ambiente, o

que é confirmado pela própria curva de variação de entropia, porém, a intensidade do EMC também foi significativamente reduzido, o que não era desejável.

- A caracterização magnética e estrutural dos sistemas estudados neste trabalho nos permitem concluir que de maneira geral estes são sistemas fisicamente interessantes. Os resultados que obtivemos indicam que as propriedades estruturais, magnéticas e elétricas destes sistemas estão intrinsecamente correlacionadas. Incluímos ainda como um resultado importante a obtenção de alguns compostos com tamanhos na escala nanométrica, pois as propriedades físicas são modificadas por este fator.
- Algumas informações importantes para o entendimento das propriedades físicas destes sistemas precisam ser obtidas ou complementadas. Portanto, consideramos importante que o trabalho tenha continuidade com as seguintes ações:
 - aquisição de medidas de resistividade elétrica em função da temperatura e com campo aplicado. Esses dados podem nos fornecer informações das propriedades elétricas dos sistemas, as quais podem ser relacionadas com as propriedades estruturais e elétricas. As medidas com campo magnético podem ser uma interessante alternativa para a obtenção do EMC;
 - investigar o grau de oxidação dos compostos por técnicas químicas e de análises térmicas. Esta é uma informação importante, pois está diretamente correlacionada com as propriedades magnéticas e elétricas;
 - obter novas medidas de magnetização em função da temperatura (com temperaturas mais altas para os sistemas $(Y,Dy)_3Fe_3Al_2O_{12}$) e também novas medidas de magnetização em função do campo magnéticos, em pontos diferentes de temperatura;
 - produção de novas amostras com variação do íon terra rara, nas formas policristalina bulk, nanométrica e se possível, monocristalina;
 - de maneira complementar, podem ser aliadas técnicas espectroscópicas, como medidas de Mossbauer e de absorção de raio X.

Referências

- [1] T. Kimura et al. *Nature*, 426, p.55 (2003)
- [2] M. B. Salamon and M. Jaime, *Reviews of Modern Physics*, 73, 3 (2001)
- [3] K. Kobayashi et al. *Physical Review B*, 59, p.17 (1999)
- [4] Bednorz, J. G.; Müller, K. A.Z. *Phys. B.* 64, p.189 (1986)
- [5] J. B. Torrance et al., *Phys. Rev. Lett.* 61, p.1127 (1988)
- [6] Lichti, R.L. et al., *Physica C* 180, p.358 (1991)
- [7] T. Kimura et al. *Science*. 174, p.1698 (1996)
- [8] Jiun-Haw Chu et al., *Phys. Rev. B* 79, p.014506 (2009)
- [9] S. Nandi et al., *Phys. Rev. B* 89, p.014512 (2014)
- [10] Aurelio Romero-Bermúdez; Antonio M. García-García, *Phys. Rev. B* 89, p.064508 (2014)
- [11] D. A. Tompsett, *Phys. Rev. B* 89, p.075117 (2014)
- [12] David J. Singh, *Phys. Rev. B* 89, p.0240505 (2014)
- [13] P. Wzietek et al., *Phys. Rev. Lett.* 112, p.066401 (2014)
- [14] Nenashev, A.V. et al., *Phys. Rev. B* 88, p.115210 (2013)
- [15] Christian Butschkow et al., *Phys. Rev. B* 87, p.245303 (2013)
- [16] Sieu D. Ha et al., *Phys. Rev. B* 87, p.125150 (2013)
- [17] Noam Haham et al., *Phys. Rev. B* 87, p.144407 (2013)
- [18] P. S. Alekseev et al., *Phys. Rev. B* 87, p.165432 (2013)
- [19] Katsuhisa Taguchi; Takehito Yokoyama; Yukio Tanaka, *Phys. Rev. B* 89, p.085407 (2014)
- [20] Hiroya Sakurai, *Phys. Rev. B* 89, p.024416 (2014)
- [21] S. B. Oseroff et al., *Phys. Rev. B* 53, p.6521 (1996)
- [22] A. Urushibara et al., *Phys. Rev. B* 51, p.14103 (1995)
- [23] S. Jin et al. *Science* 264, p.413 (1994)

- [24] Alberto Passos Guimarães. Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos. Editora da Universidade de São Paulo. 2009.
- [25] Buschow, K. H. J.; de Boer, F. R. Physics of Magnetism and Magnetic Materials. Kluwer Academic Publishers. 2003.
- [26] Robert M. White. Quantum Theory of Magnetism. Springer. 2006.
- [27] Stephen Blundell. Magnetism in condensed matter. Oxford University Press. 2001.
- [28] Soshin Chikazumi. Physics of Ferromagnetism. OXFORD UNIVERSITY PRESS. 1996.
- [29] Ian D. Fawcett et al. Bendersky. Phys. Rev. B. 62, p.6485 (2000)
- [30] Indu B. Sharma; D. Singh; S.K. Magotra. J. Alloys Compd. 269, p.13 (1998)
- [31] Shigeaki Oyama et al. Journal of Physics: Condensed Matter. 16, p.8429 (2004)
- [32] M. H. Jung et al. J. Appl. Phys. 97, p.10A926(2005)
- [33] C. Bansal et al. Solid State Commun. 128, p.197 (2003)
- [34] Hirofumi Kawanaka et al. Physica B. 329-333, p. 797 (2003)
- [35] S. Fujihara et al. J. Solid State Chem. 115, p.456 (1995)
- [36] L. Dabrowski et al. Bulg. Chem. Commun. 43, p.203(2011)
- [37] N. Poirot, R. A. Souza, C. M. Smith. Solid State Sci. 13, p.1494 (2011)
- [38] H. Taguchi; et al. Solid State Sci. 11, p.1222 (2009)
- [39] N. Poirot; M. Zaghrioui. Solid State Sci. 8, p.149 (2006)
- [40] K. Sreedhar et al. J. Solid State Chem. 110, p.208 (1994)
- [41] M. Zinkevich; F. Aldinger. J. Alloys Compd. 375, p.147 (2004)
- [42] M. Greenblatt; Z. Zhang; M.H. Whangbo. Synth. Met. 85, p.1451 (1997)
- [43] M. D. Carvalho et al. Journal Applied Physics. 88, p.544 (2000)
- [44] M. Kato; Y. Mano; T. Fujita. Physica C. 176, p.533 (1991)
- [45] Kazuyoshi Yamada et al. Physica C. 221, p.355 (1994)
- [46] Z. Zhang; M. Greenblatt. J. Solid State Chem. 117, p.236 (1995)
- [47] A.K. Tkalich et al. Superconductivity. 4, p.2281 (1992)
- [48] Guoqing Wu; J. J. Neumeier; M. F. Hundley. Phys. Rev. B. 63, p.245120 (2001)
- [49] S.H. Han et al Phys. Rev. B. 52, p.1347 (1995)
- [50] Chen-Yang Shi; Zhong-Bo Hu; Yong-Mei Hao. J. Alloys Compd. 509, p.1333 (2011)

-
- [51] R. Klingeler et al. Phys. Rev. B. 72, p.104424 (2005)
- [52] D.Rodic et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 94, p. 260 (1991)
- [53] F. Sayetat. Journal Applied Physics.46, p. 3619 (1975)
- [54] Xavier Oudet. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 272-276, p. 562 (2004)
- [55] Fu Chen et al. Journal of Alloys and Compounds. 656, p.465 (2016)
- [56] Majid Niaz et al. Journal of Alloys and Compounds. 660, p.486 (2016)
- [57] M. Niyafar et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 409, p.104 (2016)
- [58] T.D.Kang et al. Phys. Rev. B. 86, p.144112 (2012)
- [59] T. N. Stanislavchuk et al. Review of Scientific Instruments. 84, p.023901 (2013)
- [60] Hiromi Ogawa et al. Journal of the Society of Japan. 56 (2), p.452 (1987)
- [61] T. H. O'Dell Philosophical Magazine. 16, p. 487 (1967)
- [62] G. Velleaud, B. Sangare and M. Mercier. Solid State Communication. 52 (1), p.71 (1984)
- [63] P. J. von Ranke et al. Journal Applied Physics. 106, p.053914 (2009)
- [64] T. P. Rashid et al. The European Physical Journal Plus. 131, p. 156 (2016)
- [65] Yuqin Wu et al. Scientific Reports.6, p.26068 (2016)
- [66] Fries2016) Maximilian Fries et al. Acta Materialia. 113, p. 213 (2016)
- [67] P.T. Phong et al. Jour. of All. and Comp. 683, p. 67 (2016)
- [68] D. C. Leo, D. A. Lepore e J. W. Nielsen. Journal of Applied Physics. 37 (3), p. 1083 (1966)
- [69] E. P. Wohlfarth. Hanbook of Magnetic Materials. vol 2. North-Holland Publishing Company (1980)
- [70] A. S. Andreenko et al. Sov. Phys. Usp. 32, p.640 (1989)
- [71] R.L. Lichti et al, Physica C. 180, p. 358-364 (1991)
- [72] G. Xiao et al., Phys. Rev. Lett. 60, p.1446 (1988)
- [73] G. Xiao et al., Phys. Rev. B. 35, p.8782 (1987)
- [74] J.M. Tarascon et al., Phys. Rev. B. 37, p.7458 (1988)
- [75] C.S. Jee et al., J. Supercond. 1, p.63 (1988)
- [76] Y. Xu et al., Physica C 169, p.205 (1990)
- [77] C. Tome-Rosa et al., Physica C 171, p.231 (1990)

- [78] J.W. Loram et al., *Physica C* 171, p.243 (1990)
- [79] V. A. Alyoshin et al., *J. Phys. Chem.* 114, p.13362 (2010)
- [80] R. D. Shaanon, *Acta Crystallogr.* 32, p.751 (1976)
- [81] S-W. Cheong et al., *Phys. Rev. B* 44, p.9739 (1991)
- [82] S. Jain; K. Adiga; V. P. Verneker, *Combustion and Flame* 40, p.79 (1981)
- [83] V. Blaskov et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 162, p. 331 (1996)
- [84] S.R. Janasi et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 238, p. 168 (2002)
- [85] E. Auzans et al. *Journal Materials Science.* 34, p. 1253 (1999)
- [86] D. Kim et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 225, p. 30 (2001)
- [87] S. Bose and Yujie Wu. *J. Amer. Soc.* 88(7), p. 1999 (2005)
- [88] R. J. S. Lima et al. *Journal of Applied Physics.* 109, p. 123905 (2011)
- [89] C. Ferreira. *Caracterização por GC-MS de Glúcidos Derivação Assistida por Microondas.* Universidade de Coimbra. (2011)
- [90] R. Subbaraman et al. *Nature Materials.* 11, p. 550 (2012)
- [91] T. Sato et al. *Miner. Process.* 62, p. 95 (2001)
- [92] G. V. Rodrigues; O. Marchetto, *Análises Térmicas*, (Online). Available: www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733. (Acesso em 06 Dezembro de 2013)
- [93] M. Ionashiro; I. Giolito, *Nomenclatura, Padrões e Apresentação dos resultados em Análises Térmicas*, (Online). Available: www.abratec.com.br. [Acesso em 06 de Janeiro de 2014].
- [94] P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell Publishing, 2008.
- [95] V. K. Peacharsky; P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Strutral Characterization of Materials*, 2^a ed., Springer, 2009.
- [96] W. L. Bragg, *The development of x-ray analysis*, Londres: Dover Publications, 1975.
- [97] W. Mannheimer, *Microscopia dos Materiais - Uma Introdução* Ed. Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise , e-papers. 2002.
- [98] Berenice Anina Dedavid, *Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*, EDIPU-CRS, 2007.
- [99] Armando Y Takeuchi, *Técnicas de Medidas Magnéticas*, Livraria da Física, 2010.
- [100] U. Gonser, *Mösssbauer Spectroscopy*, Springer, 1975.

-
- [101] Yi-Long Chen; De-Ping Yang, Moössbauer Effect in Lattice Dynamics: Experimental Techniques and Applications, Wiley-VCH, 2007.
- [102] Gerald Burns and F. H. Dacol. Phys. Rev. B. 42 (16), p. 10777 (1990)
- [103] F. Euler e J. A. Bruce. Acta Cryst. 19, p. 971 (1965)
- [104] J. Rodríguez-Carvajal, M. T. Fernández-Díaz and J. L. Martínez. J. Phys. Condens. Matter. 3, p. 3215 (1991)
- [105] J. Choisnet et al. Solid State Communication. 66 (12), p. 1245 (1988)
- [106] T Freltoft et al. Phys. Rev. B. 44 (10), p. 5046 (1991)
- [107] Maria Luisa Medarde. J. Phys. Condens. Matter. 9, p. 1679 (1997)
- [108] Viktor V. Poltavets et al. Materials research Bulletin. 41, p. 955 (2006)
- [109] Viktor V. Poltavets et al. Inorganic Chemistry. 46, p. 10887 (2007)
- [110] C. N. R. Rao et al. Journal of Solid State Chemistry. 51, p. 266 (1984)
- [111] R. D. Sánchez et al. Phys. Rev. B. 54 (23), p. 16574 (1996)
- [112] A. P. Guimarães. Introdução ao Nanomagnetismo. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. (2006)
- [113] Kazuyoshi Yamada et al. Physica C. 221, p. 335 (1994)
- [114] Z. Zhang, M. Greenblatt and B. Goodenough. Journal of Solid State Chemistry. 108, p. 402 (1994)