



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E
MAGNÉTICA DAS PEROVSKITAS COMPLEXAS
 $\text{La}_{0.9}\text{Tr}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (Tr = Nd, Eu)**

por

**JEFERSON MARQUES SANTOS
ORIENT.: PROF. DR. NELSON ORLANDO MORENO SALAZAR**

SÃO CRISTÓVÃO - SERGIPE - BRASIL, 2016

JEFERSON MARQUES SANTOS
ORIENT.: PROF. DR. NELSON ORLANDO MORENO SALAZAR

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E
MAGNÉTICA DAS PEROVSKITAS COMPLEXAS**
 $\text{La}_{0.9}\text{Tr}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (Tr = Nd, Eu)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar.

SÃO CRISTÓVÃO - SERGIPE - BRASIL, 2016

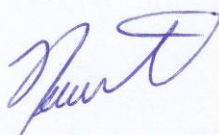
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Núcleo de Pós-Graduação em Física

***“Síntese, caracterização estrutural e magnética da
perovskita $La_{0,9}R_{0,1}Fe_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ (R=Nd, Eu)”***

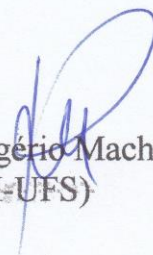
por

Jeferson Marques Santos

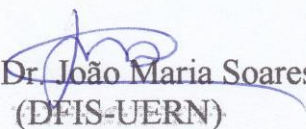
Dissertação de mestrado **APROVADA** em sessão pública no dia vinte e sete de julho do ano dois mil e dezesseis perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:



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



Prof. Dr. Rogério Machado
(DFI-UFS)



Prof. Dr. João Maria Soares
(DFIS-UERN)

Dedico este trabalho a Deus e a minha
família.

AGRADECIMENTOS

Devo agradecer primeiramente à Deus, criador de tudo que existe, pela sua infinita generosidade porque me dá muito mais do que mereço, além disso, agradeço sua constante presença e por ser meu ajudador na conquista de meus sonhos.

Meus agradecimentos ao professor doutor Nelson Orlando Moreno Salazar pela grande oportunidade que concedeu orientando-me. Devo dizer que dos quilômetros percorridos até aqui, eu não teria conseguido me deslocar poucos metros se não fosse pela sua orientação. Sou apenas um aprendiz executando as ideias deste grande homem.

Meus agradecimentos também aos professores das disciplinas da pós-graduação Edison Jesus Ramirez Plaza e Rogério Machado, pois, muito contribuíram para que nesse momento eu conclua este trabalho de mestrado; grato aos professores do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe pela minha formação na graduação e agora no mestrado.

Agradeço aos colegas do grupo de eletromagnetismo do Departamento de Física. Grato a Marcos Cleison Silva Santana e Thiago Targino Gurgel por me ajudarem com os programas, equipamentos e síntese das amostras.

Meus agradecimentos em especial à amiga Cláudia Adriana da Silva pela mão estendida e grande ajuda nos momentos que mais precisei.

Agradeço ao grande companheiro, irmão de todas as horas, José Anselmo da Silva Santos que dentre suas contribuições neste trabalho, muito me ajudou no entendimento dos cálculos físicos.

Agradeço também a professora doutora Elma Regina Silva de Andrade Wartha do Departamento de Nutrição da Universidade Federal de Sergipe pela sua rica contribuição neste trabalho, me ajudando com a gramática, sintaxe e as regras da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

Meus agradecimentos aos colegas de pós-graduação, pois, compartilhamos; além da mesma sala de estudo; conhecimentos, agradáveis conversas e divertidas confusões, os quais posso citar Janaelson Abilio da Silva, Sabrina Marques de Freitas, Bruno Ribeiro de Mesquita, Gilberto José Barbosa Júnior, Ilza Tenório Cavalcante Santos, Raiane Sodré de Araújo, Samuel Gomes de Mercena, Ariana Pereira e Rafael Silva Gonçalves. Agradeço especialmente a

Julyanne Silva Cunha por ter lido meu trabalho inacabado e por suas interessantes sugestões ajudando-me na escrita.

Meus grandes agradecimentos aos grandes companheiros Francisco de Assis Santos, Osmar Machado de Sousa e Adolfo Henrique Nunes Melo, pois, dispuseram-me parte de seu valioso tempo, sem cobrança, nos momentos imprevisivelmente urgentes.

Agradeço aos técnicos do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe; em especial à Clifson Rolemberg Andrade, pois, além de ensinar e me ajudar na operação dos equipamentos do laboratório me deu importantes dicas sobre definições e formatação bibliográfica.

Não posso deixar de agradecer aos secretários, do Programa de Pós-Graduação do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, Álvaro Francisco Ferreira Cardoso, Camila Andrade Pimentel e Jailene Andrade Tavares pela simpatia e ajuda nos assuntos burocráticos.

Meus agradecimentos ao Centro de Síntese de Materiais Avançados e Ambientais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte por permitir a calcinação das amostras em sua dependência.

A Fundação de Apoio à Pesquisa e à Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior agradeço pelo apoio financeiro e concessão de bolsa de estudos.

Devo dar meus reconhecimentos aos que contribuíram de forma indireta neste trabalho. Deste modo, sou muito grato a meus pais, familiares e amigos.

“O conhecimento é o fogo que, no escuro das noites frias, ilumina o caminho aquecendo a alma. E eu; igual ao primeiro homem que o controlou, impressionado utilizando uma tocha; estou simplesmente maravilhado”.

(Autoria própria).

RESUMO

Novas perovskitas complexas são amplamente pesquisadas na área da Física da Matéria Condensada, tal fato decorre em virtude de suas propriedades funcionais e eficácia em uso de equipamentos eletrônicos. O objetivo deste trabalho foi sintetizar, caracterizar estruturalmente e magneticamente os compostos $\text{La}_{0.9}\text{Tr}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{Tr} = \text{Nd}, \text{Eu}$). A estrutura, composição química, morfologia e magnetização foram investigadas em nosso laboratório utilizando difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e magnetometria (magnetização versus temperatura - $M \times T$ e magnetização versus campo magnético - $M \times H$). As amostras deste trabalho foram sintetizadas pelo método de reação de combustão utilizando os reagentes: nitrato de lantânio, nitrato de neodímio, nitrato de európio, nitrato de ferro, cloreto de manganês e ácido cítrico anidrido como combustível, em seguida tratados termicamente a 1.300°C por 18 horas em atmosfera livre. As análises por DRX indicaram estruturas monofásicas com grupo espacial Pbnm. Macerados, os pós finos obtidos após a calcinação foram analisados por FRX apresentando boa concordância entre a fórmula nominal e a calculada. Imagens obtidas por MEV exibem a formação de grãos com tamanho da ordem micrométrica, morfologia não homogênea e alta coalescência. Medidas magnética de $M \times T$ mostram que a susceptibilidade magnética de ambos os compostos aponta para um ordenamento ferromagnético que se estende até a temperatura ambiente; sendo que $M \times H$ apresenta, na faixa de temperatura entre 2 e 100 K, histerese magnética com ordenamento ferromagnético corroborando com os resultados de $M \times T$. A magnetização em baixa temperatura da $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ é maior que a da $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ possivelmente devido aos momentos magnéticos dos íons Nd^{3+} localizados nos centros das estruturas dodecaédricas que são opostos aos momentos dos íons de Mn^{3+} e Fe^{3+} nas estruturas octaédricas.

Palavras-chaves: Perovskitas complexas. Método de reação de combustão. Ordenamento ferromagnético. Interação de supertroca.

ABSTRACT

New complex perovskites are widely researched in Condensed Matter Physics, this fact is due to their functionality's properties and efficacy in the use of electronic devices. The goal in this work was to synthesize, to characterize structurally and magnetically the compounds $\text{La}_{0.9}\text{Tr}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (Tr = Nd, Eu). Structure, chemical composition, morphology and magnetization have been investigated in our laboratory by means of X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM) and magnetometry (magnetization versus temperature - $M \times T$ and magnetization versus magnetic field - $M \times H$). The samples of this work were synthesized by the combustion reaction method using the reagents: lanthanum nitrate, neodymium nitrate, europium nitrate, iron nitrate, manganese chloride and citric acid anhydride as fuel subsequent heat treated at 1300°C for 18 hours in an oxygen-free atmosphere. X-ray diffraction analyzes indicates single-phase compounds with the space group Pbnm. Macerated, the fine powders obtained after calcination were analyzed by the FRX that show good agreement between the nominal and calculated formula. Images obtained by SEM shows that grain formation of micrometric order size, nonhomogeneous morphology and high coalescence. Magnetic measurements of $M \times T$ show that the magnetic susceptibility of both compounds indicates ferromagnetic arrangement that extends to room temperature, $M \times H$ from 2 to 100 K presents magnetic hysteresis with ferromagnetic coupling corroborating with the results of $M \times T$. The low temperature magnetization of $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ is greater than of $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ possibly due to the magnetic moments of the Nd^{3+} ions located in the centers of dodecahedral structures that are opposite to the moments of the Mn^{3+} and Fe^{3+} ions in the centers of octahedral structures.

Keywords: Complex perovskites. Method of combustion reaction. Ferromagnetic ordering. Superexchange interaction.

SUMÁRIO

<u>1 INTRODUÇÃO</u>	12
1.1 MOTIVAÇÃO	13
1.2 OBJETIVO GERAL	14
1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
<u>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	16
2.1 PEROVSKITA	16
2.2 PEROVSKITAS COMPLEXAS	19
2.2.1 PEROVSKITAS COMPLEXAS DUPLAS.....	20
2.2.2 PEROVSKITAS COMPLEXAS DESORDENADAS.....	21
2.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICA E ESTRUTURAIS DAS PEROVSKITAS TrMO₃ (Tr = La, Nd; M = Fe, Mn)	22
2.3.1 ORTOFERRITAS TrFeO ₃ (Tr = La, Nd).....	23
2.3.1.1 Ortoferritas de Lantânio - LaFeO ₃	26
2.3.1.2 Ortoferrita de Neodímio - NdFeO ₃	27
2.3.2 ORTOMANGANITAS TrMnO ₃ (Tr = La, Nd).....	27
2.3.2.1 Ortomanganitas de Lantânio - LaMnO ₃	29
2.3.3 ORTOMANGANITAS DE NEODÍMIO - NdMnO ₃	29
2.4 PEROVSKITA COMPLEXA CONTENDO NOS SÍTIOS B FERRO E MANGANÊS - LaFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃	29
<u>3 ASPECTOS TEÓRICOS</u>	31
3.1 TERRAS RARAS	31
3.2 METAIS DE TRANSIÇÃO	31
3.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS GERAIS	32
3.3.1 DIAMAGNETISMO.....	35
3.3.2 PARAMAGNETISMO.....	35

3.4	ORDENS COOPERATIVAS	36
3.5	INTERAÇÕES MAGNÉTICAS	37
3.5.1	INTERAÇÃO DE TROCA DIRETA.....	37
3.5.2	INTERAÇÃO DE TROCA INDIRETA.....	38
3.5.2.1	Supertroca.....	38
3.5.3	INTERAÇÃO DE DUPLA TROCA.....	39
3.5.4	ORDEM FERROMAGNÉTICA.....	41
3.5.5	ORDEM ANTIFERROMAGNÉTICA.....	42
3.5.6	ORDEM FERRIMAGNÉTICA.....	43
3.6	CAMPO CRISTALINO	44
3.6.1	EFEITO JAHN-TELLER EM PEROVSKITAS.....	45
4	<u>TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E MÉTODOLÓGICAS</u>	47
4.1	ESPECTROSCOPIA POR FLUORESCENCIA DE RAIOS X	47
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	48
4.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	49
4.3.1	MÉTODO DE RIETVELD.....	50
4.3.1.1	Critério de Refinamento.....	51
4.4	MAGNETOMETRIA	52
4.5	MÉTODO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	53
4.5.1	REAÇÃO DE COMBUSTÃO.....	54
4.6	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	56
5	<u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	60
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$	60
5.1.1	ANÁLISE COMPOSICIONAL.....	60
5.1.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	61
5.1.3	MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA.....	61
5.1.4	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	63

5.1.5	REFINAMENTO RIETVELD	65
5.1.6	MAGNETIZAÇÃO.....	66
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$.....	73
5.2.1	ANÁLISE COMPOSICIONAL	73
5.2.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	74
5.2.3	MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA	75
5.2.4	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	77
5.2.5	REFINAMENTO RIETVELD	78
5.2.6	MAGNETIZAÇÃO.....	79
6	<u>CONCLUSÃO</u>	86
6.1	PERSPECTIVAS	87
	<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	89

1 INTRODUÇÃO

O homem, único ser vivo capaz de produzir cultura, durante toda sua permanência na terra desenvolve atividade científicas com objetivo de satisfazer suas necessidades. Desde o início do século XX, grande número de conquistas tecnológicas são advindas de estudos em materiais que possam contribuir no melhor acesso à informação, maior rapidez no transporte de bens, serviços e principalmente atividades relacionadas a saúde.

Uma das conquistas mais importantes da humanidade foi a descoberta e controle das propriedades elétricas e magnéticas. O acesso a estes conhecimentos físicos possibilitou a construção de dispositivos e equipamentos com aplicabilidade em diversas áreas, das quais podemos citar a luz artificial, acesso à informação e armazenamento de dados. Estes acontecimentos trouxeram consigo conforto e revolucionarão as relações humanas (COSTA, 2002; VILAÇA; ARAUJO, 2016).

Propriedades elétricas e magnéticas eram conhecidas rusticamente desde os tempos de Tales de Mileto que viveu na Grécia por volta do século VI antes de Cristo (a.c.). Nesta época, se sabia que o âmbar atritado em lã atraía pequenos objetos (ISOLA, 2013). Conhecia-se também os efeitos de atração e repulsão entre pedras de magnetita, compostas de óxido de ferro (Fe_3O_4), e que estas pedras tinham a curiosa propriedade de atrair materiais de ferro. (ISOLA, 2013).

A partir do final do século XIX as descobertas de propriedades eletricidade e magnéticas estiveram associadas à sua praticidade. A partir da década de 1940 a descoberta de ferroeletricidade em monocristais de titanato de bário (BaTiO_3) impulsionou pesquisas na busca de novos materiais com possíveis aplicações deste material na indústria de componentes eletrônico (MESQUITA, 2011).

No decorrer dos anos até nossos dias, constantes pesquisas possibilitaram o desenvolvimento comercial da eletricidade. Uma das vertentes de pesquisas foi direcionada à descoberta de materiais eletromagnéticos (LAVINA, 2010). Somando-se a isto, materiais magnéticos multifuncionais são alvo de motivadas pesquisas na física da matéria condensada.

Óxidos complexos constituem um dos materiais mais pesquisados, nos quais foram descobertas importantes propriedades eletromagnéticas. Perovskitas são materiais versáteis com desejáveis propriedades eletromagnéticas de utilidade tecnológica (SANTANA, 2015).

Perovskitas exibem uma vasta gama de propriedades, das quais, podemos citar: a supercondutividade, magnetorresistência colossal, ferromagnetismo eletrônico itinerante, comportamento multiferróico, ferroeletricidade, piezoeletricidade, condutividade iônica, entre outros.

Logo, as perovskitas, sem dúvida, representam a família mais importante dos óxidos complexos. (KARPINSKY; TROYANCHUK; SIKOLENKO, 2007). Ademais, o interesse neste tipo de estrutura se dá devido as suas propriedades óticas, magnéticas e elétricas. (WANDERLEY, 2013).

As estruturas cristalinas de perovskitas são versáteis, pois, abrangem características físico-químicas que culminam em uma variedade de propriedades, das quais podemos citar: isolantes; semicondutores; transições de fase isolante para condutora em função da temperatura entre outras (JUNQUEIRA, 2004).

1.1 MOTIVAÇÃO

Na literatura encontramos interessantes estudos em perovskitas sob fórmula ABO_3 . Geralmente, as perovskitas contém nos sítios A elementos terras raras ou alcalino terroso; nos sítios B , metal de transição; e nos sítios O , oxigênio. Os sítios A também podem ser ocupados por metais de transição, contudo, com menor ocorrência.

Elementos terras raras, geralmente, tem número de oxidação fixo de +3, desta forma, possuem maior estabilidade, acarretando possíveis maiores variações na valência do elemento que ocupem o sítio B , o qual pode ser ocupado por elemento contendo número de valência variável.

Muitos dos trabalhos publicados são de perovskitas dopadas do tipo $A'_yA''_{1-y}BO_3$ sendo que os sítios A' são ocupados por terra rara, os sítios A'' são ocupados por metal alcalino terroso e B um elemento de transição.

Quando A'' é um alcalino terroso a fração $1-y$ dos metais de transição do sítio B variar seu número de oxidação de +3 para +4, tornando realidade a interação de dupla troca entre os elementos do sítio B ocorrendo em consequência intrigantes competições antiferromagnéticas e ferromagnéticas no material.

Encontramos também muitos estudos em perovskitas complexas do tipo $AB'_xB''_{1-x}O_3$. Em que os sítios A são geralmente ocupados por terra rara, os sítios B' e B'' são ocupados em quase sua totalidade por metais de transição diferentes.

Contudo, não encontramos trabalhos que investigam as propriedades dos óxidos perovskitas do tipo $A'_yA''_{1-y}B'_xB''_{1-x}O_3$, A' e A'' são sítios ocupados por elementos; e B' e B'' ocupados por elementos metálicos.

1.2 OBJETIVO GERAL

Este trabalho possui como objetivo geral dar prosseguimento aos trabalhos do grupo de eletromagnetismo do Núcleo de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe.

1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingirmos o objetivo geral foi feito a síntese, caracterização estrutural e magneticamente os compostos inéditos de perovskitas: $La_{0.9}Tr_{0.1}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ ($Tr = Nd, Eu$), fazendo em paralelo comparações com os trabalhos já existentes. Para tanto, a descrição de nosso trabalho foi dividida didaticamente em capítulos nos quais podemos encontrar:

- ✓ No primeiro capítulo colocamos a Introdução de nosso trabalho que é propriamente o que se lê neste momento;
- ✓ No segundo capítulo foi feito um breve histórico sobre as perovskitas abrangendo estrutura e configurações químicas que estas podem adotar. Contém também relatos de alguns trabalhos ilustrando as propriedades básicas das perovskitas do tipo ortomanganitas ($LaMnO_3$) e ortoferritas ($LaFeO_3$) além das perovskitas complexas do tipo $LaFe_{0.5}Mn_{0.5}O_3$;
- ✓ O capítulo três é dedicado aos aspectos teóricos, no qual podemos encontrar as definições físicas mais básicas de conceitos e leis físicas vinculadas a estrutura atômica geral dos elementos terras raras, metais de transição, tipo de ordenamento magnético e transições de interesse na física da matéria condensada;

- ✓ As técnicas experimentais (magnetometria, difração raios X, fluorescência de raios X e microscopia de varredura eletrônica) e metodológicas (método de combustão) são apresentadas no capítulo quatro. Neste podemos encontrar noções básicas de funcionamento dos equipamentos utilizados e minúcias do método de síntese das amostras;
- ✓ No capítulo cinco apresentamos os resultados e discussão referentes aos dados obtidos das técnicas utilizadas;
- ✓ No capítulo seis estão as conclusões referentes a este trabalho e em seguida citamos algumas perspectivas;
- ✓ Em seguida temos as referências bibliográficas que utilizamos como suporte para confecção desta dissertação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo falaremos sobre a estrutura e propriedades gerais das perovskitas, convergindo para alguns tipos específicos relacionados com as amostras tratadas neste trabalho.

2.1.1 PEROVSKITA

O nome perovskita deriva do mineral titanato de cálcio (CaTiO_3). A família da perovskita foi descoberta em 1839 na Rússia pelo geólogo Gustav Rouse e foi nomeada em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Alexevich von Perovskite (WANDERLEY, 2013). Como exemplo da estrutura perovskita ilustramos o titanato de cálcio na Figura 2.1.

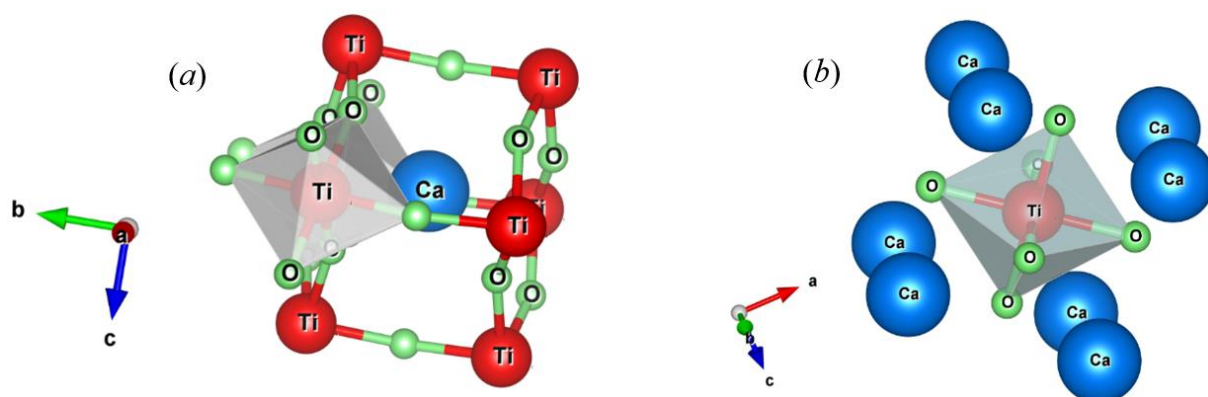


Figura 2.1 - Sítios ABO_3 ocupados da perovskita CaTiO_3 sob dois pontos de vistas: (a) o cálcio está no sítio A, localizado no centro de dose oxigênios formando um dodecaedro; (b) o titânio está no sítio B, no centro de oito oxigênios formando um octaedro. As estruturas dodecaedro e octaedro são formados por oxigênios ocupando os sítios O.

Fonte: Autoria própria.

Quimicamente, as perovskitas são materiais cerâmicos que combinam elementos metálicos com não metálicos, sendo este último usualmente o oxigênio cuja fórmula estequiométrica é escrita como ABO_3 . A estrutura da perovskita ideal é cúbica, contudo, esta configuração espacial é rara, a estrutura mais encontrada é distorcida apresentando simetria ortorrômbica com grupo espacial Pbnm. Na Figura 2.2 podemos ver a distribuição geométrica dos sítios A, B e O em uma perovskita.

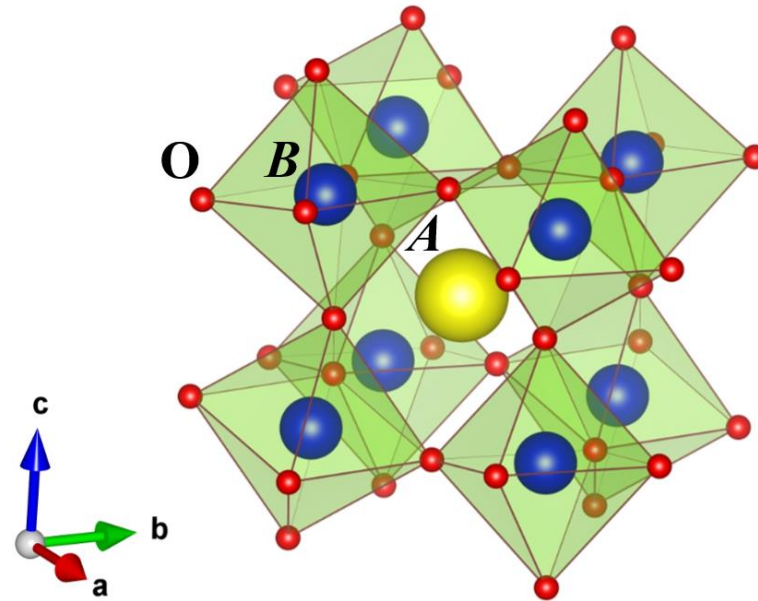


Figura 2.2 - Sítios ABO_3 em uma perovskita.

Fonte: Autoria própria.

O sítio A geralmente é ocupado por um cátion relativamente grande que se encaixa dentro do sítio dodecaédrico da estrutura, sendo coordenado por 12 ânions de oxigênio. Enquanto que o sítio B é ocupado por um cátion menor, localizado no centro de um octaedro, este costuma ser um metal de transição, rodeado por 6 ânions de oxigênio, apresentando alta atividade catalítica, além de alta resistência às altas temperaturas (SILVA, 2009).

Perovskitas com estrutura ideal, neste caso, cúbica, são isolantes elétricos, contêm ligações iônicas fortes. As ligações iônicas ao longo de cada um dos três eixos do cubo são muito parecidas possibilitando que seu aglomerado cerâmico exiba propriedades isotrópicas com relação às grandezas físicas compressibilidade e condutividade elétrica.

A estrutura cristalográfica ideal dos óxidos do tipo perovskita tem simetria cúbica e pertence ao grupo espacial $Pm3m$. Ela pode ser visualizada por duas perspectivas: com o cátion A ou com o cátion B posicionado no centro de dodecaedro ou octaedro de oxigênios respectivamente. Contudo, a simetria cúbica é rara à temperatura ambiente, pois, as perovskitas geralmente exibem deformação, podendo assumir a simetria ortorrômbica.

De acordo com os tamanhos dos íons nos sítios A , B e O nas perovskitas distorcidas, existe um fator de tolerância de empacotamento de sua cela unitária. Segundo Victor Moritz Goldschmidt, o fator de tolerância é um indicador da estabilidade e distorção das estruturas cristalinas das perovskitas. Goldschmidt convencionou que o fator de tolerância t igual a 1 é o

ideal, sendo que pode variar no intervalo entre $0,89 < t < 1,02$. O fator de tolerância é dado pela Equação 2.1.

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

em que r_A , r_B e r_O são os raios iônicos dos elementos para os sítios A , B e O , respectivamente. Sabe-se que geralmente $r_A > 0,900 \text{ \AA}$; $r_B > 0,510 \text{ \AA}$ e $r_A > r_B$ ($\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

Levando em consideração o raio iônico em correspondência ao número de oxidação e estrutura (octaedro e dodecaedro) ao qual o elemento no composto esteja envolvido, podemos verificar o fator de tolerância em certa perovskita. Deste modo, tomando os raios iônicos do lantânio, neodímio, ferro, manganês e oxigênio que são $r_{\text{La}^{3+}} = 1,360 \text{ \AA}$; $r_{\text{Nd}^{3+}} = 1,270 \text{ \AA}$; $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,645 \text{ \AA}$; $r_{\text{Mn}^{3+}} = 0,645 \text{ \AA}$; $r_{\text{O}^{2-}} = 1,400 \text{ \AA}$; respectivamente, (PORTA, 2000; CIAMBELLI, 1999) os fatores de tolerância t para as perovskitas LaFeO_3 e NdMnO_3 são calculados abaixo:

NdMnO_3 :

$$t = \frac{1,270 \text{ \AA} + 1,400 \text{ \AA}}{\sqrt{2}(0,645 \text{ \AA} + 1,400 \text{ \AA})}$$

$$t = 0,923$$

LaFeO_3 :

$$t = \frac{1,360 \text{ \AA} + 1,400 \text{ \AA}}{\sqrt{2}(0,645 \text{ \AA} + 1,400 \text{ \AA})}$$

$$t = 0,954$$

Nas perovskitas LaFeO_3 e NdMnO_3 os fatores de tolerância são parecidos e se afastam do ideal. Certamente estas características influenciará nas propriedades físicas destas estruturas.

Em geral, os óxidos de metais de transição são antiferromagnéticos e isolantes. Esta propriedade magnética tem origem nas interações eletrônicas de supertroca que é fortemente dependente da combinação dos orbitais d e p , assim como da distância entre íons, desta forma o ordenamento antiferromagnético é dominante. Contudo, pode ocorrer variação angular nas ligações $M - O - M$ (M é um metal de transição e O , o oxigênio), promovendo surgimento de componente ferromagnética fraca (PASSOS, 2015).

Os óxidos metálicos exibem propriedades interessantes das quais podemos citar: magnéticas, ópticas e dielétricas, entre outras. Propriedades de adsorção e magnéticas podem ser alteradas/mescladas a partir de métodos de preparação e por substituição/dopagem em sítios A e B das perovskitas. Por conseguinte, a dopagem de perovskita é de interesse para

pesquisadores, pois, buscam propriedades físicas com potencial uso tecnológico (SANTANA, 2015).

Vacância aniônica é mais comum, visto que a inserção de oxigênio na estrutura é termodinamicamente desfavorável. Grande parte da estabilidade dos compostos de perovskita é devido a variedade de metais que se encontram estáveis nesta estrutura. A diversidade nas propriedades físicas das perovskitas deve-se à possibilidade da substituição química completa ou parcial de cátions nos sítios A' e A'' , B' e B'' (PASSOS, 2015).

Adicionalmente, supercondutividade, ferromagnetismo e alta condutividade térmica são características de algumas perovskitas, propriedades estas que variam de acordo com o método e os elementos usados para a sua síntese. Torna-se importante enfatizar que óxidos perovskitas são materiais multifuncionais (SANTOS; SILVA; PASSOS, 2015).

2.2 PEROVSKITAS COMPLEXAS

Quando ocorrem substituições nos sítios B , os íons dopantes ocupam os sítios de maneira ordenada ou aleatória. A depender do arranjo, há alteração da simetria podendo ocorrer mudança do tamanho da cela unitária. As substituições também podem levar a diferentes propriedades catalíticas, aumento/diminuição do estado de oxidação ou defeitos estruturais como vacâncias catiônicas ou aniônicas (SILVA, 2015).

Os compostos $AB'_x B''_{1-x} O_{3+\delta}$, tem origem na dopagem nos sítios B das perovskitas ABO_3 . A dopagem, geralmente, provoca alteração por causa da variação no tamanho iônico e/ou valência iônica no sítio octaédrico, podendo resultar em mudanças dramáticas em propriedades magnéticas e de transporte (LIMA et al., 2009).

É possível quebrar a alta simetria existente na rede octaédrica das perovskitas a partir dos diferentes elementos inseridos nos sítios B , os quais promovem distorções no octaedro. Variações do raio iônico do ânion no sítio A originam maior efeito sobre alteração dos parâmetros de rede da cela unitária (SANTOS; SILVA; PASSOS, 2015).

Podemos combinar íons de diferentes tamanhos no sítio B , sejam eles B' e B'' , na estrutura perovskita a fim de manipular propriedades físico-químicas, a isto chamamos de perovskitas complexas. Substituição no sítio B por íons heterovalentes (B' e B'') aumenta

consideravelmente o número de compostos assim como a variedade de aplicações (SANTANA, 2015).

Assim, as perovskitas apresentam relativa flexibilidade em relação à substituição catiônica, de maneira que novas famílias de compostos sejam possíveis de serem sintetizados. Perovskitas complexas, de acordo com a ordem catiônica do sítio B , podem conter dois íons de metais de transição. Quanto a complexidade destas perovskitas, podem ser: perovskitas complexas duplas ou perovskitas complexas desordenadas (SILVA, 2015).

2.2.1 PEROVSKITAS COMPLEXAS DUPLAS

A perovskita dupla apresenta a fórmula química na forma $A_2B'B''O_6$, em que A tem geralmente íons divalentes ou trivalentes com raio iônico maior que os íons do sítio B . B' e B'' são geralmente ocupados por íons de metais de transição com valências entre +2 e +6.

A estrutura da perovskita dupla contém octaedros com os cátions B' e B'' no centro. Estes sítios formam uma cadeia ordenada alternada periódica como podemos ver na Figura 2.3.

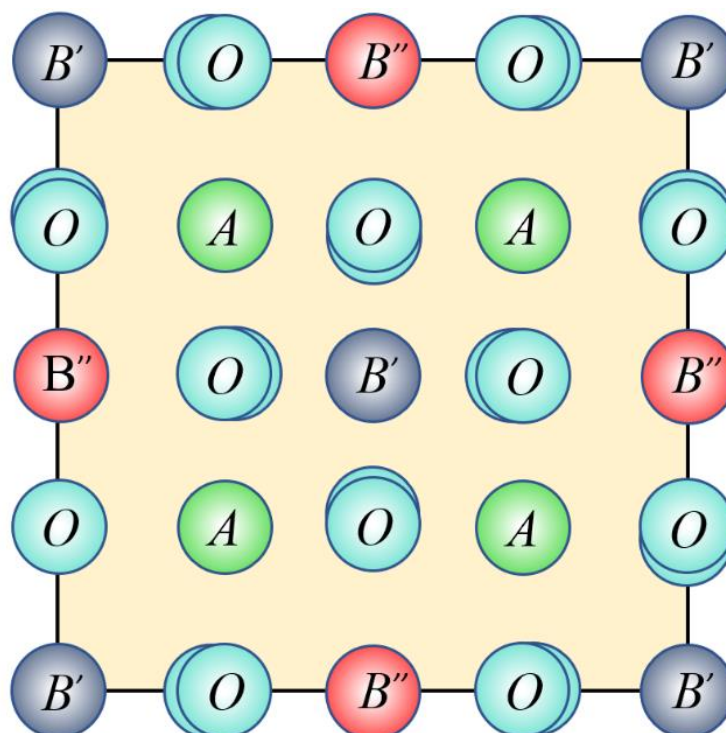


Figura 2.3 – Distribuição dos sítios B' e B'' em uma perovskita ordenada. Fonte: modificado de MARTINS JÚNIOR, (2013).

Em geral, as perovskitas duplas não apresentam estrutura ideal cúbica. As diferenças entre os raios iônicos que constituem o composto levam à formação de distorções visando acomodar os íons na rede, minimizando a energia. Estas distorções podem ser formadas por pequenas rotações cooperativas dos octaedros, mudando a simetria da cela cristalina.

Vários compostos com estrutura perovskita dupla foram sintetizados, principalmente após a descoberta de magnetorresistência colossal na perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (Kobayashi et al. 1998). Este composto apresenta um ordenamento antiferromagnético entre os íons Fe^{3+} e Mo^{3+} , de forma que os Fe^{3+} são paralelos entre si e o momento magnético de saturação (M_s) teórica é $4 \mu_B$.

Entretanto, efeitos de desordem catiônica resultam em M_s diferentes, uma vez que Fe pode trocar de sítio com e Mo formando interações de supertroca $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ (WÓJCIK et al., 2004; ALLUB et al., 2002). O ordenamento magnético da perovskita completamente ordenada ocorre em torno de 415 K (SARMA, 2001).

Du et al., (2010), conseguiram sintetizar filmes de $\text{Bi}_2\text{FeMnO}_6$ através do método *electrospray*. Medidas obtidas por difração de raios X (DRX) indicaram a formação de estruturas pertencente aos grupos espaciais $Pm-3m$, $R3c$ e $C2$. Esta variação de simetria é dependente das condições de síntese, etc. A curva de momento magnético em função da temperatura apresenta três transições.

A ocupação desordenada forma *clusters* de Fe e Mn que se orientam antiferromagneticamente. Desta forma, a primeira transição em 440 K está associada aos *clusters* com ordenamento associado as interações de $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$. A segunda transição em 260 K é associada aos *clusters* $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ (DU et al., 2010).

Finalmente, a transição em 150 K é associada ao *clusters* $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$. A magnetização resultante apresenta uma componente ferromagnética devido, provavelmente, ao antiferromagnetismo não colinear (DU et al., 2010).

2.2.2 PEROVSKITAS COMPLEXAS DESORDENADAS

Perovskitas complexas desordenadas configuram-se com a distribuição desordenada dos íons que ocupam os sítios B , sendo B' e B'' de forma randômica como podemos ver na Figura 2.4.

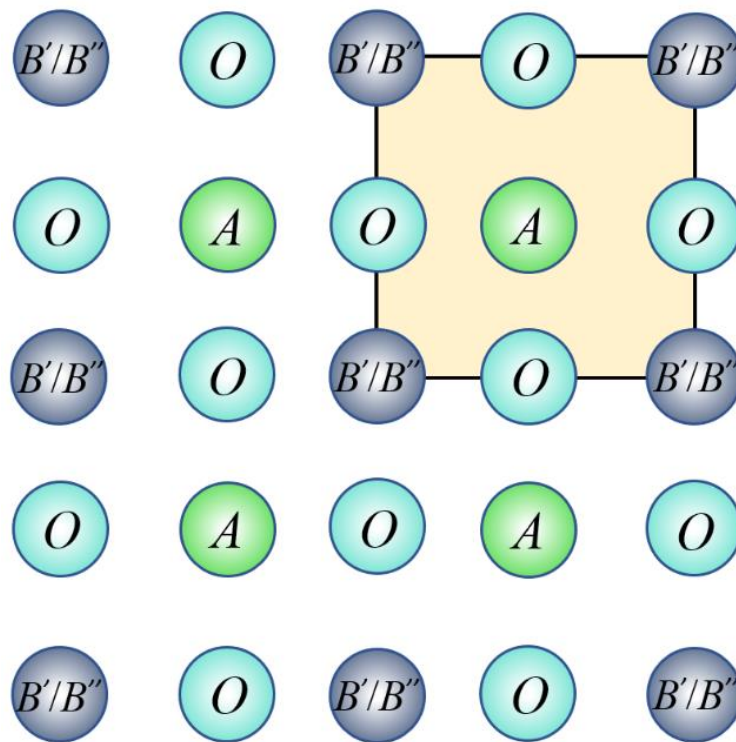


Figura 2.4 - Distribuição dos sítios B' e B'' em uma perovskita desordenada.
Fonte: modificado de MARTINS JÚNIOR, (2013).

Wei et al., (2012) sintetizaram amostras de $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ e verificaram que a medida do momento magnético em função da temperatura exibiu curva de histerese com pequeno campo coercitivo (M_c), logo, pequeno ordenamento ferromagnético. O ordenamento ferromagnético destas amostras provavelmente estar associado às possíveis multivalências dos íons magnéticos, em especial o Mn. Alguns estudos apresentam a interação de supertroca entre Fe^{3+} e Mn^{3+} como fonte da componente ferromagnética, assim como a interação de dupla troca entre Mn^{3+} e Mn^{4+} (WEI et al. 2012).

2.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICA E ESTRUTURAIS DAS PEROVSKITAS TrMO_3 (Tr = La, Nd; M = Fe, Mn).

As perovskitas do tipo TrMO_3 (Tr = La, Nd; M = Fe, Mn) têm grupo espacial Pbnm. No trabalho de Giang et al (2011), foi indicado que a distorção estrutural de TrMO_3 cresce junto com o decréscimo do raio do elemento terra rara.

O tamanho do cristalito também é afetado com o tamanho do raio atômico visto que ao aumentar cela unitária também ocorre conseqüentemente aumento do cristalito. Presença

predominante de ordenamento magnético antiferromagnético com pequena componente ferromagnética oriunda da distorção dos planos das subestruturas compostas de sítios *B*.

Logo, deslocando-se pelos elementos do período dos elementos terras raras na tabela periódica da esquerda para direita, teremos uma tendência a diminuição do cristalito assim como aumento da distorção.

Devemos mencionar que quanto maior o fator de tolerância *t*, maior o cristalito, visto a dependência do fator de tolerância ser diretamente proporcional ao raio iônico do elemento terra rara envolvido no composto e que, de modo geral, o raio iônico do elemento terra rara é maior que o raio iônico do metal de transição.

2.3.1 ORTOFERRITAS TrFeO_3 (Tr = La, Nd)

A ocorrência de materiais ortoferritas na natureza é rara, contudo, pesquisadores têm produzido amostras desta classe por meio de diferentes técnicas. Somente a partir de 1950 que as ortoferritas começaram a ser sintetizadas em laboratório e sistematicamente estudadas, buscando propriedades físicas das quais podemos citar magnéticas, entre outras relacionadas a cristalografia dos policristais (SANTANA, 2015).

Ortoferritas de fórmula química TrFeO_3 (Tr = elemento terra rara), tem planos antiferromagnéticos em temperatura ambiente constituídos pelos íons magnéticos que ocupam o sítio *B*. Estes compostos contêm ordenamento antiferromagnético na direção [111] (spins com mesma direção e sentidos alternados na diagonal), entrando na classificação de antiferromagnetismo do tipo *G*, como podemos visualizar na Figura 2.5.

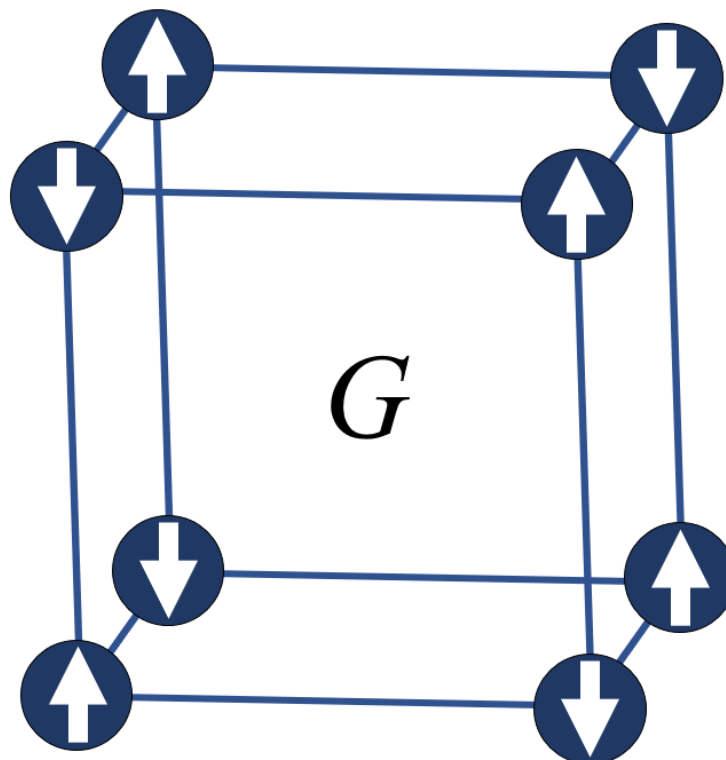


Figura 2.5 - Momentos magnéticos ordenados antiferromagneticamente tipo *G*.
Fonte: Autoria própria.

Nesta estrutura, cada sítio *B* possui seis primeiros vizinhos não magnéticos (BO_6). O sítio *A* tem como primeiros vizinhos magnéticos oito sítios *B* (AB_8), orientados magneticamente de forma alternada ao longo da diagonal de cada plano formado pelos sítios *B* (PRZENIOSTO et al., 1996).

As ortoferritas são distorcidas suavemente aproximando-se do arranjo cúbico ideal. Todos os íons Fe^{3+} estão no centro de um octaedro composto por oxigênios em cada vértice. A depender do raio iônico do elemento terra rara ocorre distorção de caráter ortorrômbico que quase não afeta o octaedro, contudo, a distorção inclina o eixo *c*, deslocando o ângulo de ligação existente na ligação entre ferro e oxigênio ($Fe - O - Fe$) (SANTANA, 2015).

Desvios da simetria cúbica cresce com o decréscimo do raio iônico do elemento Tr. Nota-se que o desvio é mínimo para $LaFeO_3$ e máxima em $LuFeO_3$. Os comprimentos médios das ligações no $Fe - O$ e no $Tr - O$ são praticamente constantes em todos os representantes da série das ortoferritas $TrFeO_3$ contendo valores de 2,011 Å e 2,844 Å, respectivamente (SHIVAKUMARA, 2006).

Na estrutura das ortoferritas cada íon de ferro está entre seis outros íons de ferro sendo que a ordem magnética de supertroca $Fe - O - Fe$ está geralmente inclinado com ângulo que

varia na faixa entre 157° e 142° (de acordo com o elemento terra rara no sítio *A*, sendo o maior raio iônico para La e o maior para o Lu). Logo, existe uma componente magnética no eixo *c* maior quanto menor o raio iônico do elemento terra rara inserido no composto (SANTANA, 2015).

Ainda segundo Santana (2015), a forte interação de troca negativa em $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ promove ordenamento antiferromagnético. O pequeno ângulo entre duas destas subestruturas faz surgir um fraco momento ferromagnético. O momento magnético dos íons terras raras surge apenas em baixa temperatura, sendo que em temperaturas maiores que 10 K eles não têm contribuição magnética significativa. A Figura 2.6 apresenta vizinhos octaédricos constituídos de oxigênio nos vértices e ferro no centro destas estruturas.

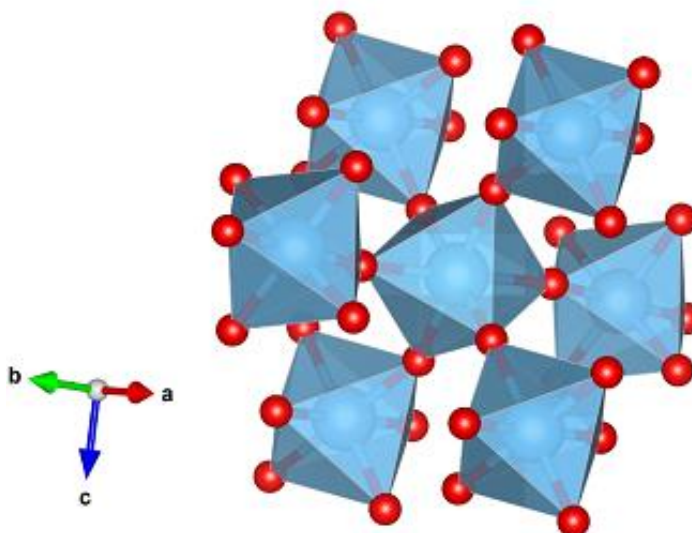


Figura 2.6 - Octaedros em uma perovskita contendo nos centros íons de ferro. Cada íon de ferro tem outros seis íons de ferro como segundos vizinhos mais próximos intermediados por íons de oxigênio (em vermelho, nos vértices do octaedro), comportamento magnético característico da interação de supertroca.

Fonte: Autoria própria.

TrFeO_3 (Tr = terra rara) são ortoferritas ordenadas antiferromagneticamente com condutividade do tipo semicondutor. O ordenamento magnético em configuração de alto *spin* do íon Fe^{3+} no sítio *B* é essencialmente antiferromagnético com fraca interação ferromagnética, isto é resultado do forte acoplamento $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ nos centros do octaedro formado pelos sítios BO_6 (octaedros) (PARIDA, 2001). As ortoferritas de terras raras cujas fórmulas químicas são representadas por TrFeO_3 (Tr = La, Nd) cristalizam-se em estrutura ortorrômbica (SHIVAKUMARA, 2006).

Segundo Parida (2001), a ligação Tr – O tende a ser covalente e a ligação Fe – O tende a ser iônica. A interação de supertroca (Fe – O – Fe) diminui com o raio iônico do elemento terra rara, portanto, ocorrendo uma diminuição da temperatura crítica de Néel (T_N). Isto ocorre porque quando o raio iônico de terra rara diminui a ligação com oxigênio tem menor comprimento, tem-se então uma variação da geometria entre o oxigênio e o ferro, logo, há diminuição da interação de Fe – O – Fe.

A interação de supertroca está intrinsecamente relacionada a T_N . Desta forma temos uma progressiva diminuição de T_N das perovskitas TrFeO_3 , variando Tr ao percorrer os elementos do período dos elementos terras raras do La até o Lu. (PARIDA, 2001).

Portanto temos uma T_N menor para NdFeO_3 em relação a LaFeO_3 , compatível com os dados da literatura, 690°C e 735°C respectivamente. Geralmente, o cristalito da LaFeO_3 é maior que o cristalito NdFeO_3 , enquanto a distorção é maior no cristalito do NdFeO_3 que no cristalito da LaFeO_3 (SANTANA, 2015).

2.3.1.1 Ortoferritas de Lantânio - LaFeO_3

Geralmente, nas ortoferritas de lantânio, os momentos magnéticos do ferro e do lantânio, assim como a interação magnética entre si são a fonte da propriedade magnética da ortoferrita LaFeO_3 . Contudo, o lantânio não tem momento magnético, desta forma, o ferro é o responsável pela magnetização (WEI et al., 2012). Este composto exhibe ciclo de histerese ferroelétrica a temperatura ambiente indicando presença de pequeno ordenamento ferroelétrico (ZHONG; JIANG, 2002).

Idrees et al (2010) sintetizaram esta ortoferrita pelo método de reação do estado sólido calcinando entre 1.000°C e 1.200°C durante 24 horas e obteve fase única. Ainda segundo Idrees et al (2010), foi relatado T_N da ortoferrita LaFeO_3 em 740 K e seu ordenamento antiferromagnético é do tipo G (PARIDA; RAKSHIT e SINGH, 2008).

Em temperatura menor que T_N mostra-se semicondutor, em temperatura maior que T_N comporta-se como isolante com significativa condutividade ao aumentar a temperatura. LaFeO_3 preparado pelo método de combustão apresenta parâmetros de rede e volume da cela unitária com valores: $a = 5,564 \text{ \AA}$; $b = 5,563 \text{ \AA}$; $c = 7,869 \text{ \AA}$ e $v = 243,565 \text{ \AA}^3$ (IDREES et al., 2010) o fator de tolerância para este composto é aproximadamente 0,954.

2.3.1.2 Ortoferrita de Neodímio - NdFeO₃

Mir, Ikram, Asokan, (2014) usando método do estado sólido sintetizou ortoferrita de neodímio (NdFeO₃) sob calcinação em temperatura de 1.000°C durante 12 horas e obteve fase única. Os padrões de DRX calculados por Giang et al., (2011) indicaram estrutura ortorrômbica e pertencente ao grupo especial Pbnm com parâmetros de rede e volume da cela unitária dados por: $a = 5,549 \text{ \AA}$; $b = 5,541 \text{ \AA}$; $c = 7,770 \text{ \AA}$ e $v = 238,904 \text{ \AA}^3$. O fator de tolerância deste composto é aproximadamente de 0,923. A interação de supertroca (Fe – O – Fe) resulta em um antiferromagnetismo do tipo *G* com fraca inclinação ferromagnética e $T_N = 690 \text{ K}$ (MIR; IKRAM; ASOKAN, 2014).

2.3.2 ORTOMANGANITAS TrMnO₃ (Tr = La, Nd)

As ortomanganitas possuem fórmula geral TrMnO₃ (Tr = elemento terra rara), apresentando comportamento magnético complexo e mudança de ordenamento em baixa temperatura. O tipo magnético destes compostos contém ordenamento antiferromagnético que consiste em planos ferromagnéticos e antiferromagnéticos entre si na direção [001] (sentido dos spins alternados ao longo de cada eixo) (PRZENIOSTO et al., 1996) como podemos ver na Figura 2.7.

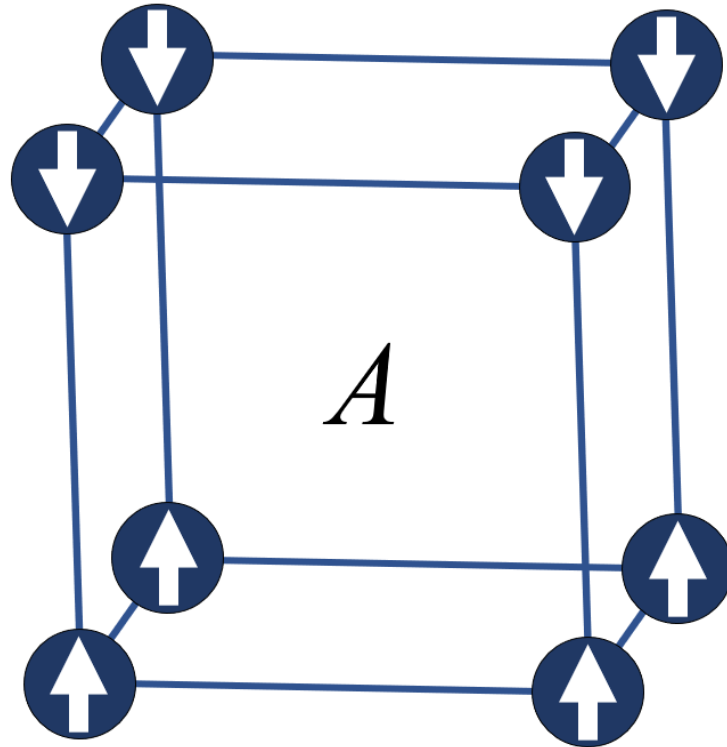


Figura 2.7 - Momentos magnéticos ordenados antiferromagneticamente tipo A.
Fonte: Autoria própria.

Nesta estrutura, cada sítio B possui seis primeiros vizinhos de oxigênio não magnéticos (BO_6): quatro deles em mesmo plano e dois com alinhamento perpendicular ao plano. Os sítios A têm como primeiros vizinhos magnéticos oito cátions em sítios B (AB_8): quatro deles alinhados num mesmo sentido em um plano ferromagnético e o restante em sentido oposto em outro plano ferromagnético formando o antiferromagnetismo entre planos (NANDY et al., 2014).

Contudo, observa-se que com a diminuição da temperatura os momentos dos íons de Mn inclinam-se induzindo uma componente ferromagnética no eixo c . (CONSTABLE et al., 2009). Íons de terras raras podem afetar significativamente propriedades magnéticas de manganitas puras ou dopadas.

Modificando o elemento terra rara, propriedades de supertroca em $Mn - O - Mn$ alteram-se por mudanças no ângulo associado e conseqüente variação da T_N . O caráter ferromagnético cresce ao longo do eixo c ao inserir um determinado elemento terra rara de menor raio atômico, sabendo esta variação é inversamente proporcional ao raio atômico (NANDY et al., 2014).

2.3.2.1 Ortomanganitas de Lantânio - LaMnO₃

As ortomanganitas de lantânio enquadram-se no grupo espacial Pbnm. Lima et al., (2013) sintetizaram LaMnO₃ pelo método de reação do estado sólido, calcinaram em temperatura de 1.100°C durante 24 horas e obtiveram fase única. Os parâmetros de rede e o volume da cela unitária foram: $a = 5,535 \text{ \AA}$; $b = 7,786 \text{ \AA}$; $c = 5,500 \text{ \AA}$ e $v = 237,025 \text{ \AA}^3$. A amostra em questão apresentou T_N de 140 K. O fator de tolerância foi de aproximadamente 0,954 (KARPINSKY; TROYANCHUK; SIKOLENKO, 2007).

2.3.3 ORTOMANGANITAS DE NEODÍMIO - NdMnO₃

As ortomanganitas de neodímio (NdMnO₃) apresentam em temperatura ambiente parâmetros de rede e simetria ortorrômbica de grupo espacial Pbnm (SANTANA, 2015). Nandy et al., (2014) sintetizaram amostras deste composto pelo método de sol-gel calcinando sob temperaturas 500°C, 800°C e 1.000°C em um tempo de 6 horas para cada temperatura; e finalmente, nova calcinação de em 1.000°C por 2 horas obtendo por este processo fase única.

Ainda de acordo com Nandy et al., (2014), os parâmetros de rede e volume da cela unitária encontrados foram: $a = 7,764 \text{ \AA}$; $b = 5,419 \text{ \AA}$; $c = 5,606 \text{ \AA}$ e $V = 235,862 \text{ \AA}^3$. Relataram T_N de aproximadamente 75 K e ordenamento antiferromagnético do tipo A. O fator de tolerância é aproximadamente 0,923.

2.4 PEROVSKITA COMPLEXA CONTENDO NOS SÍTIOS B FERRO E MANGANÊS - LaFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃

Os óxidos sob fórmula química LaFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ constituem perovskitas desordenadas. O arranjo randômico dos elementos envolvidos nos sítios B, Fe³⁺ e Mn³⁺, justifica-se pelo fato dos raios iônicos dos metais serem de tamanhos aproximados. Estes íons sobre interação magnética de supertroca que é caracterizada por intermédio dos íons de O²⁻ (Mn³⁺ – O²⁻ – Fe³⁺, Fe³⁺ – O²⁻ – Fe³⁺, Mn³⁺ – O²⁻ – Mn³⁺).

Espera-se para LaFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ propriedades mediadas predominantemente por interações Mn³⁺ – O²⁻ – Fe³⁺ as interações Fe³⁺ – O²⁻ – Fe³⁺ e Mn³⁺ – O²⁻ – Mn³⁺ podem ser

consideradas como impurezas na matriz $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ e contribuem para o estabelecimento de fases complexas (SANTANA, 2015). Tendo em mente estas características, o composto geralmente apresenta comportamentos magnéticos variados.

O pó deste composto pode ser sintetizado em método de baixa temperatura. Propriedades magnéticas, elétricas e resistividade podem ser medidos no composto, existindo a possibilidade de conter propriedades magnéticas de dupla troca entre Fe^{3+} e Mn^{3+} o que favorece o arranjo ferromagnético (WEI et al., 2012).

Geralmente, $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ possui uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial Pbnm, similar a configuração espacial de LaFeO_3 e LaMnO_3 . Karpinsky; Troyanchuk; Sikolenko, (2007) sintetizaram amostras do composto $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ pelo método da reação do estado sólido, calcinando primeiramente em 1420 K por 6 horas e posteriormente em 1790 K por 2 horas. Padrões de DRX indicaram formação de perovskita com fase única. Os parâmetros de rede e volume da cela unitária identificados foram respectivamente $a = 5,541 \text{ \AA}$; $b = 5,562 \text{ \AA}$; $c = 7,833 \text{ \AA}$ e $v = 241,406 \text{ \AA}^3$.

Este composto em filme fino produzido por deposição a laser pulsado tem uma T_C ferromagnética de 380 K (Ueda et al 2001). O ordenamento ferromagnético possivelmente provém das interações de dupla troca entre $\text{Mn}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ e $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$.

Wei et al (2012) trabalhando com este composto mostraram existência de histerese ferromagnética fraca, sendo que ocorria uma progressiva diminuição do M_s e do momento magnético remanente (M_r) com o aumento da temperatura; entretanto, não ocorria resposta sistemática do H_c com a temperatura.

3 ASPECTOS TEÓRICOS

Neste capítulo é apresentado um breve resumo da estrutura e propriedades dos elementos terras raras e metais de transição, principais elementos, no que se refere às propriedades eletromagnéticas, que compõem nossas amostras. Em seguida são apresentadas as principais teorias que têm relação direta ou indireta com as propriedades eletromagnéticas da matéria.

3.1 TERRAS RARAS

Os elementos terras-raras são elementos químicos com elétrons no subnível eletrônico de valência 4f incompleta. Os elétrons no subnível 4f são blindados pelos subníveis 6s e 5d. Os orbitais 5p e 5s são também mais externos aos do 4f. Deste modo, as propriedades dos elementos terras raras variam muito pouco com o aumento do número atômico. (PUC-RIO, 2016).

Em terras raras os elétrons 4f são localizados, ou seja, ao núcleo, não se prolongando significativamente mais do que cerca de um décimo do espaçamento interatômico. Logo, as interações de trocas diretas são pouco eficazes em terras raras (NIYAMA, 2008).

3.2 METAIS DE TRANSIÇÃO

Os metais de transição são elementos que contêm elétrons no subnível eletrônico de valência d . São em número de dez os elétrons na subcamada d que são distribuídos em cinco orbitais, são eles: $dx^2 - dy^2$, dz^2 , dxy , dxz e dyz . Estes orbitais são dotados de diferentes simetrias e densidades de probabilidade como podemos ver na Figura 3.1.

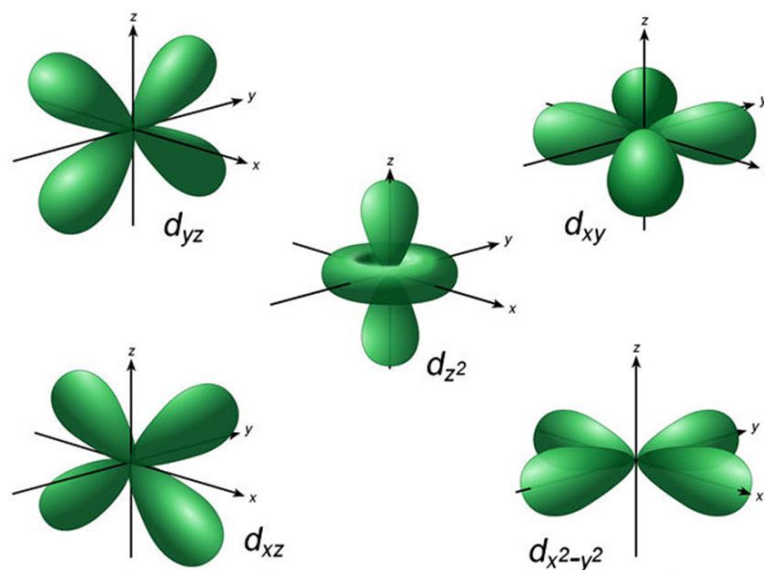


Figura 3.1 - Densidade de probabilidade para os orbitais atômico d .

Fonte: modificado de flickrhivemind.net (2015).

Os orbitais dz^2 e $dx^2 - dy^2$ são duplamente degenerados com energia e_g , interagem fortemente com os ligantes mais próximos. dz^2 contém densidade de carga concentrada ao longo do eixo z ; o orbital $dx^2 - dy^2$ contém densidade de carga distribuída ao longo dos eixos x e y .

Os orbitais dxy , dxz e dyz , são triplamente degenerados com energia relativamente baixa simbolizada por t_{2g} e interagem fracamente com os ligantes mais próximos, a densidade de carga destes orbitais são distribuídas ao longo das bissetrizes do plano xy .

3.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS GERAIS

As propriedades magnéticas dos materiais têm sua origem na estrutura eletrônica dos átomos e são explicadas quanticamente a partir dos átomos com orbitais eletrônicos externos semipreenchidos (BUSCHOW e BOER, 2003).

Entretanto, podemos explicar, em parte, as propriedades magnéticas classicamente. Levando em consideração o movimento do elétron com relação ao núcleo é equivalente a uma corrente elétrica que flui na espira, sendo a espira a órbita percorrida pelo elétron.

O elétron ao percorrer sua órbita gera um momento magnético proporcional ao momento angular eletrônico L , e sua relação é:

$$\vec{\mu}_l = -\frac{|e|\hbar}{2m_e}\vec{L} = \mu_B\vec{L} \quad (3.1)$$

sendo \hbar a constante de Planck reduzida $6,626 \cdot 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{s}$, m é a massa do elétron e μ_B o momento magnético de Bohr dado por $\mu_B = -\frac{|e|\hbar}{2m_e} = 9,270 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$.

O elétron possui o spin o qual não tem equivalente clássico e seu momento magnético associado é descrito por:

$$\vec{\mu}_s = -g_e \frac{|e|\hbar}{2m_e}\vec{S} = -g_e\mu_B\vec{S} \quad (3.2)$$

em que $g_e = 2,002290716$ é o fator espectroscópico para o elétron livre.

O valor é esperado do momento angular orbital L do elétron, e do momento de spin S são:

$$L_i = \sqrt{l_i(l_i + 1)}\hbar; L_{iz} = m_{li}\hbar \quad (3.3)$$

$$S_i = \sqrt{s_i(s_i + 1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar; S_{iz} = m_{si}\hbar \quad (3.4)$$

O momento angular orbital do elétron L e o momento de spin S se acoplam dando origem a um momento angular total J , isto é, $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$ e seu valor esperado é dado por:

$$J_i = \sqrt{j_i(j_i + 1)}\hbar; J_{iz} = m_{ji}\hbar, m_{ji} = -j_i \dots + j_i, \quad (3.5)$$

sendo que j_i toma valores inteiros positivos e sua projeção é o número inteiro m_j . De acordo com o acoplamento definido como Russell–Saunders, J contém degenerescência dada por:

$$(L-S), (L-S + 1), \dots, (L + S) \quad (3.6)$$

Considerando todos os elétrons do átomo (Z), os valores totais dessas grandezas são dados por:

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^Z l_i; \quad \vec{S} = \sum_{i=1}^Z s_i; \quad \vec{J} = \sum_{i=1}^Z j_i = \sum_{i=1}^Z (l_i + s_i) = \vec{L} + \vec{S} \quad (3.7)$$

A combinação dos números quânticos L e S ocorrem afim de minimizar a energia, podendo ser determinada usando as regras de Hund (BLUNDELL, 2001).

O momento magnético total associado a J e g é dado por:

$$\vec{\mu}_j = -g_j \mu_B \vec{J} \quad (3.8)$$

sendo $g_j = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$ o fator de Landé.

O momento efetivo é definido como:

$$\mu_j = -g_j \mu_B \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (3.9)$$

Em átomos com elétrons desemparelhados, o spin total é diferente de zero gerando um momento magnético permanente. O material com momentos magnéticos permanentes ao interagir com um campo magnético se magnetiza, isto é, gera uma magnetização. A magnetização M de um material é definida como:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (3.10)$$

sendo V o volume ocupado pelos momentos magnéticos μ .

A resposta da magnetização quando um campo magnético é aplicado a um material, denomina-se susceptibilidade magnética χ , e a relação entre essas grandezas é:

$$\chi = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H} \quad (3.11)$$

Os materiais magnéticos mais comuns são classificados de acordo com a resposta magnética, isto é, susceptibilidade magnética. Se a $\chi < 0$ o material é denominado diamagnético; se $0 < \chi \ll 1$ paramagnético, se $\chi \gg 1$ ferro ou ferrimagnético.

3.3.1 DIAMAGNETISMO

Todos os materiais na natureza apresentam a propriedade diamagnética. Um campo externo ao interagir com um material diamagnético induz momentos magnéticos que se opõem ao campo magnético aplicado que o causou. O fenômeno é essencialmente quântico e deve ser tratado como tal (BLUNDELL, 2001). A magnetização correspondente é negativa ($M < 0$). Materiais diamagnéticos não possuem momento de dipolo magnético permanente (Buschow e Boer, 2003).

Quando o material apresentar outra resposta magnética positiva, o diamagnetismo em geral é superado, pois, a susceptibilidade magnética (χ) diamagnética costuma ser da ordem de 10^{-6} , exceto em materiais supercondutores que são diamagnéticos perfeitos, neste caso, o χ é aproximadamente -1.

3.3.2 PARAMAGNETISMO

Materiais paramagnéticos possuem momentos de dipolo magnéticos não interagentes orientados não interagentes e ordenados aleatoriamente, sendo a magnetização líquida igual a zero ($M = 0$). (BUSCHOW e BOER, 2003).

Em materiais paramagnéticos a aplicação de um campo magnético externo causa orientação paralela campo externo, ou seja, mesma direção e sentido do campo aplicado, resultando em uma susceptibilidade positiva $M > 0$.

A magnetização de um sistema paramagnético clássico é descrita por:

$$M(T, H) = M_s L(x) \quad (3.12)$$

em que $M_s = M(0) = n\mu$, $M(0)$ é a magnetização em $T = 0$ K, n é o número de momentos por unidade de volume e μ é o momento de dipolo, $L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$ é a função de Langevin e $x = \frac{\mu H}{kT}$.

Para um sistema paramagnético quântico a magnetização é dada por:

$$M = M_s B_j(y), \quad (3.13)$$

em que $M_s = M(0) = n g_j \mu_B J$, $M(0)$ é a magnetização em $T = 0$ K, já a função de Brillouin é dada por $B_j(y) = \frac{2J+1}{J} \coth \frac{2J+1}{J} y - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{y}{2J} \right)$, $y = \frac{g_j \mu_0 \mu_B J H}{kT}$, μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo.

O momento magnético de saturação (M_s) ocorre quando todos os spins desemparelhados no sólido respondem paralelamente ao campo externo, ou seja, nesse nível, os elétrons ocupam o nível mais baixo de energia com componente $m_j = -J$. O valor da M_s varia a depender do material, entretanto, geralmente ocorre em campos externos muito altos e uma temperatura muito baixa (BUSCHOW e BOER, 2003).

No limite de altas temperaturas ou campos magnéticos fracos $y \ll 1$, sob essas condições $B_j(y) = \frac{J+1}{3J} y$, logo, a Equação (3.13) se reduz a $M = \frac{n \mu_0 g_j^2 (J+1) \mu_B^2 H}{3kT}$. A susceptibilidade magnética é então:

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} = \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1) N}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (3.14)$$

A expressão 3.14 é denominada lei de Curie e C é a constante de Curie.

3.4 ORDENS COOPERATIVAS

As manifestações magnéticas podem ser oriundas de efeitos cooperativos de interações entre momentos magnéticos dos íons. Elétrons contidos em um sólido podem interagir entre si por interação de troca (OLIVEIRA, 2008; BUSCHOW e BOER, 2003). O tipo de interação define a forma cooperativa do ordenamento magnético. As ordens magnéticas mais comuns são antiferromagnetismo, ferrimagnetismo e ferromagnetismo.

3.5 INTERAÇÕES MAGNÉTICAS

Uma das interações magnéticas entre elétrons é a interação magnética dipolar cuja energia entre dois dipolos é dada por:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}) \cdot (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right] \quad (3.15)$$

Esta energia de interação é da ordem de 10^{-23} J, que é equivalente a energia térmica ($k_B T$) associada a um kelvin. Logo, esta interação é insuficiente para justificar o ordenamento magnético da maioria dos materiais que é acima de 1 K.

Então, outra forma de interação é responsável pelos fenômenos de ordenamento entre dipolos magnéticos. A teoria mais aceita para justificar o ordenamento entre dipolos magnéticos é a interação de troca.

A interação de troca surge a partir das interações de natureza eletrostática fermiônica. As interações coulombianas entre elétrons resultam em custo energético em função da distância entre eles. Lembrando que os elétrons obedecem ao princípio de exclusão que diz que dois férmions não ocupam o mesmo estado quântico. A interação de troca é de origem eletrostática pode ser descrita pelo hamiltoniano de Heisenberg.

A interação de troca é uma interação de origem eletrostática que resulta da indistinguibilidade dos elétrons. As interações de troca podem ser: direta, indireta em sólidos iônicos (supertroca), indireta em metais (RKKY), dupla troca e anisotrópica ou de Dzyaloshinsky-Moriya. Uma discussão mais ampla pode ser encontrada nesta referência (BLUNDELL, 2011).

3.5.1 INTERAÇÃO DE TROCA DIRETA

A interação de troca direta ocorre quando elétrons vizinhos interagem entre si por meio da sobreposição de suas nuvens eletrônicas, isto ocorre de forma direta sem um íon intermediário. Interação importe em íons próximos quando existe uma interação forte de curto alcance.

Em sistemas de terras raras ou de metais de transição, os momentos magnéticos se acoplam a distâncias relativamente longas, isto é, não existe sobreposição direta de suas funções de onda (BLUNDELL, 2001).

Sobreposições eletrônicas muitas vezes são desinteressantes para prever propriedades magnéticas, isto ocorre em elementos terras raras por exemplo que têm elétrons localizados, ou seja, densidade de probabilidade de aproximadamente um décimo do espaço interatômico.

Em metais com orbitais mais externos como Fe, Ni, Co, a interação de troca direta não parece ser suficientemente forte para mantê-los ordenados, logo, torna-se necessário considerar algumas interações de troca indireta (BLUNDELL, 2001).

3.5.2 INTERAÇÃO DE TROCA INDIRETA

É uma interação entre sistemas magnéticos tão distantes que algum intermediário deve ser envolvido. Nos metais, os intermediários são os elétrons itinerantes ou de condução e a interação é denominada RKKY. E nos isolantes os intermediários são íons ligantes ou átomos não magnéticos e a interação é conhecida como supertroca.

3.5.2.1 Supertroca

Esta interação ocorre entre íons magnéticos vizinhos, mediados por íons de natureza não magnética como os ânions O^{2-} , F^{2-} etc. Em geral, as interações de troca são efetivas em curto alcance, contudo, mesmo nesta configuração há interação de troca suficientemente forte para imprimir ao material um ordenamento antiferromagnético de longo alcance.

Por causa da capacidade de ordenar íons a uma distância relativamente grande, esta interação também é chamada de supertroca (do inglês *superexchange*). Um exemplo desta interação de troca é a interação magnética entre íons férricos com intermediário não magnético oxigênio, como pode ser visto na Figura 3.2.

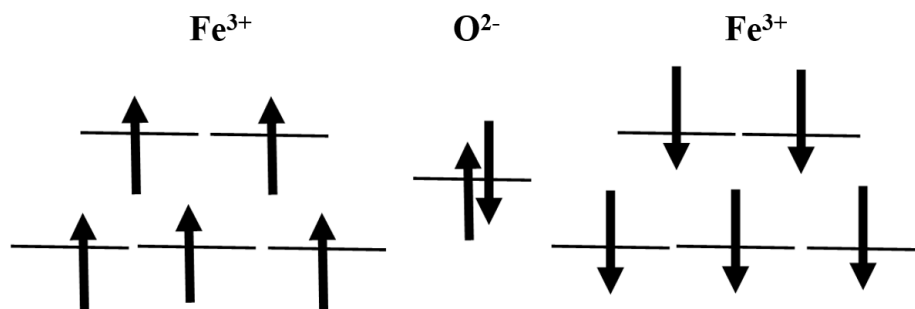


Figura 3.2 - Interação de supertroca entre íons de ferro intermediado por um íon de oxigênio. Fonte: modificado de Blundell, (2001).

O mecanismo envolvendo a interação supertroca advém da vantagem energética obtida quando os spins de íons magnéticos interagem entre si por meio de um íon não magnético favorecendo um ordenamento antiferromagnético. (BLUNDELL 2001). A interação RKKY não será abordada nesta dissertação.

3.5.3 INTERAÇÃO DE DUPLA TROCA

Interação de dupla troca é uma modalidade magnética que ocorre quando há mistura de valência em um sólido, pois, íons de valências diferentes podem trocar elétrons podendo contribuir o ordenamento ferromagnético.

Alguns óxidos metálicos apresentam ordenamento ferromagnético e relativa condutividade dentre os quais podemos citar as manganitas da série $A_x\text{Tr}_{1-x}\text{MnO}_3$ em que A é um íon divalente, geralmente alcalinos terrosos e Tr é um elemento terra rara.

Temos como exemplo o $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$; para $x = 0$, resta o composto LaFeO_3 cujo magnetismo é formado pelas interações dos elétrons do Mn^{3+} por meio do oxigênio, conferindo-lhe um ordenamento antiferromagnético; para $x = 1$, temos o composto SrMnO_3 , cujo magnetismo é formado pelos íons Mn^{4+} em configuração antiferromagnética.

No entanto, dopagens intermediárias varrendo os valores $0 < x < 1$ resulta em coexistência de Mn^{3+} e Mn^{4+} devido ao elétron extra fornecido pela inserção do Sr^{2+} . A presença de valência mista fornece meios de interação de maneira que favoreça o estado ferromagnético. O mecanismo de interação magnética entre íons de valência mista é denominado dupla troca (BLUNDELL, 2001).

Em uma cadeia contendo $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$, é possível existir salto de elétron do orbital e_g , do Mn^{3+} , para o orbital desocupado e_g do Mn^{4+} como pode ser visto na Figura 3.3.

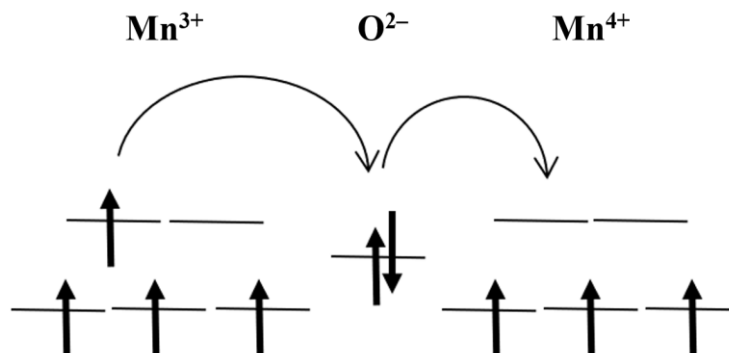


Figura 3.3 - Interação de dupla troca entre íons de manganês intermediado por um íon de oxigênio.

Fonte: modificado de Blundell, (2001).

O salto ocorre sem a troca de spin, ou seja, o salto é favorecido somente se a passagem do elétron do íon Mn^{3+} para Mn^{4+} for ferromagnética. Não é energeticamente favorável existir salto eletrônico se o elétron no novo estado e_g for antiparalelo a orientação dos elétrons no orbital t_{2g} . Desta forma ocorre produção de um estado ferromagnético e aumento da condutividade elétrica (mobilidade eletrônica) devido a troca de valência entre Mn^{3+} e Mn^{4+} (BLUNDELL 2001).

Segundo Wei et al., (2012), interação de dupla troca também pode ocorrer entre os íons Fe^{3+} e Mn^{3+} podendo contribuir com ordenamento ferromagnético. Nesta configuração, os saltos dos elétrons são favorecidos porque resulta em redução da energia cinética, e consequentemente, conferindo ao estado fundamental um carácter ferromagnético.

As interações de dupla troca, têm chamado atenção não somente pela formação do estado ferromagnético, mas também por causa de suas propriedades de transporte eletrônico, pois são dependentes da configuração dos spins gerando assim efeitos como magnetorresistência. A magnetorresistência é a propriedade que alguns materiais têm de variar a resistividade com a aplicação de campo magnético.

Esta propriedade, juntamente com as descobertas, concernentes a interação de dupla troca possibilitou a criação de uma nova área tecnológica a qual foi denominada de *spintrônica*. A *spintrônica* é a área de pesquisa cujo objetivo é desenvolver dispositivos eletrônicos que manipulem, filtrem as correntes em função dos estados eletrônicos. Os estudos de física básica

em *spintrônica* levou a descoberta de propriedades intrigantes como magnetorresistência colossal e a formação de válvulas de spin a partir de filmes magnéticos.

3.5.4 ORDEM FERROMAGNÉTICA

Metais como Fe, Co, Ni e Gd contêm magnetização na ausência de campo externo, ou seja, possuem magnetização espontânea. Materiais com estas características são chamados ferromagnéticos. A magnetização desaparece em uma dada temperatura chamada de temperatura de Curie (BUSCHOW e BOER, 2003).

Os momentos magnéticos se alinham paralelamente entre si resultando em ordenamento espontâneo mesmo em ausência de campo aplicado. Podemos ilustrar o ordenamento ferromagnético a partir da Figura 3.4.

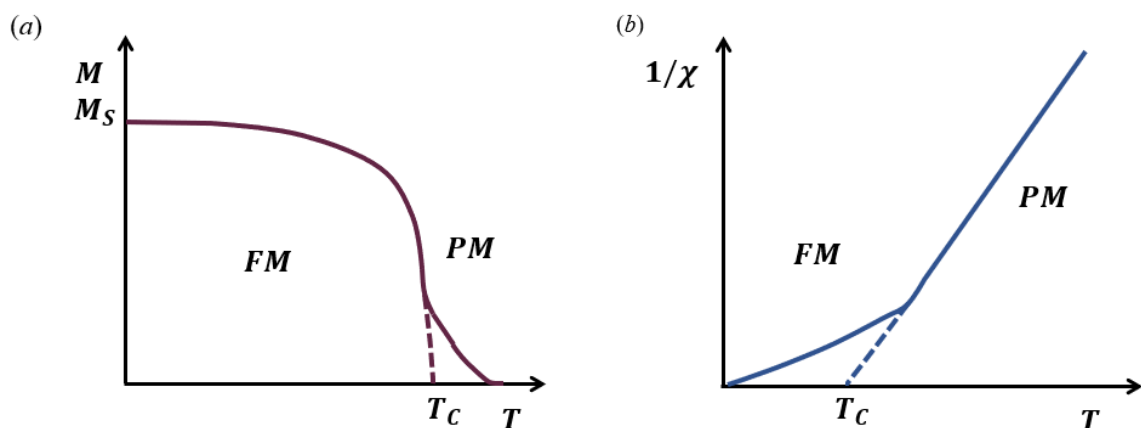


Figura 3.4 - Curvas ilustrando (a) o momento magnético e (b) o inverso da susceptibilidade em função da temperatura para um arbitrário campo magnético aplicado constante em um material ferromagnético.

Fonte: Autoria própria.

Pierre-Ernest Weiss em 1907 propôs uma explicação para este fato, cada momento atômico individual é orientado sob a influência de todos os outros momentos magnéticos que agem através de um campo magnético efetivo chamado de campo molecular, H_m .

Na presença de um campo magnético externo H , cada íon sente o campo total $\vec{H} + \vec{H}_m$, assim a magnetização induzida M acima de T_c é dada pela Equação 3.16.

$$M = \frac{C}{T}H = \frac{C}{T}(H + H_m) = \frac{C}{T}(H + \lambda M) \quad (3.16)$$

em que C é a constante de Curie, λ é a constante de campo molecular. Introduzindo a susceptibilidade na região paramagnética $\chi = M/H$, podemos escrever a Equação 3.16. na Equação 3.17.

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \lambda C} = \frac{C}{T - \Theta} \quad (3.17)$$

sendo C a constante de Curie, T é a temperatura e Θ a temperatura de Curie-Weiss. Θ é positiva e próxima, em ordem de grandeza, a T_C . A Equação 3.17 apresenta uma expressão fenomenológica denominada lei de Curie-Weiss, contudo, é útil, visto que conhecido comportamento do material na região paramagnética pode-se estimar o momento efetivo da espécie magnética em estudo.

Pode-se obter C a partir da inclinação da reta e Θ da intersecção do χ^{-1} versus T ($\chi^{-1} \times T$) na região paramagnética. O comportamento da M versus T ($M \times T$) e do inverso da susceptibilidade em função da temperatura é ilustrado na Figura 3.4.

3.5.5 ORDEM ANTIFERROMAGNÉTICA

A ordem antiferromagnética caracteriza-se quando os momentos magnéticos interagem entre si de forma antiparalela. Este fenômeno ocorre abaixo de uma dada temperatura chamada temperatura crítica de Néel (T_N). Acima da T_N o material entra em desordem de spins, ou seja, fase paramagnética. Graficamente podemos observar o ordenamento antiferromagnético na Figura 3.5.

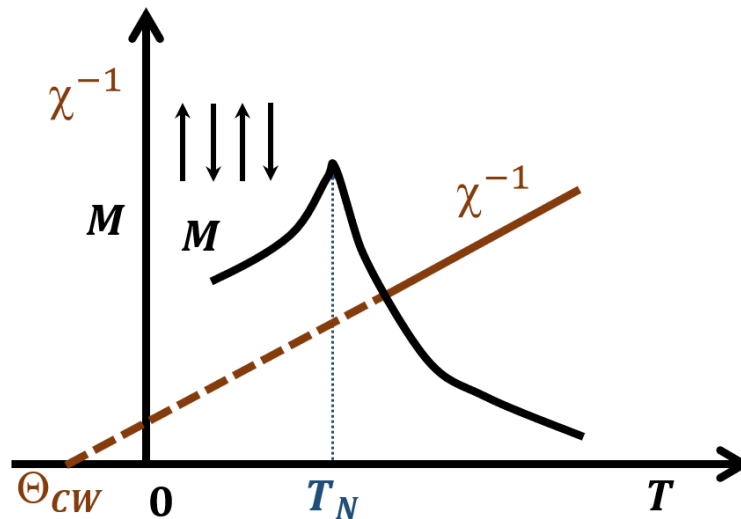


Figura 3.5 - Curvas do momento magnético e inverso da susceptibilidade magnética versus temperatura para um arbitrário campo magnético aplicado constante em um material antiferromagnético.

Fonte: modificado de Buschow, (2004).

3.5.6 ORDEM FERRIMAGNÉTICA

Os momentos magnéticos de dois ou mais íons de espécies diferentes se ordenam antiparalelamente originando uma magnetização não nula. Este fenômeno ocorre abaixo de uma dada temperatura chamada temperatura crítica de Néel (T_N), acima da T_N o material entra em desordem de spins, ou seja, na fase paramagnética. Graficamente está apresentado o ordenamento ferrimagnético na Figura 3.6.

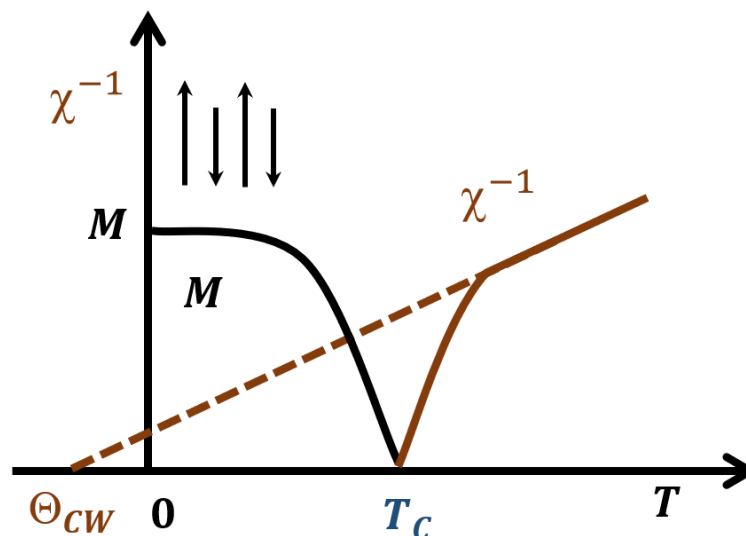


Figura 3.6 - Curvas do momento magnético e inverso da susceptibilidade versus temperatura para um arbitrário campo magnético aplicado constante em um material ferrimagnético.

Fonte: modificado de Buschow (2004).

3.6 CAMPO CRISTALINO

As propriedades magnéticas são correlacionadas com os possíveis estados que os elétrons na camada de valência. Os estados podem apresentar mudanças, dependendo das interações presentes no sistema. Entre as interações que podem ser significativas podemos citar o campo elétrico cristalino.

O campo cristalino é um campo de origem elétrica gerado pelas cargas dos íons dispostos na rede cristalina. A disposição dos íons na rede cristalina gera um campo que permeia o ambiente, interagindo com os íons magnéticos. Assim, o íon magnético tem seus estados eletrônicos afetados pelo campo produzido em seu ambiente cristalográfico.

A análise de campo cristalino pode ser feita a partir do modelo de carga pontual que considera íons magnéticos afetados somente pelos primeiros vizinhos. Desta forma, os íons são considerados cargas pontuais com valor igual à sua valência formal. Apesar do modelo de carga pontual ser simplista, ele é suficiente para determinar os termos que compõem o hamiltoniano de campo cristalino e por simetria pode-se determinar os desdobramentos dos níveis eletrônicos de energia.

O sítio *B* contendo um átomo metal de transição no cristal perovskita possui como vizinhos seis sítios com oxigênio formando o octaedro BO_6 . Esta distribuição geométrica de

carga dá origem ao potencial de campo cristalino que por sua vez desmembra o orbital d em um nível triplamente e outro duplamente degenerado (SILVA, 2009).

Portanto, os elétrons do orbital d de um metal de transição localizado no centro de um octaedro contendo ânions, sofrem reorganização em que são formados um tripleto t_{1g} e um dubleto e_g populado por dois elétrons. Sendo que o símbolo e , se refere ao nível mais energético que é duplamente degenerado e t é o nível menos energético que é triplamente degenerado; g vem do idioma alemão que significa “par”.

3.6.1 EFEITO JAHN-TELLER EM PEROVSKITAS

Segundo o teorema enunciado por Jahn e Teller: “Qualquer molécula não linear num estado orbital degenerado, sofrerá uma distorção que diminuirá a energia da molécula e removerá a degenerescência do estado”.

Exemplo do apresenta-se em um octaedro constituído por seis átomos de oxigênio e no centro deste efeito Jahn-Teller, um átomo de Mn^{3+} . Neste caso, em alto spin, os orbitais d comportam quatro elétrons sendo três no orbital t_{2g} e um elétron no orbital degenerado e_g que ocupa o estado dz^2 .

Como os orbitais degenerados dz^2 e $dx^2 - dy^2$ não estão igualmente preenchidos, a degenerescência é quebrada (MORAIS et al., 2012). Desta forma, o orbital dz^2 é alongado promovendo distorção no octaedro, de maneira que o tripleto t_{2g} desdobra-se em um dubleto mais um singleto e o orbital e_g perde a degenerescência separando-se em dois singletos, como pode ser visto na Figura 3.7.

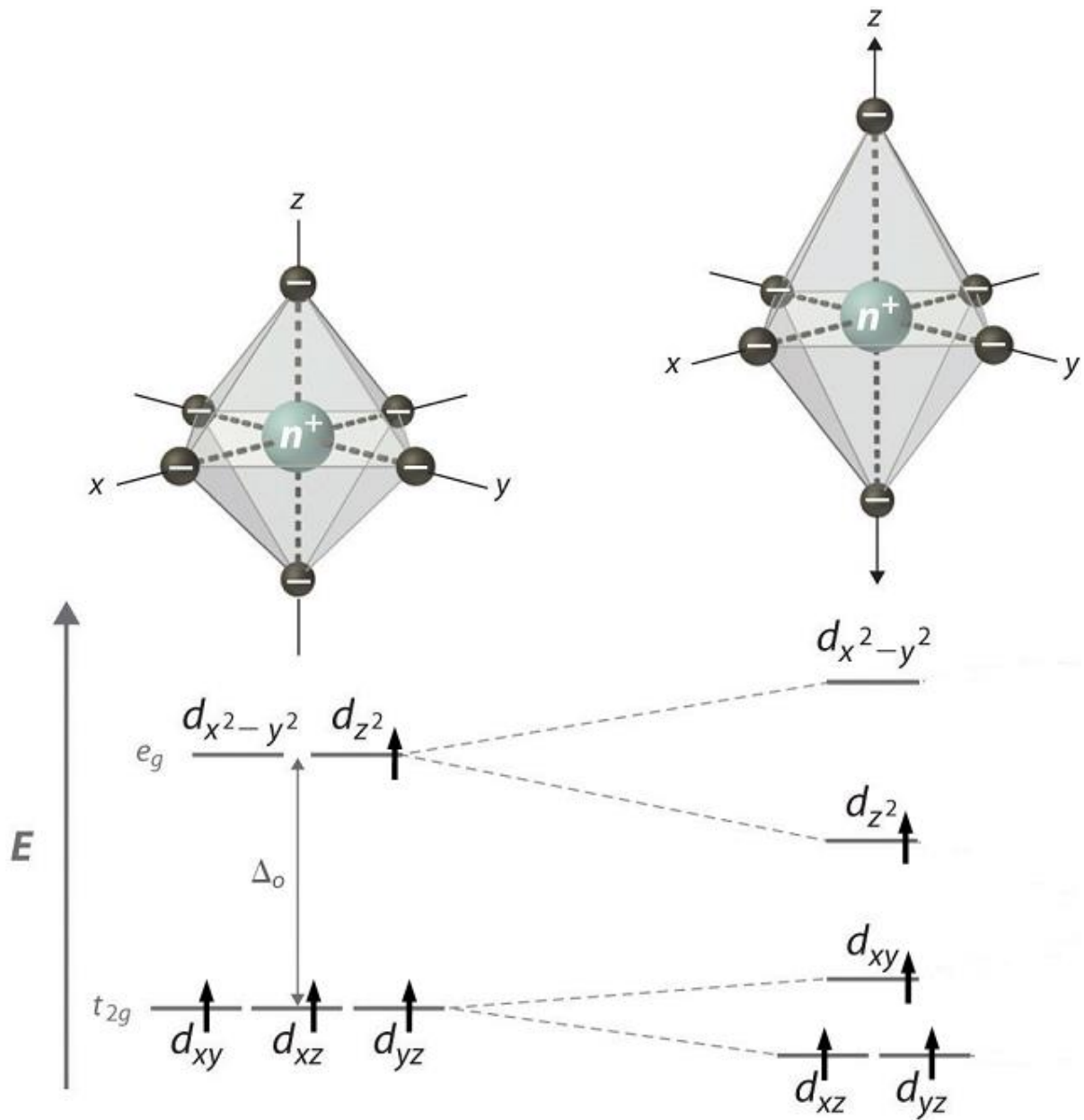


Figura 3.7 - Efeito Jahn-Teller em perovskita contendo íons de manganês (Mn^{3+}) nos centros formados por estruturas octaédricas.

Fonte: modificado de dlt.ncssm.edu, (2015).

4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E METODOLÓGICAS

Neste capítulo são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas na caracterização dos óxidos sintetizados neste trabalho, assim como a metodologia experimental, na qual é apresentado um breve resumo esquemático da confecção das amostras.

4.1 ESPECTROSCOPIA POR FLUORESCENCIA DE RAIOS X

A partir da análise composicional por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é possível identificar a composição elementar de uma amostra (BATISTA, 2012). O princípio da FRX é baseado no fato de que os elementos químicos emitem radiações características quando submetidos a uma excitação adequada. A radiação emitida pela amostra fornece características de comprimento de onda dos elementos presentes na amostra (TERRA, 2009).

A emissão de espectros de linha característica pode ser induzida pelo impacto de partículas aceleradas, tais como elétrons, prótons, partículas alfa e íons. Geralmente a excitação direta do elétron é utilizada em técnicas de microsonda eletrônica, enquanto as fontes de radioisótopos e geradores de prótons são comumente associadas à dispersão de energia do elétron (BATISTA, 2012).

Um elétron de uma camada interna atômica ao receber uma descarga de raios X pode ser excitado ganhando energia e saltando para um nível eletrônico superior. Em seguida, o espaço eletrônico vazio é preenchido por um elétron de camada mais externa. Neste último processo há liberação de energia (fluorescência) sob forma de um fóton de raios X. A variação da distância eletrônica em que o elétron transitou está relacionada a energia dissipada.

De acordo com o nível de deslocamento dos elétrons, as emissões de raios X recebem uma nomenclatura específica. A camada a ser preenchida pelo elétron é a que determina a nomenclatura da emissão. Sendo assim, quando o elétron se desloca de uma camada externa para uma camada mais interna, camada interna K por exemplo, a emissão

fluorescente é denominada de K, que pode receber variações de nomenclatura de acordo com a variação da distância entre as camadas, logo, K_{α} é a energia dissipada relacionada ao deslocamento mais próximo da camada K, aumentando as distâncias, tem-se K_{β} , K_{γ} , K_{δ} e assim sucessivamente.

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) ou em inglês *Scanning Electron Microscope (SEM)* é um aparato experimental que utiliza feixes de elétrons para amplificar a imagem de uma amostra.

A análise do material é baseada nos dados do sinal fornecido por elétrons emitidos pela amostra. Para isso o microscópio eletrônico utiliza um detector, frequentemente encontrado neste tipo de aparelho, do tipo EverhartThornley que faz a coleta simultânea dos elétrons secundários (transcodificação da energia emitida) (SMITH, 1998).

O SEM permite fazer caracterizações e observações de materiais, sejam eles heterogêneos, orgânicos ou inorgânicos, numa escala micrométrica ou nanométrica. O procedimento experimental para tomada de imagens SEM de amostras isolantes consiste em fazer uma fina camada metálica de ouro, platina ou grafite sobre a superfície da amostra de maneira a favorecer a emissão de elétrons secundários.

O SEM é formado por um canhão de elétrons que produz um feixe sob vácuo com pressões menores que 10^{-1} mbar. A energia de um elétron do feixe de incidência pode ser da faixa de 100 eV a 30 eV. Neste sistema, o controle do feixe, no processo de varredura é controlado por bobinas defletoras magnéticas. Estas bobinas controlam a posição de incidência, foco e velocidade de varredura do feixe.

A determinação semi-quantitativa da composição estequiométrica das amostras é feita pelo espectrômetro de dispersão de energia de raios X (EDX) acoplado ao SEM. A técnica consiste em analisar os raios X emitido pela amostra ao ser submetida a um feixe de elétrons acelerados de forma a caracterizar a composição elementar do volume de amostra analisada.

4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Difratometria de raios X constitui uma técnica que se utiliza de difração de raios X (RDX) para caracterização estrutural de materiais sólidos. Ao emitir raios X sobre um sólido, se o comprimento de onda dos raios incidentes for da mesma ordem das distâncias interatômicas do material e ocorrendo interferência construtiva poderemos determinar a estrutura cristalográfica do material a partir das relações de Bragg.

Segundo Bragg, os raios X têm comprimentos de ondas da mesma ordem da separação interatômica em cristais, a interação no arranjo cristalino pode ser construtiva ou destrutiva, difratando o feixe incidente em determinadas direções, como ilustra a Figura 4.1.

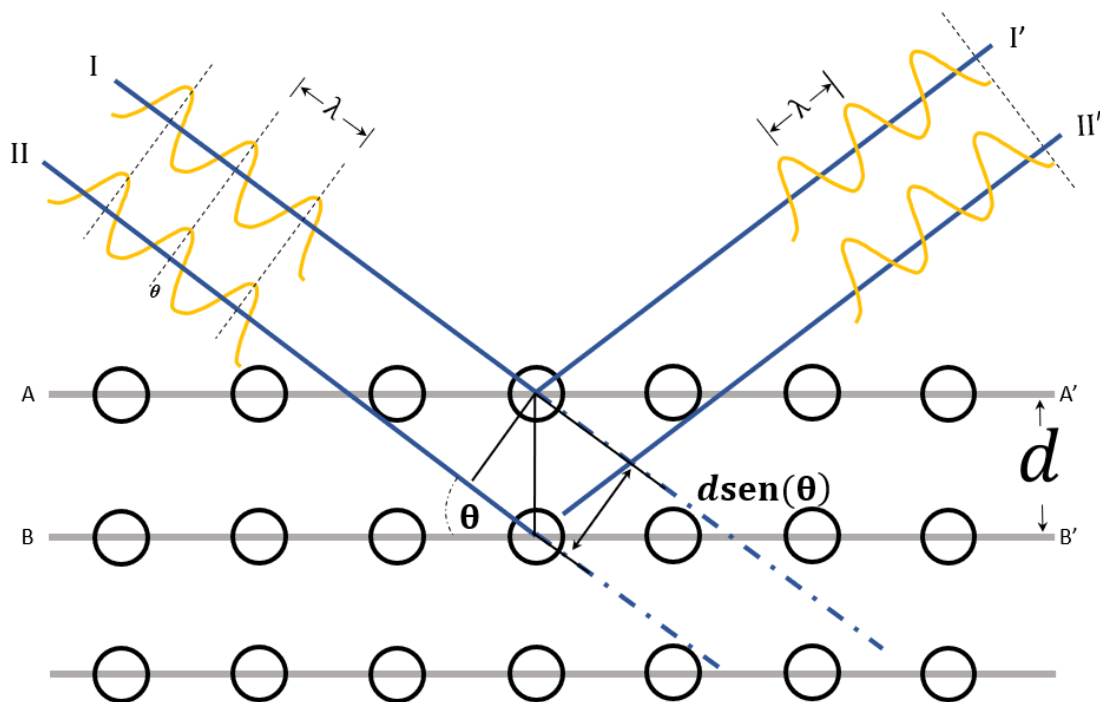


Figura 4.1 - Lei de Bragg para o espalhamento de ondas em material cristalino ilustrada em duas dimensões.

Fonte: Autoria própria.

A interferência construtiva obedece a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (4.1)$$

em que n é um número inteiro, o λ é o comprimento de onda do feixe incidente d é a distância interplanar da rede cristalina e θ o ângulo de difração.

Por ser uma técnica capaz de mensurar grandezas físicas mencionadas, a DRX constitui uma interessante e importante técnica para caracterização de sólidos.

A quantidade de picos exibidos pela medida obtida pelo difratômetro está relacionada com a simetria da estrutura cristalográfica, as posições dos picos são correlacionadas com as dimensões das celas unitárias contidas do sólido. Assim, é possível ajustar as posições dos picos para uma dada simetria, aos dados experimentais, variando a dimensão da rede.

O melhor ajuste resulta em uma estimativa das dimensões da cela unitária. Um método mais acurado consiste em analisar não somente a posição máxima do pico de difração, mas também sua intensidade integrada. Um método muito utilizado na análise cristalográfica é o método de Rietveld.

4.3.1 MÉTODO DE RIETVELD

O método de refinamento Rietveld consiste em um ajuste não linear de funções sobre os dados experimentais a fim de extrair parâmetros, os quais são relacionados aos perfis dos picos que são reflexos das simetrias das celas unitárias contidas nos cristalitos assim como, tamanho dos grãos, fatores térmicos entre outros (SANTANA, 2015).

O refinamento se faz acompanhando-se a evolução da soma dos mínimos quadrados. Esta soma ocorre por meio da variância entre as intensidades de DRX experimentais e as calculadas expressa pela Equação 4.2 (PAIVA-SANTOS, 2009).

$$S_y = \sum_i^N w_i (y_{obs} - y_{cal})^2, \quad (4.2)$$

sendo w_i é função peso dada por $1/(y_{obs} - y_{cal})^2$ no i -ésimo passo, y_{obs} é a intensidade observada no i -ésimo passo e y_{cal} é a intensidade calculada no i -ésimo passo.

A intensidade calculada dos picos de difração é dada por pela Equação 4.3.

$$y_{cal} = S_R \sum_P S_P A_b \sum_K [F(hkl)]^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) A_S L_K P_K + y_{bi}, \quad (4.3)$$

sendo S_R a função ajuste dos efeitos da rugosidade; S_P o fator de escala para a fase P da intensidade observada (y_{obs}) esta, por sua vez, relaciona-se com a calculada ($y_{cal} = S_P \cdot y_{obs}$); A_b constitui o fator de absorção; $F(hkl)$ é o fator de estrutura sendo hkl os índices de Miller; $\emptyset(2\theta_i - 2\theta_K)$ é a função perfil. Em geral, a função perfil define analiticamente picos de DRX por meio de uma função Gaussiana, Lorentziana, Pseudo-Voight, entre outros; θ_i é o ângulo do i -ésimo ponto do padrão experimental e θ_K é o ângulo de Bragg calculado; A_S é uma função de assimetria de perfil; L_K contém os fatores de Lorentz de polarização e de multiplicidade; P_K é uma função de orientação preferencial; y_{bi} é a contribuição da radiação de fundo (PAIVA-SANTOS, 2009).

4.3.1.1 Critério de Refinamento

Existe uma incerteza padrão relacionada a y_{obs} , sendo representada por $\sigma(y_{obs})$ de maneira que a intensidade calculada é encontrada por $y_{cal} = y_{obs} \pm \sigma(y_{obs})$ (PAIVA-SANTOS, 2009).

O primeiro índice, ou fator de qualidade R_{wp} é dado pela Equação 4.4.

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i w_i (y_{obs} - y_{cal})^2}{\sum_i [w_i \sigma(y_{obs})]^2}, \quad (4.4)$$

em que $w_i = 1/\sigma^2(y_{obs})$. Idealmente é esperado que $(y_{obs} - y_{cal})^2$ seja igual a $\sigma^2(y_{obs})$, desta forma $\frac{(y_{obs} - y_{cal})^2}{\sigma^2(y_{obs})} \approx 1$, conseqüentemente $R_{wp}^2 = R_{esp}^2 \approx \frac{N}{\sum_i w_i \sigma^2(y_{obs})}$, sendo N o número de pontos coletados.

Podemos relacionar o fator de qualidade R_{wp} com o valor esperado do mesmo a partir da Equação 4.5.

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{esp}} \quad (4.5)$$

S constitui o fator de qualidade do refinamento, sendo também nominado como *Good of Fitness* (GF) (LEITE, 2012). Considerar-se um bom ajuste quando o GF estiver contido na faixa entre 1 e 2.

4.4 MAGNETOMETRIA

A magnetização em sólidos é mensurada utilizando um equipamento que mede as propriedades magnéticas em uma amostra, o dispositivo que utilizado nesta técnica é o magnetômetro. Em geral, os magnetômetros apresentam alguns componentes fundamentais:

- Um sensor magnético capaz de converter magnetização em corrente elétrica;
- Uma fonte de campo magnético estático ou dinâmico;
- Controles eletromecânicos para movimentar a amostra no interior do magnetômetro;
- E um estágio de temperatura.

Alguns magnetômetros apresentam sensor magnético *fluxgate*. O sensor é formado por dois indutores em torno de um núcleo ferromagnético mole. Em um dos indutores é aplicado uma corrente elétrica alternada, mudando a direção de saturação a cada ciclo.

A corrente induz uma tensão na segunda bobina. Quando um material magnético é colocado próximo ao núcleo sensor, ocorre uma diferença na tensão induzida no segundo indutor proporcional à magnetização do material.

Outro magnetômetro é o de amostra vibrante em inglês, *vibrating sample magnetometer* (*VSM*), um tipo de magnetômetro que detecta a magnetização através de uma haste vibratória no interior de bobinas *pick-up*. A tensão induzida nas bobinas é proporcional à magnetização da amostra. O tipo de medida por *VSM* é usado em amostras de sinal magnético baixo (DOMINGOS, 2014).

Contudo, o sistema mais comum de medida de magnetização por meio do dispositivo de interferência quântica de supercondução, do inglês: *superconducting quantum interference device* (*SQUID*). O dispositivo é um sensor de campo magnético formado por um pequeno anel supercondutor contendo uma junção de Josephson.

Esta junção consiste de dois semicírculos em um anel separado por uma pequena barreira isolante. A junção de Josephson apresenta fluxo de corrente mesmo na ausência de campo magnético. Em um detector *SQUID*, na ausência de campo magnético, o fluxo de corrente é separado igualmente por dois caminhos ao longo do anel.

Contudo, a presença de um campo magnético produz um desbalanceamento entre as correntes, produzindo uma diferença de potencial resultante proporcional ao campo aplicado. O sensor apresenta alta sensibilidade podendo obter medidas com resolução na ordem 10^{-8} emu. A Figura 4.2 ilustra o detector *SQUID*.

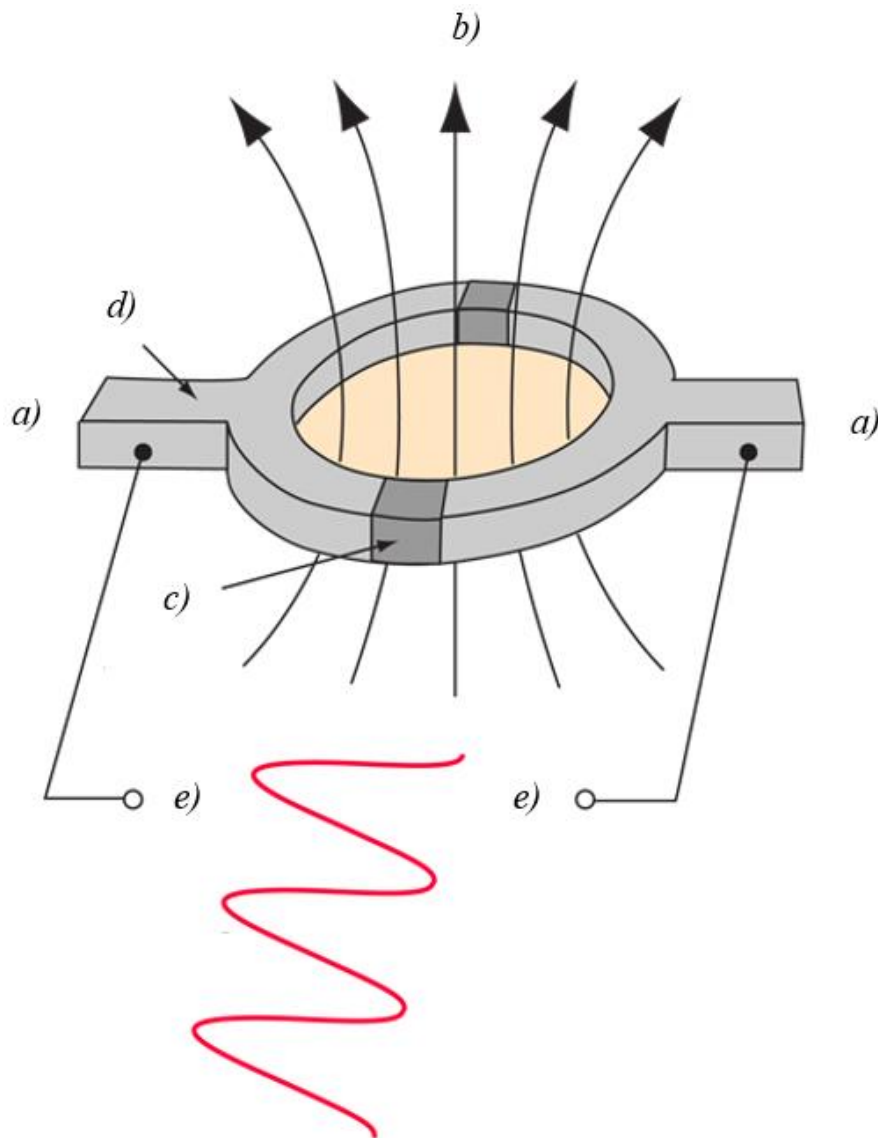


Figura 4.2 - Detector *SQUID*: *a*) corrente elétrica; *b*) campo magnético; *c*) junção de Josephson; *d*) supercondutor; *e*) saída de tensão variante.

Fonte: modificado de hyperphysics.phy-astr.gsu.edu (2000).

4.5 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A síntese de monocristal, apesar de interessante, é relativamente cara e complexa. Isto se deve ao fato de um aparato especial ser necessário para possibilitar o crescimento do mesmo. Em decorrência destes entraves, uma alternativa ao se optar é sintetizar amostras policristalinas que possam reproduzir alguns aspectos mais gerais do comportamento das amostras em análise (SANTANA, 2015).

Em alguns casos, a reação do estado sólido é dependente da difusão de óxidos de partida com necessidade de altas temperaturas por longo tempo, intermediadas com moagens e prensagens o que torna a síntese demorada. Diante destas desvantagens, outras propostas para síntese estão em análise.

Vários métodos são propostos para síntese de óxidos, os mais utilizados são: coprecipitação, hidrotérmico, Pechini, sol-gel e uma variação do método do estado sólido chamado de método de combustão. Este último método foi o utilizado para a síntese das amostras deste trabalho.

4.5.1 REAÇÃO DE COMBUSTÃO

A síntese pelo método da reação de combustão consiste em misturar nitratos precursores com um combustível orgânico e submetê-los a uma temperatura suficiente para que uma reação de combustão autossustentável inicie.

O passo inicial na síntese de policristais pelo método de reação de combustão é a escolha dos reagentes adequados, os sais dos metais desejados na estrutura e o combustível. Esta escolha é determinada pelas características do material a ser obtido, como também, seu custo e sua disponibilidade.

Os sais de nitrato de metais são comumente utilizados na literatura por sua alta solubilidade em meios aquosos. Outras classes de reagentes podem ser eventualmente utilizadas em substituição dos nitratos, tais como cloretos e sulfatos. Os óxidos também podem ser usados, desde que possam ser diluídos em solução ácida.

Escolhidos os precursores solúveis que contêm o íon desejado para a formação do composto, é de extrema importância fazer o correto cálculo de balanceamento estequiométrico. Este consiste na razão entre a valência total do sal (nitrato, cloreto etc.) pela valência total do combustível a ser utilizado.

O método de reação de combustão vem sendo empregado com êxito na produção de óxidos. Tal método consiste em iniciar uma reação de oxirredução de sais metálicos precursores e combustível resultando em um pó óxido fino (PATIL, ARUNA e MIMANI, 2002).

Podemos citar como vantagens do método de combustão os aspectos:

- ✓ A reação de combustão não requer uma grande estrutura laboratorial, necessitando somente de uma fonte de calor com energia suficiente para iniciar a reação;
- ✓ Combustíveis tais como: citrato, ureia e glicina podem ser extraídos de subprodutos industriais, tornando-os baratos;
- ✓ O pó resultante apresenta boa homogeneidade reduzindo a necessidade de longos tratamentos térmicos e temperaturas elevadas, na maioria dos casos;
- ✓ A redução da temperatura de tratamento trás o benefício da redução do tamanho da partícula como também evita a volatilização de íons mais sensíveis à temperatura;
- ✓ Possibilita a formação de compostos dopados com fase única;
- ✓ A quantidade dos reagentes é melhor controlada e sua formação em solução previne surgimento de fase espúria;
- ✓ Permite melhorar a qualidade da dopagem e a produção de compostos isoestruturais.

Diferentes formas de grãos produzidas por meio deste método levam ao surgimento de novos fenômenos magnéticos, elétricos, entre outros. Além disso, a reação por combustão tem sido empregada com sucesso em síntese de compostos com elementos voláteis como o Bi no composto BiFeO_3 (SANTANA, 2015),

Podemos citar como desvantagens do método de combustão os aspectos:

- ✓ A grande desvantagem da reação de combustão é a incapacidade de controle fino do tamanho das partículas;
- ✓ Vários fatores podem interferir no controle, como o pH, temperatura de ignição e combustível utilizado;
- ✓ Alguns sais reagem violentamente mais que outros para o mesmo combustível, nitratos de níquel, por exemplo, são mais reativos à glicina que outros combustíveis.

A reação explosiva é inconveniente pois há grandes perdas dos óxidos. Outro inconveniente de reação utilizando intensamente nitrato como combustível é a possibilidade de eliminação de íons voláteis, devido à alta temperatura da chama, mudando a estequiometria desejada e levando a formação de fase espúria.

Todos os fatores citados interferem na forma do grão, como também na sua distribuição (SANTANA, 2015). Podemos descrever esquematicamente o processo executado pelo método de combustão da seguinte forma:

- ✓ Processamento dos precursores: podem ser usados nitratos de partida ou diluição de óxidos em ácido nítrico (HNO_3) para produção de nitrato correspondente. Na falta de nitratos, os cloretos podem fazer a substituição parcial;
- ✓ Adição de combustíveis: podem ser usados compostos orgânicos (glicose, glicina ...). A quantidade do combustível deve obedecer a equação da química dos propelentes dada por $M_{Com} = \sum_i \frac{N_i V_i}{V_t}$, em que M_{Com} é o número de moles de combustível, N_i e V_i são respectivamente números de moles e valência total de cada nitrato de partida; V_t é a valência total do combustível. Contudo, é possível quantificar o combustível fora da estequiometria, de acordo com o sistema de síntese utilizado;
- ✓ Evaporação: esta etapa consiste em eliminar a maior parte da água, de maneira que forme um gel;
- ✓ Reação de combustão: a evaporação leva a formação de um gel que ao ser colocado sob uma chapa quente sob temperatura em torno de 300°C elimina o restante da água e inicia a autocombustão. Nesta etapa, é fornecida energia suficiente para que a reação de combustão se inicie em algum ponto do gel e se propague ao longo do volume, resultando em uma grande quantidade de gases e um pó esponjoso;
- ✓ As amostras em forma de pó já bastante homogêneas são levadas ao forno em temperatura conveniente ou esperada para a formação de fase única.

4.6 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O processo de síntese ocorreu Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM) do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe.

Policristais dos óxidos complexos foram preparados pelo método de combustão. Para o preparo dos compostos $\text{La}_{0.9}\text{Tr}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{Tr} = \text{Nd}, \text{Eu}$) foram utilizados os reagentes: óxido de lantânio (La_2O_3); óxido de neodímio (Nd_2O_3); óxidos de európio $\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_3$, ácido nítrico (HNO_3); nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$); cloreto de manganês ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); e anidrido citrato ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) como combustível.

Foram feitos os cálculos estequiométricos, em seguida, tomamos as massas de cada reagente e combustível em balança de precisão de 10^{-5} g. Logo após, em béqueres separados

foram tomados os óxidos de lantânio e de neodímio juntamente com de água destilada e colocados para misturar em chapa quente em temperatura de 80°C agitando com agitador magnético para melhor homogeneização.

Em seguida foi acrescentado 1 mL de ácido nítrico em cada solução contendo o óxido que reage formando sal nitrato de lantânio $\text{La}_2(\text{NO}_3)_3$ e nitrato de neodímio $\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_3$. O ponto de formação de $\text{La}_2(\text{NO}_3)_3$ é dado visualmente quando a coloração deixa de ser esbranquiçada para transparente; já a formação de $\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_3$ ocorre quando o verde denso passa a verde translúcido.

Com auxílio de dissolução progressiva dos sais em água destilada para evitar perda dos reagentes, foi tomado o conteúdo dos béqueres contendo os sais individualmente e também o béquer contendo o citrato e convergidos em um béquer apenas.

Reunimos então os sais de nitrato de ferro, cloreto de manganês, nitrato de neodímio, nitrato de lantânio e o combustível citrato; e em separado, juntamos nitrato de ferro, cloreto de manganês, nitrato európio, nitrato de lantânio e o combustível anidrido citrato.

Após esta etapa, foi colocado cada béquer contendo todos os reagentes estequiometricamente medidos, juntamente com o agitador magnético, em chapa quente com temperatura de 120°C para evaporação da água em excesso até a formação de um líquido viscoso, similar a dispersão coloidal de um gel.

Em seguida foi aumentada a temperatura em 320°C até a combustão, sendo que minutos antes da combustão foi retirado do béquer o agitador magnético a fim de evitar desperdícios na preparação do pó precursor perovskita.

Os compostos resultantes foram ligeiramente moídos utilizando almofariz e ágata restando pó fino. Finalmente, o pó foi calcinado em temperatura de 1.300°C durante 18 horas, a taxa de aumento da temperatura foi de 10 graus Celsius por minuto e resfriados espontaneamente até a temperatura ambiente.

A calcinação dos óxidos ocorreu nas dependências da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, no Centro de Síntese de Materiais Avançados e Ambientais (CSMA). Sendo o equipamento, um forno horizontal de atmosfera ambiente para tratamento térmico com capacidade de até 1.300°C.

Obtemos como produto final pós de perovskitas complexas $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ com quantidade de massa de 1,0 g para cada composto. Após formados

os pós, eles foram devidamente catalogados e rotulados (com tarjas com nomes: jms 01 e jms 03 respectivamente).

Neste trabalho foram produzidas perovskitas $\text{La}_{0.9}\text{Tr}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (Tr = Nd, Eu). O processo de síntese descrito pode ser esquematizado pelo fluxograma esquemático na Figura 4.3:

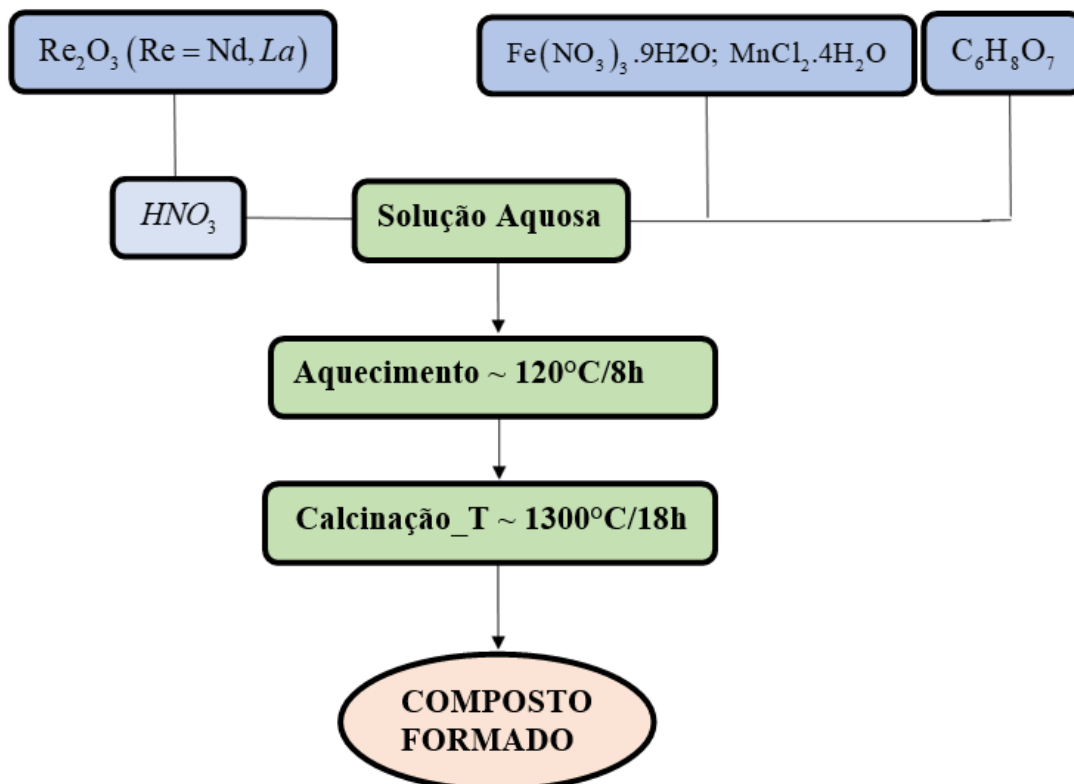


Figura 4.3 - Fluxograma da síntese das perovskitas $\text{La}_{0.9}\text{Tr}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (Tr = Nd, Eu).
Fonte: Autoria própria.

Neste trabalho, as amostras foram caracterizadas quanto a sua composição utilizando o equipamento S4 Pioneer X-ray Spectrometer localizado no Laboratório de Fluorescência de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe. Este equipamento utiliza um contador proporcional selado permitindo até mesmo os elementos muito leves como por exemplo o berílio (BRUKER, 2004).

As imagens dos grãos das amostras foram obtidas utilizando o equipamento de microscopia eletrônica de varredura MEV-JEOL SEM 6510LV localizado no Centro de Multiusuário de Nanotecnologia (CMNANO), na Universidade Federal de Sergipe.

As amostras foram caracterizadas estruturalmente por DRX utilizando o difratômetro Bruker D8 Advance pertencente ao Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de

Física da Universidade Federal de Sergipe. Este equipamento utiliza tubos de raios X com radiação de Cu K_{α} com $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, funcionamento em temperatura ambiente, em intervalo de 2θ , faixa angular entre 10 e 80 graus, em passos de 0,02 graus e em tempos de exposição de 0,5 s.

Para verificar pureza de fase, o grupo espacial e outras características estruturais foram utilizados o UnitCell, programa comercial da Phillips, X'Pert HighScore Plus, associado com um banco de dados Powder Diffraction File - 2 (PDF-2) do International Centre for Diffraction Data (ICDD) no qual executamos o refinamento Rietveld.

As medidas do momento magnético em função da temperatura e do campo magnético foram obtidas através do equipamento Magnetic Property Measurement System modelo MPMS7 EverCool da Quantum Design. Este equipamento tem magneto de 7 tesla e criostato refrigerado por He_4 , com temperatura de operação padrão na faixa entre 2 K e 300 K. O equipamento encontra-se no Laboratório de Caracterização Magnéticas (LCM) do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo está descrito a caracterização estrutural e magnética das perovskitas complexas $\text{La}_{0.9}\text{Tr}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (Tr = Nd, Eu).

Para atingir este objetivo, fizemos a caracterização de composição, estrutural e magnética, cujas técnicas foram apresentadas no capítulo 4. Os resultados destas medidas estão expostos no prosseguimento deste capítulo

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$

Neste subcapítulo apresentaremos a caracterização estrutural assim como as propriedades eletromagnéticas do composto $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, obtidas a partir das técnicas experimentais utilizadas.

5.1.1 ANÁLISE COMPOSICIONAL

Utilizando-se de resultados das medidas da espectrometria de FRX pudemos analisar a composição da amostra de pós-calcinação. Os resultados estão na Tabela 5.1.

Fórmula nominal	Fórmula estimada (FRX)
$\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.91}\text{Nd}_{0.10}\text{Fe}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_{3+\delta}$

Tabela 5.1 - Estequiometria nominal e estimada por fluorescência de raios X para $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$.

A tabela 5.1 apresenta a fórmula estimada (encontrada a partir da técnica de FRX) em concordância com fórmula nominal (esperada). Pouca variação composicional pôde-se observar indicando relativa homogeneidade estequiométrica da amostra. Devendo ser

mencionado que há um excesso de oxigênio ($\delta > 0$) em nossas amostras, visto que foram calcinadas em atmosfera livre (LIMA et al., 2013), contudo, não pudemos quantificar.

5.1.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Neste subcapítulo apresentaremos a caracterização estrutural assim como as propriedades eletromagnéticas do composto $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, obtidas a partir das técnicas experimentais utilizadas.

5.1.3 MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA

A Figura 5.1 mostra as imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV) das partículas da amostra $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$.

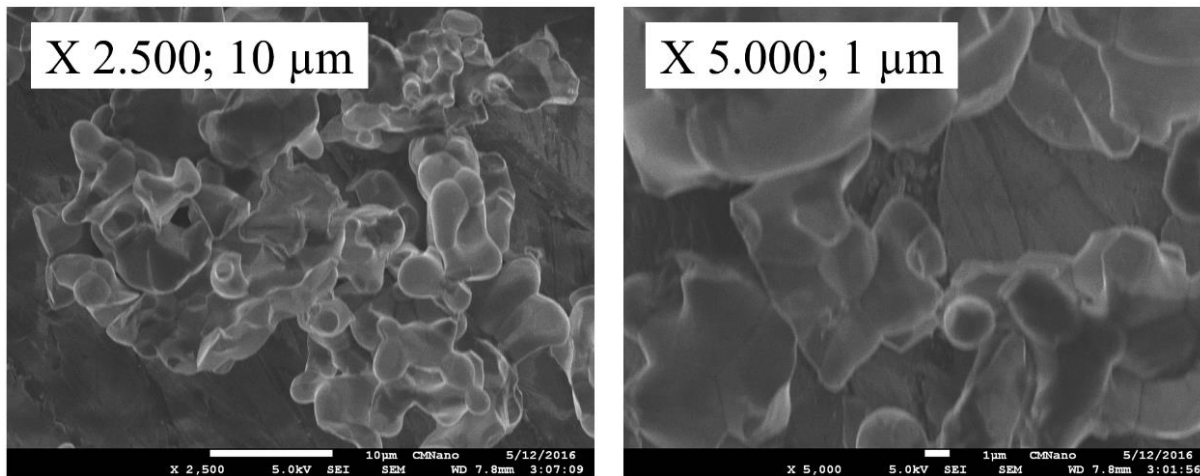


Figura 5.1 - Imagens da perovskita $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ obtidas a partir do microscópio eletrônico de varredura. A imagem da esquerda está aumentada em 2.500 vezes e calibrada em 10 μm ; a imagem da direita está aumentada em 7.000 vezes e calibrada em 1 μm .

Ao visualizarmos a Figura 5.1, a primeira impressão é que estamos diante de partículas relativamente grandes com tamanho da ordem micrométrica, entretanto, os tamanhos assim como a morfologia dos cristalitos são variados, sem sistemática aparente.

A partir da imagem 5.1, podemos observar a presença de coalescência, visto que possíveis grãos estão parcialmente ou totalmente ligados aos seus vizinhos tornando a amostra, em sua maior parte, não homogênea.

O motivo da marcada coalescência deste pó provavelmente deve-se ao prolongado tempo de calcinação da amostra. Outra possível razão seria o prolongado tempo de armazenamento depois da calcinação antes de submeter a amostra às medidas no equipamento MEV (GRATZ, 1997).

A partir das imagens obtidas pelo MEV, pudemos mensurar os tamanhos das partículas e montar um histograma da distribuição da frequência de tamanhos das partículas cujo se encontra na Figura 5.2:

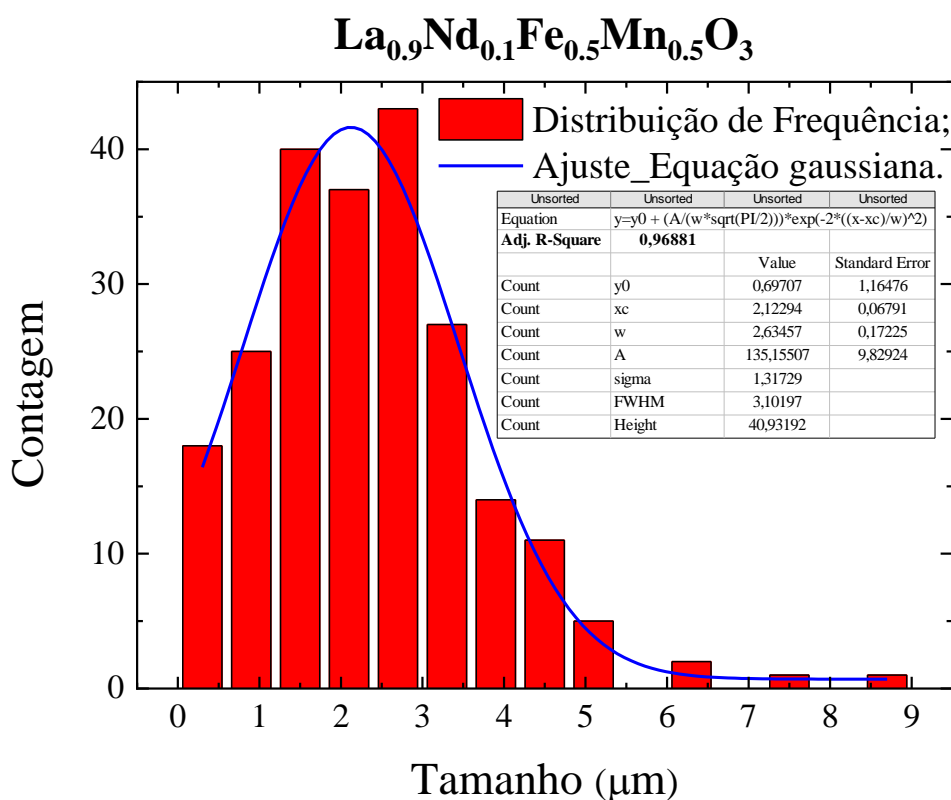


Figura 5.2 - Histograma de frequência da contagem versus tamanho dos grãos no pó da perovskita La_{0.9}Nd_{0.1}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₃.

A Figura 5.2 mostra a distribuição de tamanho de partículas obtido através das imagens obtidas a partir do MEV. O número de partículas utilizadas para montar a Figura 5.2 foi de 225 sendo o tamanho médio aritmético de $2,363 \pm 0,012 \mu\text{m}$.

Os dados fornecidos pelo histograma confirmam o que visualmente podemos constatar, que tanto a morfologia quanto os tamanhos são variados e não obedecem a uma sistemática coerente. O irregular crescimento de grãos pode ser compreendido levando em consideração o método de síntese e a calcinação por elevado tempo.

No processo de síntese pelo método de combustão, ocorrem reações químicas com grande saída de gases. A liberação não homogênea de gases, bem como, a natureza rápida da reação promove formação de tamanhos e morfologias irregulares.

A frequência de tamanho de partículas foi ajustada bem a uma gaussiana, com qui-quadrado (χ^2) de 0,969; valor este muito próximo de uma unidade, ou seja, a gaussiana pôde representar de forma razoável a distribuição do tamanho dos grãos.

5.1.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Com o objetivo de definir o grupo espacial da amostra sintetizada, esperando a formação da perovskita $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, comparamos os padrões experimentais de DRX com os padrões da ficha *CIF* $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$ - 193395 cuja fonte encontramos na Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) como pode ser visto na Figura 5.3.

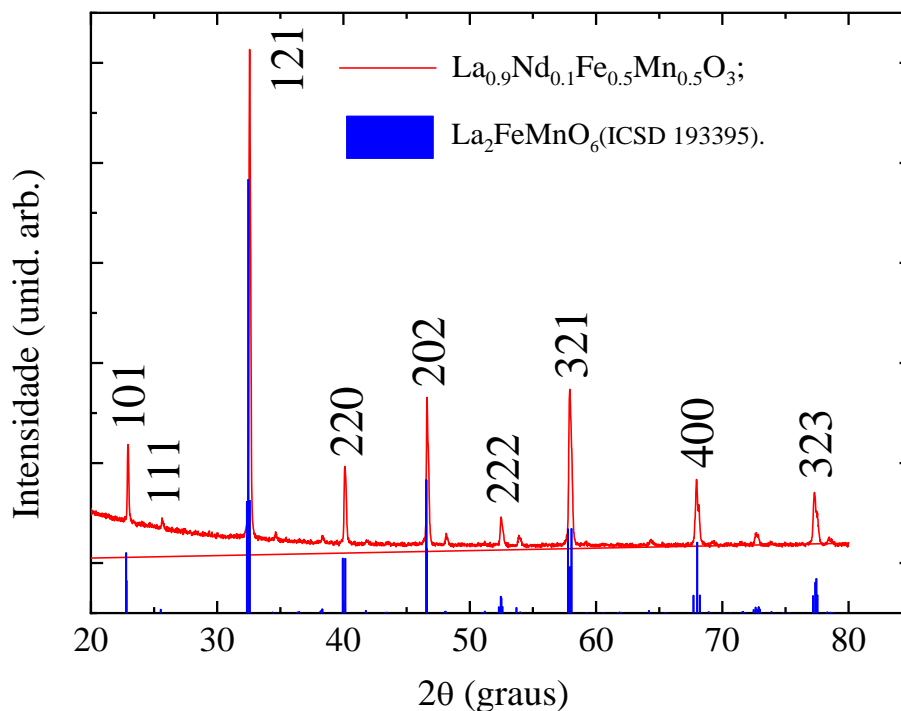


Figura 5.3 – Padrões de difração experimental de $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ e teórico de $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$.

Podemos ver na Figura 5.3, os padrões de DRX dos dados experimentais $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ e os padrões de DRX da ficha *CIF* $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$ - 193395. A partir desta comparação identificamos que o grupo espacial é o Pbnm. A identificação da fase foi feita usando um programa comercial da Phillips, X'Pert HighScore, associado com o banco de dados PDF-2 ICDD.

Comparando os dados de DRX com o padrão, encontramos os planos de Miller com respectivas posições em graus (2θ) correspondentes. Utilizamos então o programa UnitCell que a partir de ajustes por mínimos quadrados determinou os parâmetros de rede e o volume da cela unitária sendo respectivamente $a = 5,529 \text{ \AA}$; $b = 7,830 \text{ \AA}$; $c = 5,527 \text{ \AA}$; $v = 239,294 \text{ \AA}^3$. Estes resultados foram obtidos com índice de confiabilidade de 95%.

5.1.5 REFINAMENTO RIETVELD

Obtido o grupo espacial, utilizamos a mesma ficha *CIF* $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$ - 193395 para fazer o refinamento Rietveld, mostrado na Figura 5.4.

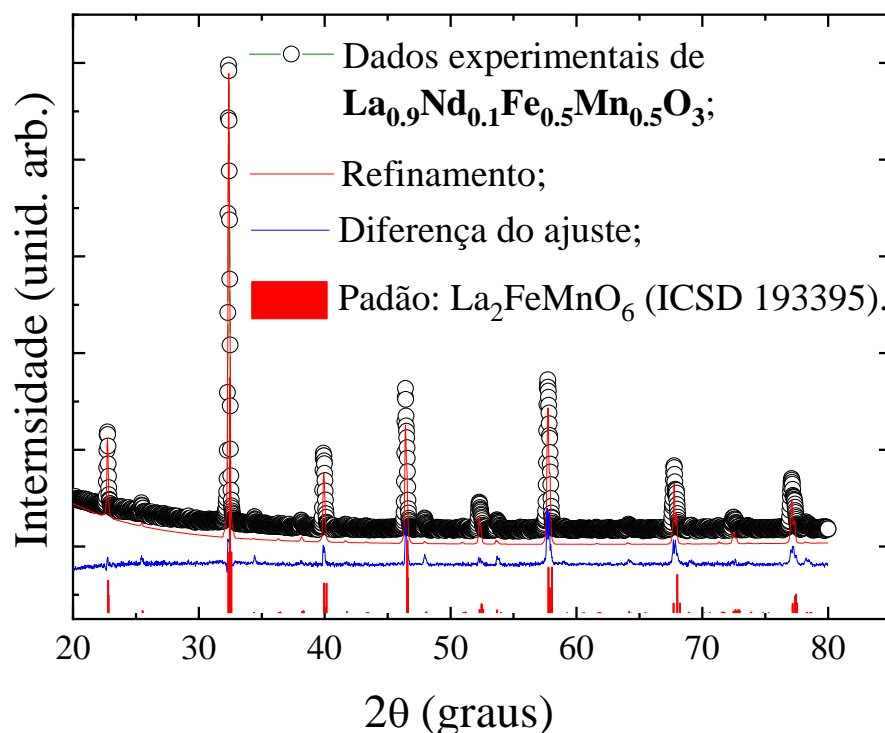


Figura 5.4 - Refinamento da amostra $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ a partir do padrão $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$.

Utilizando também o programa X'pert HighScore fizemos o refinamento da amostra como podemos ver na Figura 5.4. Os dados de DRX da nossa amostra $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ puderam ser indexados com o padrão, $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$. A amostra $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ não apresentou picos adicionais levando-nos a concluir que foi formada uma única fase com a estrutura ortorrômbica.

Contudo, apesar destas concordâncias estruturais obtidas através do refinamento, o ajuste não foi ótimo (Provavelmente a carta *cif* não foi a mais adequada), o *Good of Fitness* (*GF*) foi 4,783; sendo que para se considerar um bom ajuste deveria estar contido faixa entre 1 e 2.

Entretanto, deve ser enfatizado que a amostra experimental não possui fórmula química idêntica a ficha *CIF* tomada para o refinamento, logo, podemos concluir que o *GF* foi bom para a simples identificação estrutural do composto experimental.

Os parâmetros de rede e o volume da cela unitária encontrados através do Refinamento Rietveld são respectivamente $a = 5,535 \text{ \AA}$; $b = 7,813 \text{ \AA}$; $c = 5,525 \text{ \AA}$ e $v = 239,928 \text{ \AA}^3$ valores estes muito próximos aos parâmetros de rede e volume do padrão *CIF* utilizado para comparação que são $a = 5,535 \text{ \AA}$; $b = 7,794 \text{ \AA}$; $c = 5,499 \text{ \AA}$ e $v = 237,224 \text{ \AA}^3$.

Para simples conferência, estão apresentados na Tabela 5.2 os parâmetros de rede obtidos a partir da ficha *CIF*, pelo método de Rietveld e a partir do programa comercial UnitCell.

	$a \text{ (\AA)}$	$b \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$	$v \text{ (\AA}^3\text{)}$
Cif	5,535	7,794	5,499	237,224
Rietveld	5,535	7,813 \AA	5,525	239,928
UnitCell	5,529	7,830	5,527	239,294

Tabela 5.2 - Parâmetros de rede e volume da cela unitária da $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$ - 193395; obtidos a partir do refinamento Rietveld e utilizando o programa comercial UnitCell para a perovskita $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$.

Podemos verificar que tanto os parâmetros de rede quanto os volumes das celas unitárias calculados pelo método de Rietveld e pelo programa comercial UnitCell estão em concordância com o padrão *CIF*.

5.1.6 MAGNETIZAÇÃO

Analisaremos neste subcapítulo os resultados magnéticos do composto $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$. As medidas foram tomadas sob duas formas: momento magnético versus temperatura e momento magnético versus campo magnético aplicado ($M \times H$).

Para o momento magnético versus temperatura foi realizada partindo da menor temperatura, em aproximadamente 2 K até a maior temperatura nas proximidades de 150 K.

Por problemas técnicos com o magnetômetro do DFI - UFS, não foi possível executar medidas de magnetização com maiores temperaturas.

Para melhor entendimento dos resultados magnéticos, torna-se importante definir os conceitos de medidas magnéticas dadas por *Zero Field Cooling (ZFC)* e *Field Cooled (FC)*. Neste último caso, *FC* subdivide-se em *Field Cooled Cooling (FCC)* e *Field Cooled Warming (FCW)*. Seguem as definições abaixo.

- ✓ *ZFC*: Consiste em resfriar o material sem campo magnético aplicado, da temperatura ambiente até a temperatura de início da medida. Após alcançar a temperatura mínima desejada, é aplicado um campo magnético e a magnetização é tomada com o aquecimento da amostra;
- ✓ *FCC*: Consiste em resfriar a amostra com um campo magnético aplicado, desde temperatura ambiente até a temperatura desejada, obtendo os dados magnéticos durante o resfriamento da amostra;
- ✓ *FCW*: Consiste em resfriar a amostra com campo magnético aplicado até atingir a temperatura desejada, tomando os dados magnéticos enquanto a amostra é aquecida.

A Figura 5.5 apresenta a susceptibilidade (χ) e o inverso da susceptibilidade (χ^{-1}) magnética em função da temperatura no composto $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ em campo magnético aplicado de 1 kOe.

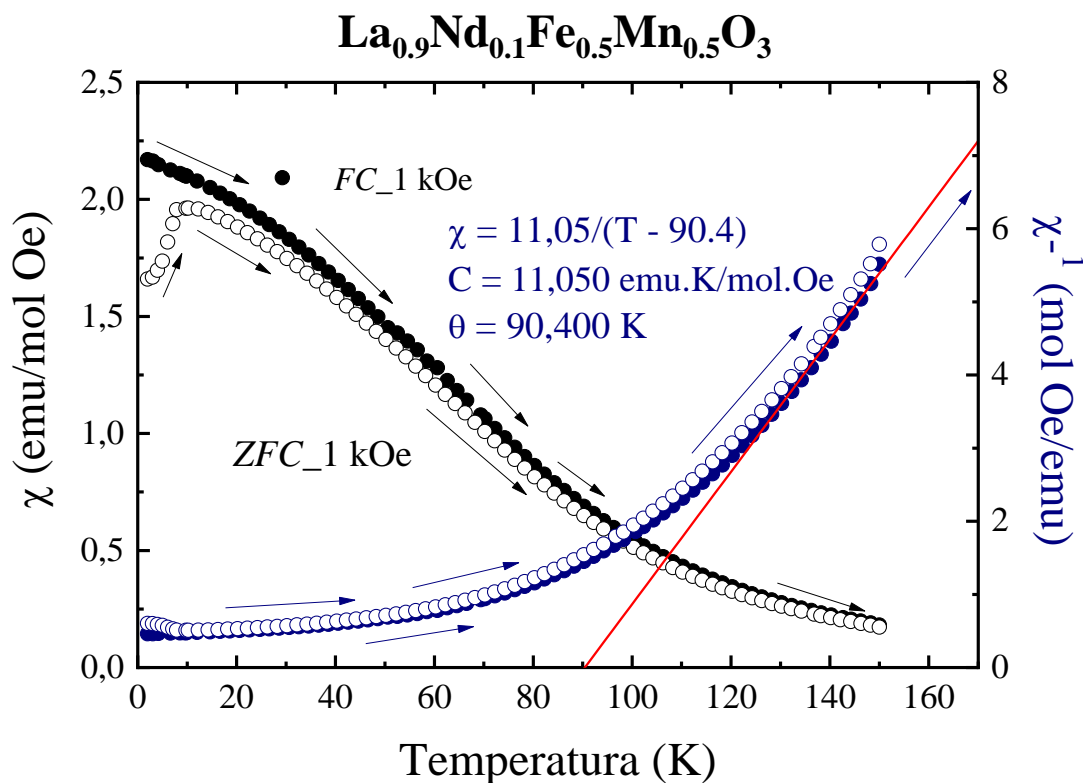


Figura 5.5 - Susceptibilidade (círculos preenchidos e com borda em preto) e inverso da susceptibilidade (círculos preenchidos e com borda em azul) em função da temperatura com campo aplicado constante de 1 kOe para La_{0.9}Nd_{0.1}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₃.

Estas medidas magnéticas foram realizadas partindo da temperatura 150 K que é uma região acima de fase ordenada onde existem interações de curto alcance. Por problemas técnicos no *SQUID*, as medidas magnéticas não foram feitas seguindo o protocolo ideal.

Entretanto, partimos da região paramagnética onde os momentos estão realmente desordenados, por tanto está medida não pode ser completamente enquadrada nos procedimentos habituais *ZFC* e *FCW*.

Na curva *FC* ocorre diminuição da χ com o aumento da temperatura. Abaixo de 10 K as curvas *ZFC* e *FC* se separam refletindo a irreversibilidade magnética da La_{0.9}Nd_{0.1}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₃. A máxima χ ocorre em 2 K com valor de 2,172 emu/mol.Oe. Ocorre progressiva perda da magnetização com incremento da *T* até 120 K com momento magnético de 0,335 emu/mol.Oe. Acima de 120 K ocorre entrada na região paramagnética para altas temperaturas com possibilidade de ajustar a lei de Curie-Weiss.

Na curva *ZFC* houve incremento da magnetização com a temperatura de 2 K até 10 K. Possivelmente este fenômeno anômalo é resultado do material fortemente acoplado antiferromagneticamente que é enfraquecido com o aumento da temperatura até 10 K havendo aumento da componente magnética na direção *c* perpendicular aos planos delimitados pelos sítios Fe e Mn.

Possivelmente ocorre contribuição magnética do neodímio, pois, os terras raras contêm componente magnética com sentido oposto a componente magnética de origem da distorção do octaedro que é acoplados fortemente com os metais de transição até aproximadamente 10 K, logo, nesta temperatura temos o máximo da magnetização, pois, ocorre interrupção da magnetização do terra rara.

Em contrapartida, o χ^{-1} é crescente com o aumento da *T*, o máximo do inverso da susceptibilidade ocorre na máxima temperatura. Na região entre 120 K e 150 K temos tendência a uma reta que está relacionada ao início da região paramagnética. Esta curva nos fornece dados indicativos de que o material seja ferromagnético.

Desta forma, ajustamos lei de Curie–Weiss aos dados do inverso da susceptibilidade, a qual nos forneceu os seguintes valores: $C = 11,050 \text{ emu.K/mol.Oe}$ e $\Theta = 90,400 \text{ K}$, ou seja, os resultados em questão apontam propriedade ferromagnética da amostra.

O momento efetivo μ_{eff} calculado a partir da constante de Curie experimental foi de $9,400 \mu_B$, contudo, este momento superestimou o valor esperado para o nosso composto $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ seria de $5,770 \mu_B$, indicando que a temperatura de transição é maior que a encontrada pelo ajuste. Lima et al (2013) produziu $\text{LaFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ pelo método de reação do estado sólido e encontrou $\Theta = 111,000 \text{ K}$ e $\mu_{\text{eff}} = 4,530 \text{ emu}$.

Em $\text{LaFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ dopada com 10% de Nd possivelmente houve distorção do octaedro culminando no enfraquecimento das interações de supertroca. Ocorre, portanto, maior número interações de dupla troca e favorecimento ferromagnético.

O caráter ferromagnético pode ser determinado pela mistura de interações de supertroca em $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ e $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{3+}$, induzindo ao ordenamento antiferromagnético e de dupla troca em $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ e $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$ induzindo ordenamento ferromagnético.

Em seguida, para a amostra $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, foram obtidas medidas de ciclos de histerese magnética para as temperaturas 2 K, 20 K, 40 K, 60 K e 100 K. Estes laços estão

plotados no gráfico do momento magnético de Bohr por função unitária (f.u.) versus temperatura na Figura 5.6.

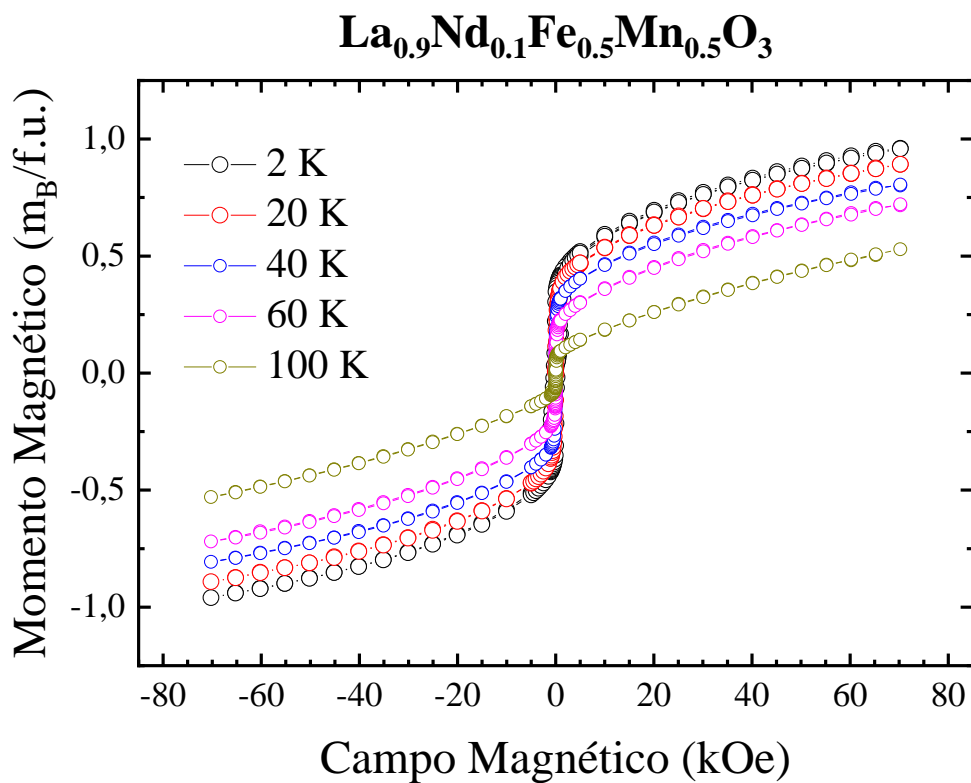


Figura 5.6 - Laços das curvas de momento magnético versus campo magnético aplicado nas temperaturas 2 K, 20 K, 40 K, 60 K e 100 K para $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$.

Ampliando a Figura 5.6 temos uma melhor visualização do H_c e do M_r , o que pode ser verificado na Figura 5.7.

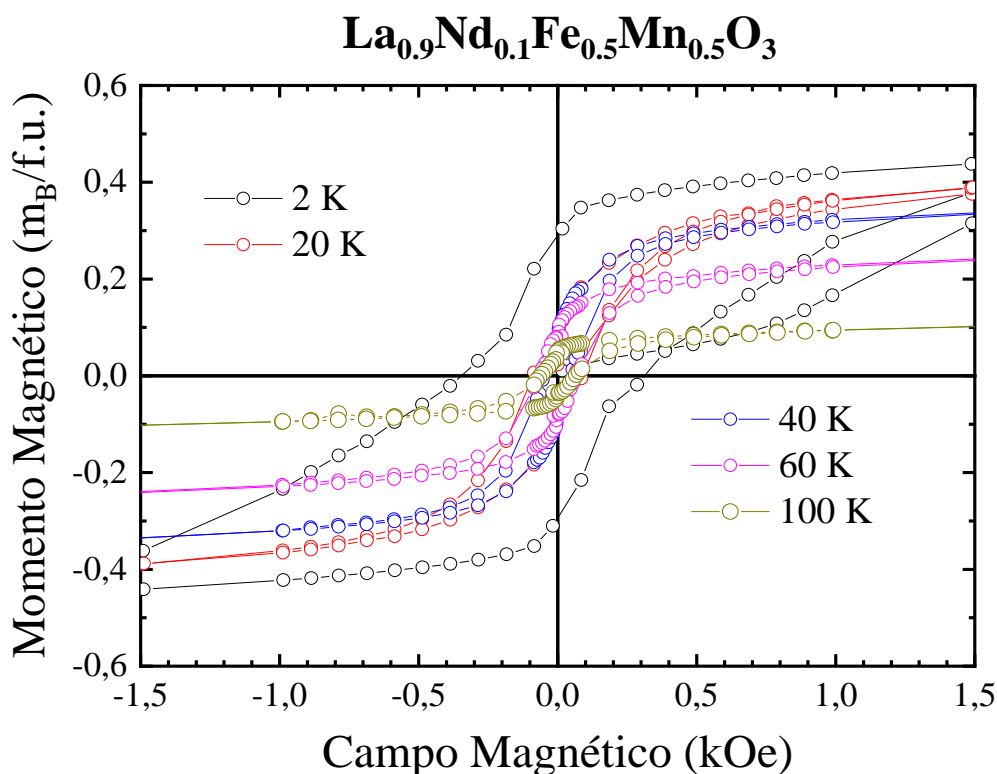


Figura 5.7 - Laços das curvas de momento magnético versus campo magnético aplicado nas temperaturas 2 K, 20 K, 40 K, 60 K e 100 K para $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$.

A Figura 5.6 e 5.7 mostram medidas de histerese do composto $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ a partir de cinco temperaturas, sendo a Figura 5.7 a ampliação da Figura 7.6. A histerese expressa é formada ao aplicar o campo magnético variável em temperatura constante, que nesse caso são 2 K, 20 K, 40 K, 60 K, 100 K obtendo-se a magnetização correspondente.

A Figura 5.6 mostra saturação dos momentos de dipolo do composto $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ para todas as temperaturas medidas. A saturação para cada temperatura ocorre em campos acima de 70 kOe. Estas, pouco variaram entre si, ocorrendo diminuição notável para a temperatura de 100 K indicando início em região paramagnética na dada temperatura.

Para 2 K temos a maior magnetização (M_s) de $0,958 \mu_B/f.u.$ para o máximo campo aplicado. Lima et al., (2013) em seu trabalho com $\text{LaFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ encontraram M_s com valor de $0,610 \mu_B/f.u.$ indicando que houve um aumento notável da M_s com a dopagem de Nd em 10% do composto.

Provavelmente a diferença entre a M_s encontrada experimentalmente e a da literatura citada está relacionado com o aumento da distorção octaédrica provocada pela inserção do Nd e a existência de interações de dupla troca originadas nas ligações em $Mn^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ que induzem ordenamento ferromagnético e conseqüente diluição da interação de supertroca entre $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ e $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+}$.

O momento remanente versus temperatura da amostra $La_{0.9}Nd_{0.1}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ é apresentado na Figura 5.8.

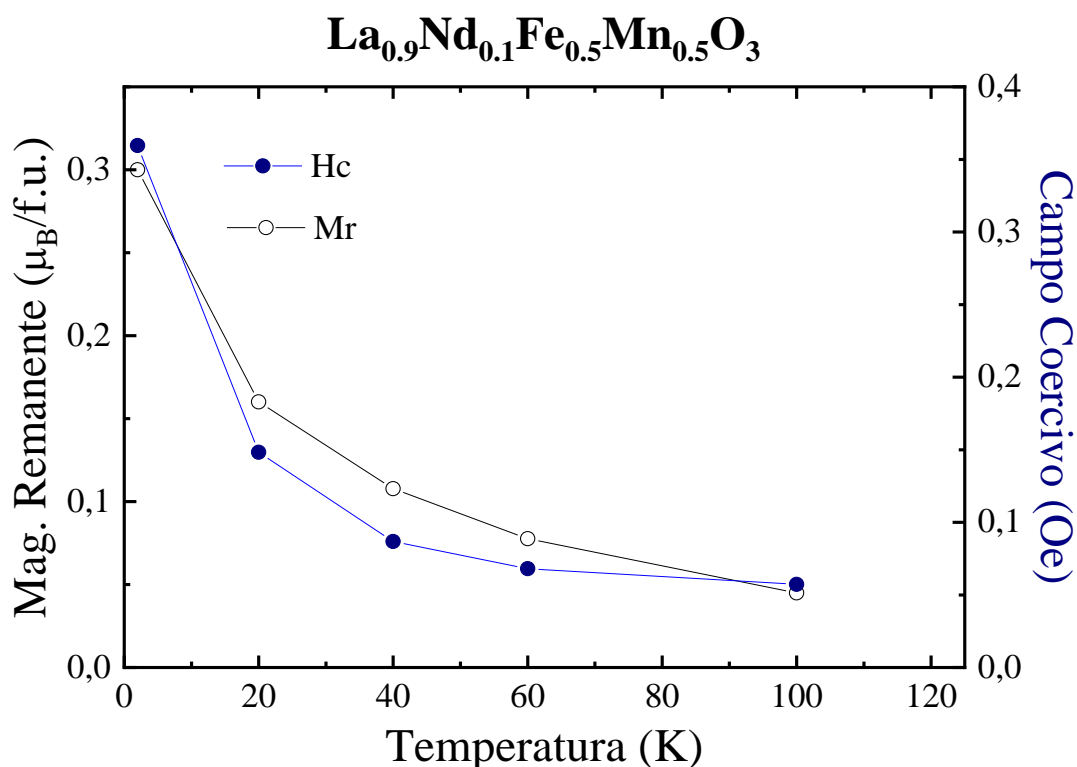


Figura 5.8 - Momento magnético de remanência (círculos pretos não preenchidos) e campo coercitivo (círculos azuis preenchidos) em função da temperatura para $La_{0.9}Nd_{0.1}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_3$.

O M_r e o H_c decrescem com o aumento da temperatura, o composto perde gradativamente a capacidade de magnetizar-se com aumento da temperatura, indicando proximidade da região paramagnética. Da Figura 5.8 verifica-se que a temperatura de transição ferromagnética para paramagnética do composto é próximo de 100 K.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$.

Nesta subseção apresentaremos a caracterização estrutural assim como a magnetização do composto $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, obtidas a partir das técnicas experimentais utilizadas.

5.2.1 ANÁLISE COMPOSICIONAL

Utilizando-se de resultados das medidas da espectrometria de FRX pudemos analisar a composição da amostra de $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ pós calcinação. Os resultados estão na Tabela 5.3.

Fórmula nominal	Fórmula estimada (FRX)
$\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$	$\text{La}_{1.10}\text{Eu}_{0.12}\text{Fe}_{0.50}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_{3+\delta}$

Tabela 5.3 - Estequiometria nominal e estimada por fluorescência de raios X para $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$.

O resultado obtido do FRX mostra que a fórmula estimada (encontrada) não está em concordância com a fórmula nominal (esperada). Para justificar este resultado podemos lançar mão de algumas hipóteses.

Verifica-se que os metais de transição Fe e Mn são próximos entre si estequiométricamente dizendo, assim como os elementos terras raras La e Eu se se aproximam a estequiometria de 0.9 e 0.1. Quando se faz os cálculos relacionando estes quatro elementos dois a dois entre si, verifica-se também que a estequiometria dos metais de transição está abaixo, enquanto que dos lantanídeos está acima do esperado.

As dificuldades em se produzir amostras com estequiometria exata residem em vários aspectos, dos quais podemos citar:

- alterações na calibração da balança de precisão;
- estado de armazenamento dos reagentes;
- características físico-químicas dos reagentes antes da pesagem como a higroscopicidade que dificulta acurácia do número de massa;

- reagentes obtidos a partir de reagentes mais elementares, podendo ocorrer propagação de erro.
- ✓ Provavelmente a disparidade seja por causa do caráter higroscópico dos reagentes utilizados para obtenção do ferro por meio do composto nitrato nonahidratado de ferro e do manganês por meio do cloreto de manganês tetra hidratado.

Os compostos citados podem absorver água em teor relativamente excessivo no momento da aferição do número de massa, ocorrendo superestimação de sua massa culminando em menor obtenção de número de mol e relativa elevação do número de mol dos lantanídeos envolvidos.

Devendo ser mencionado também que nossas amostras foram feitas em atmosfera livre, logo, há um excesso de oxigênio ($\delta > 0$) (LIMA et al., 2013), contudo, não pudemos quantificar.

5.2.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Para a caracterização estrutural de $\text{La}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ utilizamos as técnicas de microscopia de varredura e DRX, os dados obtidos são apresentados no prosseguimento da leitura.

5.2.3 MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA

A Figura 5.9 mostra duas imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV) das partículas da amostra $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$.

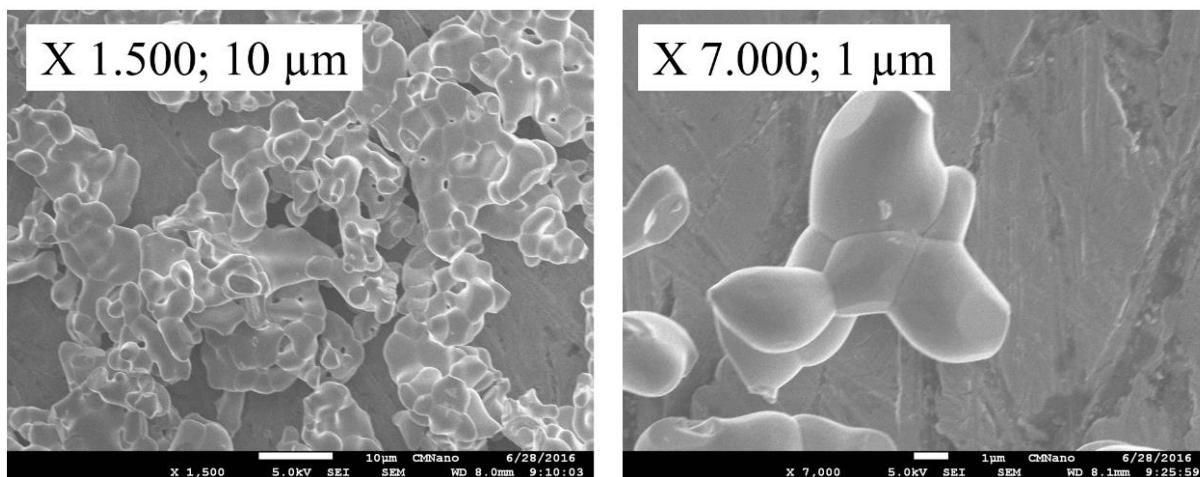


Figura 5.9 - Imagens da perovskita $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ obtidas a partir do microscópio eletrônico de varredura. A imagem da esquerda está aumentada em 1.500 vezes e calibrada em 10 µm; a imagem da direita está aumentada em 7.000 vezes e calibrada em 1 µm.

Estamos diante de partículas relativamente grandes com tamanho da ordem de µm, entretanto, os tamanhos assim como a morfologia das partículas são variados, sem uma sistemática aparente.

Analisando macroscopicamente a imagem podemos observar presença de forte coalescência, dos grãos, a visto que possíveis grãos isolados estão parcialmente ou totalmente ligados aos seus vizinhos tornando a amostra com maior característica disforme contribuindo para sua não homogeneidade.

A forte coalescência deste composto provavelmente tem a ver com o prolongado tempo em que foram calcinadas em alta temperatura a amostra, mas, pode também ocorrer coalescência em temperatura ambiente a partir do armazenamento da amostra pós calcinação por prolongado tempo (GRATZ, 1997).

A partir das imagens obtidas pelo MEV, pudemos mensurar os tamanhos das partículas e montar um histograma da distribuição da frequência de tamanhos das partículas, como podemos ver na Figura 5.10.

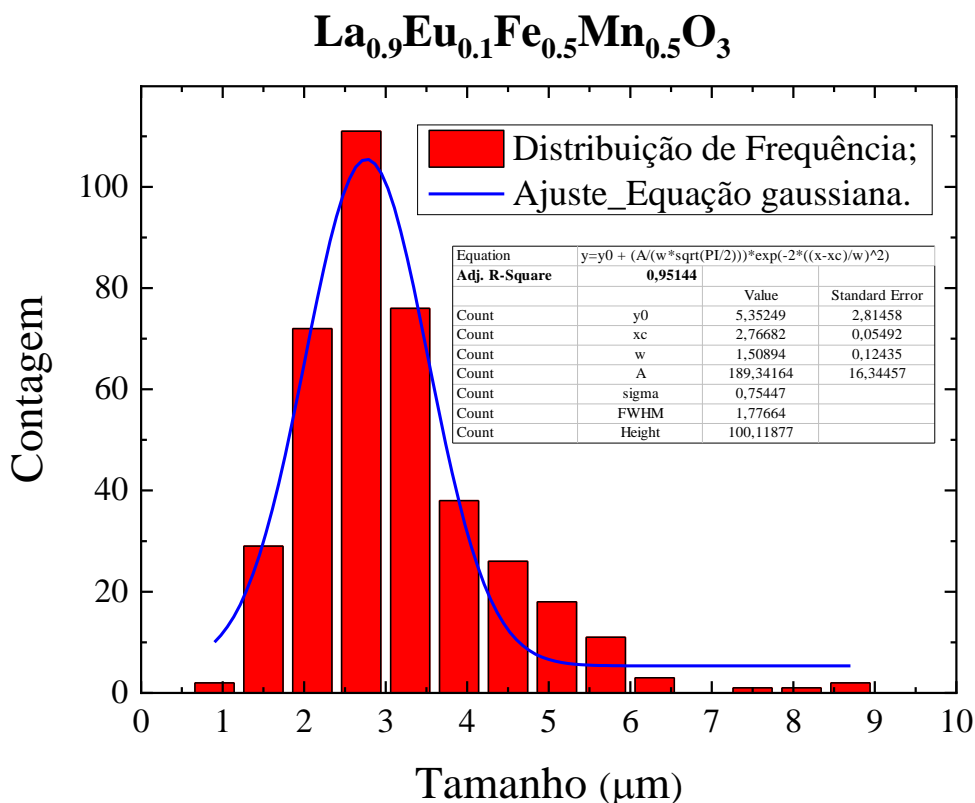


Figura 5.10 - Histograma de frequência da contagem versus tamanho dos grãos no pó da perovskita La_{0.9}Eu_{0.1}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₃.

A Figura 5.10 mostra o histograma da distribuição de tamanho de partículas obtido através das imagens do MEV. O número de partículas utilizadas para montar o gráfico foi de 390 sendo o tamanho médio aritmético é de $3,108 \pm 0,006 \mu\text{m}$.

Os dados fornecidos pelo histograma confirmam o que visualmente podemos constatar, que tanto a morfologia quanto os tamanhos são variados e não obedecem a uma sistemática coerente. O irregular crescimento de grãos pode ser compreendido levando em consideração o método de síntese e a calcinação por elevado tempo.

No processo de síntese pelo método de combustão, ocorrem reações químicas com grande saída de gases. A liberação não homogênea de gases, bem como, a natureza rápida da reação promove formação de tamanhos e morfologias irregulares.

A frequência de tamanho de partículas foi ajustada bem a uma gaussiana, com χ^2 de 0,951. A função distribuição gaussiana pôde representar de forma razoável a distribuição dos tamanhos dos grãos.

5.2.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Com o objetivo de definir o grupo espacial da amostra sintetizada, esperando a formação da perovskita $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, comparamos os padrões experimentais de DRX com os padrões da ficha *CIF* $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$ - 193395 cuja fonte encontramos na Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) como pode ser visto na Figura 5.11.

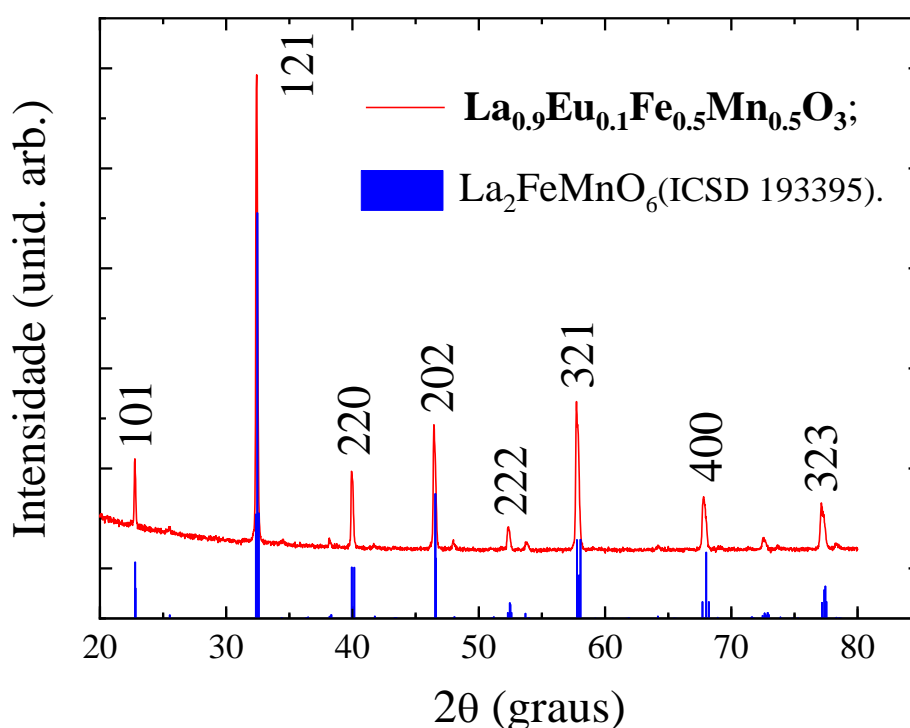


Figura 5.11 - Padrões de difração experimental de $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ e teórico de $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$.

Podemos ver na Figura 5.11, os padrões de DRX dos dados experimentais ($\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$) e os padrões de DRX da ficha *CIF* ($\text{La}_2\text{FeMnO}_6$). A partir desta comparação identificamos que o grupo espacial é o Pbnm. A identificação da fase foi feita usando um programa comercial da Phillips, X'Pert HighScore, associado com o banco de dados PDF-2 ICDD.

Comparando os dados de DRX com o padrão, encontramos os planos de Miller com respectivas posições em graus (2θ) correspondentes. Foi utilizado o programa UnitCell o qual

forneceu os parâmetros de rede e volume da cela unitária, sendo respectivamente $a = 5,528 \text{ \AA}$; $b = 7,820 \text{ \AA}$; $c = 5,524 \text{ \AA}$ e $v = 238,696 \text{ \AA}^3$. Estes resultados foram obtidos com índice de confiabilidade de 95%.

5.2.5 REFINAMENTO RIETVELD

Obtido o grupo espacial, utilizamos a mesma ficha *CIF* ($\text{La}_2\text{FeMnO}_6$ - 193395) para fazer o refinamento Rietveld, mostrado na Figura 5.12.

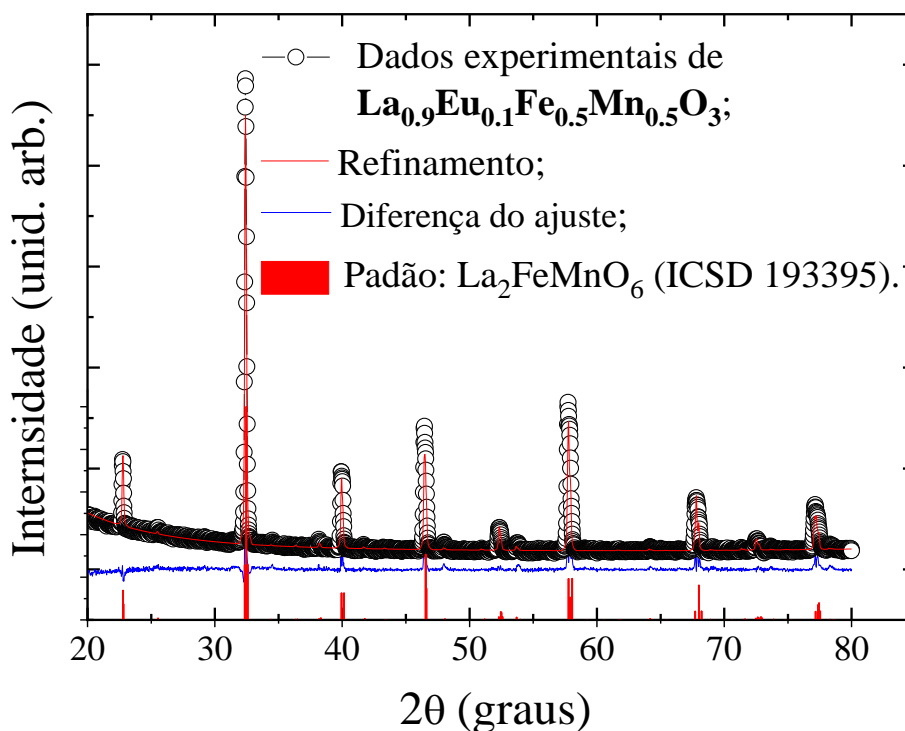


Figura 5.12 - Refinamento da amostra $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ a partir do padrão $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$.

Utilizando também o programa X'pert HighScore foi feito o refinamento da $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ como podemos ver na Figura 5.12. Os dados experimentais de DRX foram indexados com os padrões de $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$ - 193395, logo, são isomorfos. A amostra por nós trabalhada não apresentou picos adicionais levando-nos a crer que foi formada uma única fase. A amostra apresenta simetria de estrutura ortorrômbica.

Contudo, apesar destas concordâncias estruturais obtidas através do refinamento, o ajuste não foi ótimo, o *Good of Fitness (GF)* foi 4,051 (Provavelmente a carta *CIF* não foi a

mais adequada), sendo que para se considerar um bom ajuste deveria estar contido faixa entre 1 e 2.

Entretanto, deve ser enfatizado que a amostra experimental não possui fórmula química idêntica a ficha *CIF* tomada para o refinamento, logo, podemos concluir que o *GF* foi bom para a simples identificação estrutural do composto experimental.

Os parâmetros de rede e o volume da cela unitária encontrados através do refinamento Rietveld são respectivamente $a = 5,534 \text{ \AA}$; $b = 7,810 \text{ \AA}$; $c = 5,526 \text{ \AA}$ e $v = 238,819 \text{ \AA}^3$ valores estes muito próximos dos parâmetros de rede e volume do padrão *CIF* utilizado para comparação que são $a = 5,535 \text{ \AA}$; $b = 7,794 \text{ \AA}$; $c = 5,499 \text{ \AA}$ e $v = 237,224 \text{ \AA}^3$.

Para simples conferência, estão apresentados na Tabela 5.4 os parâmetros de rede obtidos a partir da ficha *CIF*, pelo método de Rietveld e a partir do programa comercial UnitCell.

	$a \text{ (\AA)}$	$b \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$	$v \text{ (\AA}^3\text{)}$
Padrão - <i>CIF</i>	5,535	7,794	5,499	237,224
Rietveld	5,534	7,810	5,526	238,819
UnitCell	5,528	7,820	5,524	238,696

Tabela 5.4: Parâmetros de rede e volume da cela unitária da $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$ - 193395; obtidos a partir do refinamento Rietveld e utilizando o programa comercial UnitCell para a perovskita $\text{La}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$.

Podemos verificar que tanto os parâmetros de rede quanto os volumes das celas unitárias calculados pelo método de Rietveld e pelo programa comercial UnitCell estão em concordância com o padrão *CIF*.

5.2.6 MAGNETIZAÇÃO

Na Figura 5.13 apresentamos a susceptibilidade (χ) e o inverso da susceptibilidade (χ^{-1}) magnética versus temperatura para o composto $\text{La}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ em campo magnético (H) constante de 1 kOe.

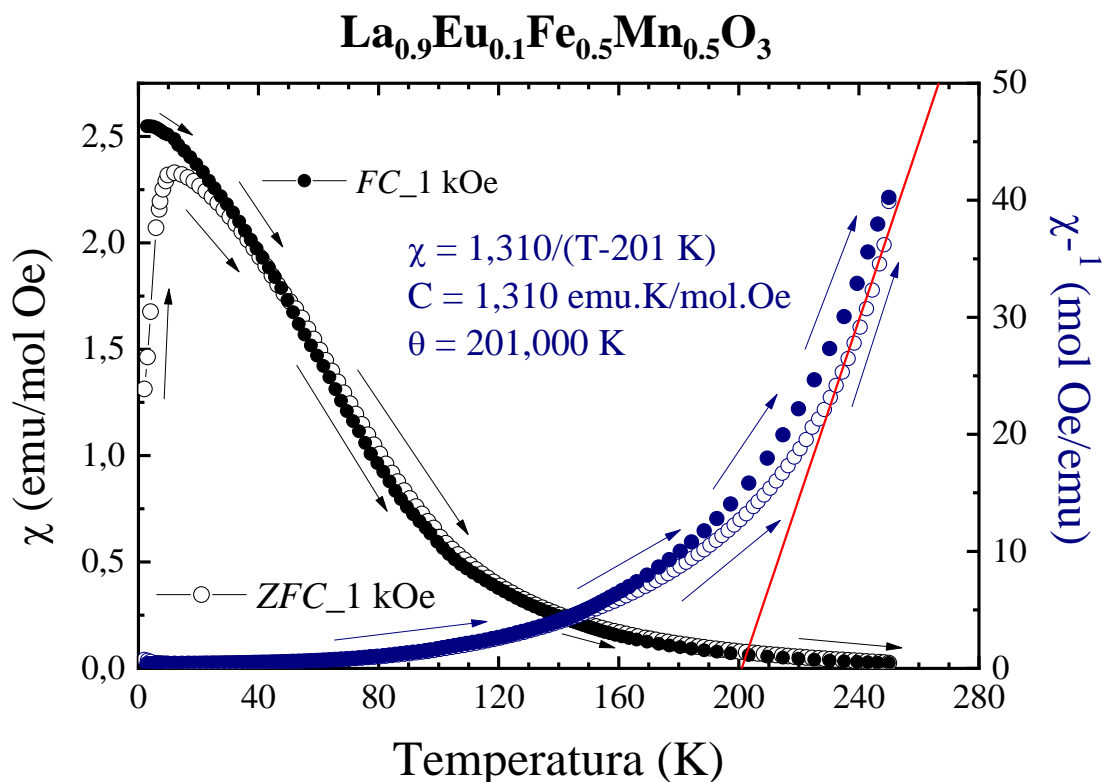


Figura 5.13 – Susceptibilidade (círculos preenchidos e com borda em preto) e inverso da susceptibilidade (círculos preenchidos e com borda em azul) em função da temperatura com campo aplicado constante de 1 kOe para $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$

Na Figura 5.13, a medida foi realizada partindo de 240 K que é uma região acima da fase ordenada onde existem interações de curto alcance. A medida ideal é partindo da região paramagnética onde os momentos estão realmente desordenados, por tanto está medida não pode ser enquadrada completamente nos procedimentos habituais *ZFC* e *FCW*.

As curvas *ZFC* e *FC* se separam em temperaturas menores que 10 K. Podemos notar que na curva *FC* ocorre diminuição da χ com o aumento da temperatura. Esta curva atinge sua máxima χ em 2 K com valor de 2,548 emu/mol.Oe e progressiva perda da magnetização com a temperatura até 240 K com magnetização de 0,034 emu/mol.Oe.

As curvas *ZFC* e *FC* cruzam-se em 47 K indicando fim da irreversibilidade de spin, ocorrendo sobreposição destas a partir de 120 K sinalizando início de região paramagnética; em 200 K inicia-se a região paramagnética dominante em altas temperaturas com possibilidade de ajustar a lei de Curie-Weiss.

A curva *FC* nos forneceu dados indicativos de uma aproximação da região paramagnética, nesta região paramagnética podemos dizer que há fortes indícios de que o material seja ferromagnético.

A curva *ZFC* houve incremento da magnetização com a temperatura de 2 K até 12 K. Possivelmente este fenômeno anômalo é resultado do material fortemente acoplado antiferromagneticamente que é enfraquecido com o aumento da temperatura até 10 K havendo aumento da componente magnética na direção *c* perpendicular aos planos delimitados pelos sítios Fe e Mn.

Possivelmente ocorre contribuição magnética do európio, pois, as terras raras contêm componente magnética com sentido oposto a componente magnética de origem da distorção do octaedro que é acoplados fortemente com os metais de transição até aproximadamente 10 K, logo, nesta temperatura temos o máximo da magnetização, pois, ocorre interrupção da magnetização do terra rara.

Em contrapartida, o χ^{-1} é crescente com a *T*, ocorrendo desta forma, uma curva crescente do χ^{-1} com a *T*, em que o máximo da susceptibilidade ocorre na máxima temperatura, na região entre 220 K e 240 K temos tendência a uma reta que está relacionada ao início da região paramagnética.

Esta última curva nos forneceu dados indicativos de uma aproximação da região paramagnética, nesta região paramagnética podemos dizer que há fortes indícios de que o material seja ferromagnético.

Desta forma, ajustamos lei de Curie–Weiss aos dados do χ^{-1} , a qual nos forneceu os seguintes valores: $C = 1,310 \text{ emu.K/mol.Oe}$ e $\Theta = 201 \text{ K}$, ou seja, os resultados em questão apontam propriedade ferromagnética da amostra.

O momento efetivo (μ_{eff}) calculado a partir da constante de Curie foi de aproximada $3.2 \mu_{\text{B}}$, contudo, este momento subestimou valor esperado para o nosso composto ($\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$) que é de $5,410 \mu_{\text{B}}$. Para um melhor ajuste é necessário fazer medidas de susceptibilidade magnética em torno de 400 K.

No trabalho de Lima et al (2013) em $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ produzido pelo método de reação do estado sólido foi encontrado $\Theta = 111 \text{ K}$ e $\mu_{\text{eff}} = 4,530 \text{ emu}$.

O caráter ferromagnético provavelmente está relacionado com a mistura de interações de supertroca ($\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{3+}$), induzindo ao ordenamento antiferromagnético e de dupla troca ($\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{3+}$) induzindo ordenamento ferromagnético.

Em seguida, foram obtidas medidas dos laços de histerese magnética para as temperaturas 2 K, 40 K, 60 K e 100 K, 140 K e 200 K.

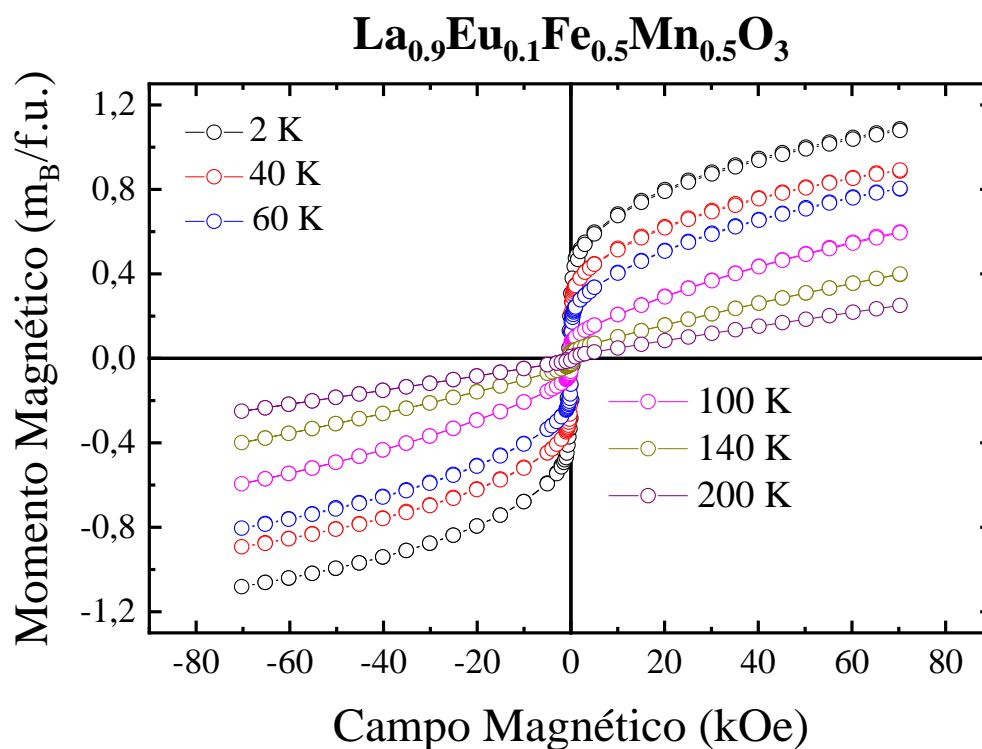


Figura 5.14 - Laços das curvas de momento magnético versus campo magnético aplicado nas temperaturas 2 K, 40 K, 60 K e 100 K, 140 K e 200 K para $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$.

Ampliando a Figura 5.14 temos uma melhor visualização do H_c e do M_r , o que pode ser verificado na Figura 5.15.

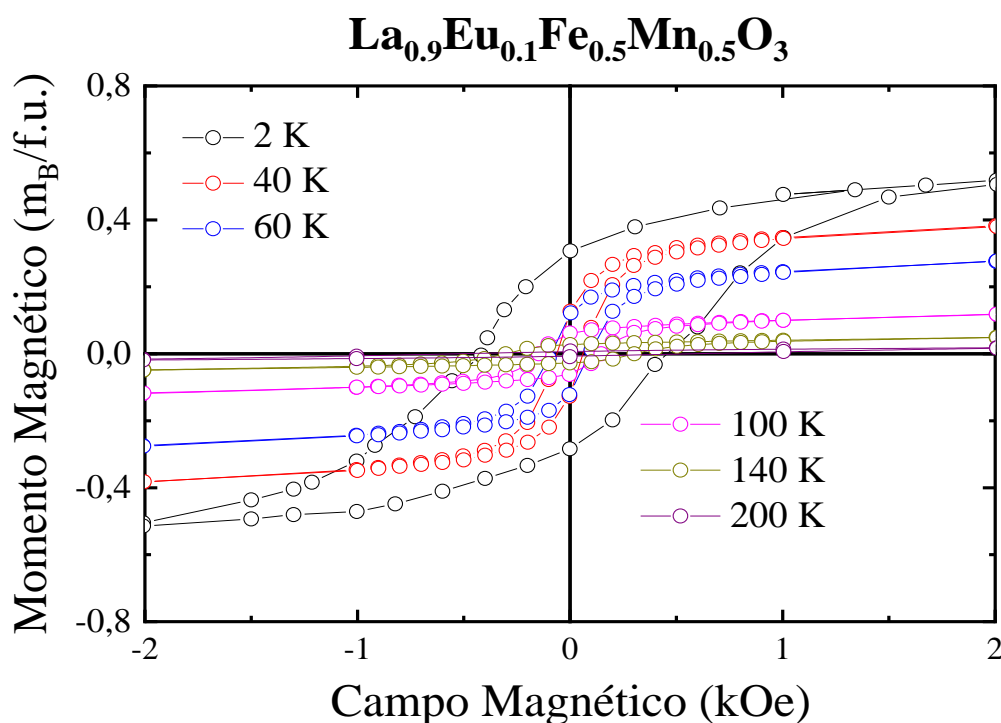


Figura 5.15 - Laços das curvas de momento magnético versus campo magnético aplicado nas temperaturas 2 K, 40 K, 60 K e 100 K, 140 K e 200 K para La_{0.9}Eu_{0.1}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₃.

A Figura 5.14 e a Figura 5.15 mostram medidas de histerese do composto La_{0.9}Eu_{0.1}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ a partir de sete temperaturas constantes, que neste caso são 2 K, 20 K, 40 K, 60 K, 100 K, 140 K e 200 K, obtendo-se assim a magnetização correspondente. Note que a Figura 5.15 é a ampliação da Figura 5.14.

A Figura 5.14 mostra uma tendência a saturação dos momentos de dipolo do composto La_{0.9}Eu_{0.1}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ para todas as temperaturas medidas. A saturação para cada temperatura ocorre em campos de 70 kOe. Estas histereses, pouco variam para cada temperatura, ocorrendo diminuição notável para a temperatura de 200 K indicando início em região paramagnética na dada temperatura.

Para 2 K temos a maior magnetização (M_s) com valor de 1,086 $\mu_B/f.u.$ para o maior campo aplicado (70 kOe). No trabalho de Lima et al (2013), em LaFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃, sintetizado pelo método de reação do estado sólido, foi medida a histerese em 2 K sendo o M_s em função unitária encontrado de 0,61 $\mu_B/f.u.$ Logo, a dopagem do composto LaFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ com 10% de európio aumentou a magnetização em quase duas vezes. Provavelmente este fenômeno ocorreu

pelo efeito de distorção ocorrido pelo íon dopante na perovskita, favorecendo o ordenamento ferromagnético.

Além disso, possivelmente em $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ocorre mistura de interações magnéticas de supertroca ($\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{3+}$), dupla troca ($\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$) e troca direta ($\text{Eu}^{3+} - \text{Mn}^{3+}$, $\text{Eu}^{2+} - \text{Mn}^{4+}$, e variações oxidativas, visto que o európio pode variar os estados de oxidação entre +2 e +3) favorecendo o ordenamento ferromagnético.

Deve-se destacar que o M_s para o composto $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ foi maior em relação ao composto $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, possivelmente este fenômeno seja pelo fato de que o momento magnético do Eu^{3+} é nulo enquanto o do Nd^{3+} não. Espera-se que os íons dopantes terra rara Nd^{3+} e Eu^{3+} entrem nos sítios do íon La^{3+} (sítios *A* da perovskita) devido ao mesmo número de oxidação (+3). Na perovskita, os momentos magnéticos dos íons terra rara, localizados no centro das estruturas dodecaédricas, se alinham antiparalelamente aos momentos dos íons de metais de transição nos centros octaédricos (sítios *B* da perovskita), portanto, $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ tem menor contribuição de momento magnético sendo maior para $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$.

Na Figura 5.16, plotamos o gráfico do H_c e M_r versus temperatura. A partir de tal Figura, podemos compor o comportamento magnético da amostra $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$.

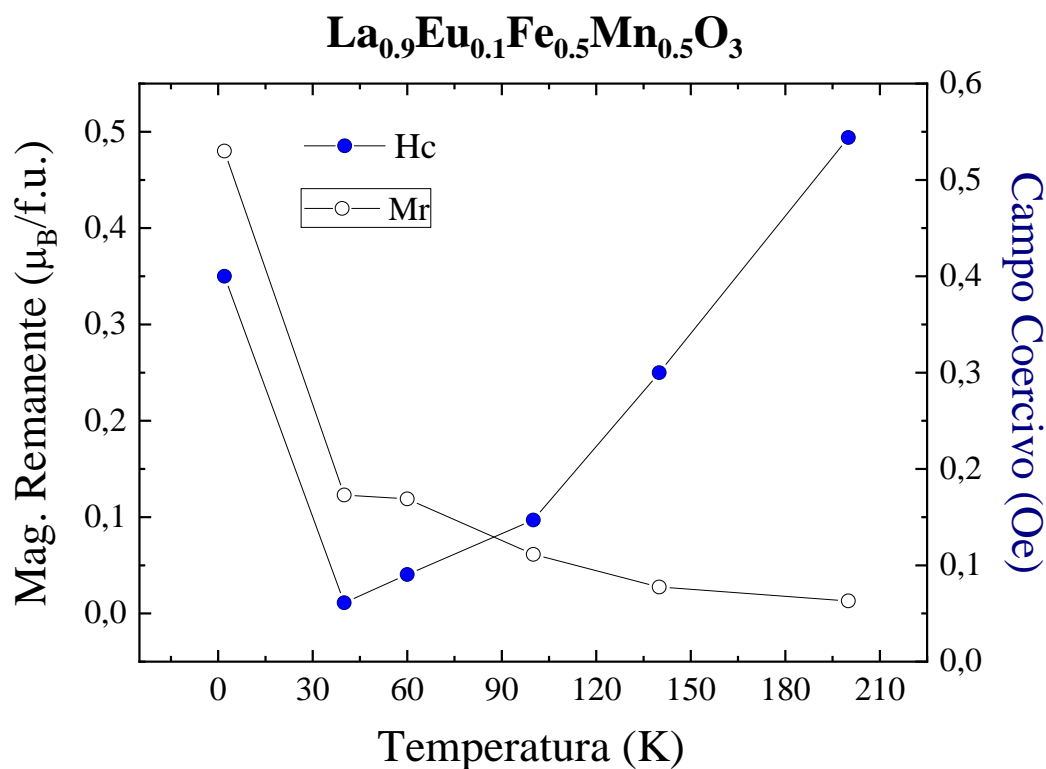


Figura 5.16 - Momento magnético de remanência (círculos pretos não preenchidos) e campo coercitivo (círculos azuis preenchidos) em função da temperatura para $\text{La}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$.

A Figura 5.16 mostra que o M_r decresce com o aumento da temperatura, enquanto o H_c teve um incremento para 200 K.

Dado de susceptibilidade e M_r corroboram com a possibilidade do composto $\text{La}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ entrar em transição ferromagnética - paramagnética em temperaturas nas proximidades de 200 K.

As amostras $\text{La}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ apresentaram ordenamento ferromagnético com temperatura de Curie semelhante. Não ocorreu diferença notável entre as propriedades magnéticas dos compostos. Este com comportamento concordou em parte com os trabalhos de Wei et al (2012) e Lima et al (2013).

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi feita a síntese, caracterização estrutural e magnética dos das perovskitas complexas $\text{La}_{0,9}\text{Tr}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ($\text{Tr} = \text{Eu}, \text{Nd}$). Relatos destes compostos químicos não existem na literatura, portanto, são inéditos.

Os óxidos complexos foram sintetizados pelo método de combustão e calcinados em 1.300°C durante 18 horas em atmosfera livre.

Medidas da espectrometria de FRX analisamos a composição das amostras pós calcinação. A fórmula nominal de $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ está em concordância com a fórmula estimada; entretanto, a fórmula nominal de $\text{La}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ não está em concordância com a fórmula estimada.

Os padrões experimentais de DRX de ambas as perovskitas foram comparadas com o padrão de DRX da ficha *CIF* $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$ - 193395. Os padrões experimentais indicaram formação de policristais com fase única. Estas amostras foram identificadas com celas unitárias ortorrômbicas pertencentes ao grupo espacial *Pbnm* com parâmetros de rede e cela unitária.

As amostras foram refinadas pelo método de Rietveld, a partir do qual obtivemos bons ajuste com *Good of Fitness* de 4,783 para $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ e 4,051 para $\text{La}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$.

Foi obtido, por meio do refinamento Rietveld, os parâmetros de rede e o volume da cela unitária das perovskitas $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, os valores determinados foram respectivamente: $a = 5,535 \text{ \AA}$; $b = 7,813 \text{ \AA}$; $c = 5,525 \text{ \AA}$ e $v = 239,928 \text{ \AA}^3$; $a = 5,534 \text{ \AA}$; $b = 7,810 \text{ \AA}$; $c = 5,526 \text{ \AA}$ e $v = 238,819 \text{ \AA}^3$. A perovskita complexa $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ apresentou maior volume da cela unitária que a $\text{La}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, contudo, a diferença não foi significante.

Imagens obtidas de microscopia de varredura eletrônica mostraram que as amostras são constituídas de grãos com morfologia de tamanhos variados e cristalitos com tamanhos micrométricos. Histograma da distribuição de tamanho mostrou que o tamanho médio dos grãos para ambas as amostras é similar, aproximadamente $2,363 \pm 0,012 \text{ \mu m}$ para o composto dopado com neodímio e $3,108 \pm 0,006 \text{ \mu m}$ para o dopado com európio.

Estas perovskitas complexas foram caracterizadas magneticamente em função da temperatura ($M \times T$) e do campo aplicado ($M \times H$) apresentando uma variedade de comportamentos magnéticos.

Medidas de $M \times T$ indicaram T_C aproximada de 90,400 K para $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ e 201,0 K para $\text{La}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$. Contudo, deve-se salientar que estas temperaturas são apenas aproximações, as temperaturas de Curie não puderam ser determinadas especificamente por conta de problemas técnicos com o magnetômetro *SQUID*, contudo, mostraram que as amostras exibem propriedade de ordenamento ferromagnético.

Enfatizando que medidas de histerese em 2 K do composto $\text{LaFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ dopado com 10 % európio exibiu maior momento magnético de saturação e momento magnético de remanência ($M_s = 1,086 \mu_B/\text{f.u.}$ e $M_r = 0,480 \mu_B/\text{f.u.}$) em relação ao composto dopado com 10 % de neodímio ($M_s = 0,958 \mu_B/\text{f.u.}$ e $M_r = 0,300 \mu_B/\text{f.u.}$).

Possivelmente o raio iônico do európio causou maior distorção no octaedro da perovskita por ser menor que a do neodímio, além do seu número de valência variável e maior mescla de interações troca favorecendo o ordenamento magnético.

Desta forma, medidas magnéticas ($M \times T$ e $M \times H$) para ambas as amostras exibiram ordenamento ferromagnético. A amostra dopada com európio exibiu maior ordenamento ferromagnético em comparação com a de neodímio.

Provavelmente a diferença das intensidades ferromagnéticas entre as duas amostras tem relação com a variação da valência do európio que pode adquirir os valores +3 e +2, sendo que para +2 este elemento contribui magneticamente com $7,0 \mu_B$ *sendo que* o neodímio contribui apenas com $3,280 \mu_B$.

6.1 PERSPECTIVAS

Como perspectivas, estes dois compostos ainda são passíveis de medidas magnéticas em maior temperatura; tem-se em mente também o aprofundamento do conhecimento estrutural, elétricos e magnéticos das amostras.

Pretendemos fazer medidas de momento magnético versus temperatura em até 800 K usando o forno acoplado ao magnetômetro afim de determinar a temperatura de transição magnética das amostras.

Pretende-se utilizar técnicas de espectroscopia Raman e de impedância, além de medidas elétricas para obtenção de propriedades elétricas e de magnetorresistência. Além disso, espera-se determinar o grau de multiferroicidade a partir de medidas que mensurem o acoplamento magnético, elástico e/ou elétrico.

Com uso do PPMS Dynacool planejamos medir resistividade elétrica em função da temperatura e do campo magnético. Assim, poderemos determinar qual o mecanismo de condução e determinar a energia de ativação. Também neste equipamento poderemos medir a susceptibilidade *ac* em função da temperatura e do campo magnético. Isto nos dará informação da dinâmica deste sistema e a resposta às diferentes frequências.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHARYA, S. et al. Multiferroic behavior of lanthanum orthoferrite (LaFeO_3). **Materials Letters**, v. 64, n. 3, p. 415 - 418. 2009.

AFeO_3 (A = La, Nd, Sm) and $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ perovskites: structural and redox properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 71, n. 2, p. 165 - 173. 2001.

AHLAWAT, A. et al. Effect of Fe doping on the magnetic ordering temperature of ErMnO_3 . **Applied Physics Letters**, v. 106, n. 25 p. 2529031 - 2529034. 2015.

AKEN, B. B. V. et al. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO_3 . **Nature Materials**, v. 3, n.3, p. 164 - 170. 2004.

ASHUTOSH, T. Local environment of Fe in $\text{NdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite oxides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 274, n. 1, P. 42 - 46, 1998.

ATCP do Brasil Soluções Piezoelétricas. **Apostila 1: História dos materiais piezoelétricos. Efeito piezoelétrico, eletroestritivo e eletro-óptico. Processo de fabricação de cerâmicas piezoelétricas.** Do curso: Materiais e Dispositivos Piezoelétricos: Fundamentos e Desenvolvimento Autores: Michel Venet Zambrano (VENET, M) Antônio Henrique Alves Pereira (PEREIRA, AHP) São Carlos 2004.

BASHIR, A. et al. Structural, electronic structure and magnetic studies of $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.5$). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 521, p. 183–188, 2012.

BATISTA, R. T. **Caracterização de um sistema de fluorescência de raios X por dispersão em energia para análise quantitativa de ligas metálicas.** 2012. 67 f. Dissertação (Mestrado em física) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Brasil. 2012.

BRUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS. **Introduction to x-ray Fluorescence Analysis (XRF) – user’s manual.** USA: DOC-M84-E06001 July 2004.

BHATTACHARYA A. et al. Metal-insulator transition and its relation to magnetic structure in $(\text{LaMnO}_3)_2n/(\text{SrMnO}_3)_n$ superlattices. **Physical Review Letters**, v. 100, n.25-27, p. 2572031 - 2572034. 2008;

BLUNDELL, S. J. **Magnetism in condensed matter.** Department of Oxford; Estados Unidos da América. Oxford University press. 2001. 238p.

BUSCHOW, K. H.J; BOER, F. R. **Physics of magnetism and magnetic materials.** Moscow. Kluwer Academic Publishers. 2003. 182p.

CIAMBELLI, P. et al. AMnO_3 (A = La, Nd, Sm) and $\text{Sm}_{1-x}\text{S}_x\text{MnO}_3$ perovskite as combustion catalysts: structural, redox and catalytic properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.24, n.3 - 4, P. 243 - 253. 1999.

CONSTABLE, E. et al. High temperature anisotropy of NdFeO_3 determined using time-domain THz spectroscopy, **Institute of Electrical and Electronics Engineers Explore - IEEEExplore.** P. 1 - 2. 2013.

COSTA, A. M. N. Revoluções Tecnológicas e Transformações Subjetivas. **Teoria e Pesquisa**, v. 18, n. 2, p. 193-202, 2002.

DELMASTRO, A et al. Synthesis and characterization of non-stoichiometric LaFeO_3 Perovskite. **Material Science and Engineering. B, Solid-state materials for advanced technology**, v. 79, n. 2, p. 140 - 145, 2001.

DU, Y. et al. Lanthanum doped multiferroic DyFeO_3 : Structural and magnetic properties. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 9, p. 09D9081 - 09D9083, 2010.

FUHR, J. D.; AVIGNON, M.; ALASCIO, B. Pressure-induced insulator-metal transition in LaMnO_3 : A Slave-Boson Approach. **Physical Review Letters**, v. 100, n.21, P. 2164021 - 2164024, 2008.

GALLAGHER; MCCARTHY; UNIVERSITY, U. P. P. S. 1973. **PDF Crystallographic Database ICDD**. Pennsylvania ICDD Grant-in-Aid (1973).

GIANG, H. T. et al. Hydrocarbon gas sensing of nano-crystalline perovskite oxides LnFeO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Nd, and Sm}$). **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 158, n. 1 P. 246–251. 2011.

GONG, S. J.; JIANG, Q. The investigation of the magnetodielectric effect in ferroelectric-ferromagnets. **Physics Letters A**, v. 333, n. 1 - 2, P. 124 - 131. 2004.

GRATZ, H. Ostwald ripening: New relations between particle growth and particle size distribution. **Scripta Materialia**, v. 37, n. 1, p. 9 - 16. 1997.

HOLE, I. et al. High temperature transport kinetics in heteroepitaxial LaFeO_3 thin films. **Solid State Electronics**, v. 47, n. 12, p. 2279 - 2282, 2002.

Isola, V. A. **História do eletromagnetismo**. 2011. Disponível em: <http://www.ifi.unicamp.br/~lunazzi/F530_F590_F690_F809_F895/F809/F809_sem1_2003/992558ViniciusIsola-RMartins_F809_RF09_0.pdf>. Acesso em: 04 de junho de 2015.

JENSEN, J.; MACKINTOSH, A. R. **Rare earth magnetism-structures and excitations**. H.C. Ørsted Institute University of Copenhagen Clarendon Press · Oxford. UK. 1991. 403 p.

MARTINS JÚNIOR, A. L. **Fônons ópticos de perovskitas duplas $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{B}''\text{O}_9$ ($\text{B}'' = \text{W e Nb}$)**. 2013. 58 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Física), Universidade Federal do Maranhão, Maranhão, Brasil, 2013.

JUNQUEIRA, A. C. **Estudo de Interações Hiperfinas em Óxidos Perovskitas do Tipo $\text{La}(\text{MT})\text{O}_3$ ($\text{MT} = \text{Metais de Transição: Fe, Cr, Mn e Co}$)**. 2004. 112 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Aplicações.) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2004.

KARPENKO, B. V.; FALKOVERSUSKAYA, L. D.; KUZNETSOV, A. V. On the spin wave spectrum in a layered antiferromagnetic structure of the LaMnO_3 compound. **Physics of the Solid State**, v. 50, n.11, 2008.

KARPINSKY, D. B.; TROYANCHUK, I. O.; SIKOLENKO, V. V. Inhomogeneous magnetic states in Fe and Cr substituted LaMnO_3 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, n. 3, 2007.

KOBAYASHI, K. I. et al. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. **Nature**, v. 395, n. 6703, p. 677–680. 1998.

LAVINA, E. L. Alfred Wegener e a revolução copernicana da geologia. **Revista Brasileira de Geociências Ernesto Luiz Lavina**, v. 40, n. 2: p.286 - 299. 2010.

LEE, Y. H.; WU, J. M. Epitaxial growth of LaFeO₃ thin films by RF magnetron sputtering. **Journal of Crystal Growth**, v. 263, n. 1-4, p. 436 - 441. 2003.

LEITE, W. C. **Qualidade do refinamento do método de rietveld em amostras de solo**. 2012. 112 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

LIMA, A. C. et al. Structural characterization and magnetic properties of LaFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ prepared by different method In: 11th International Conference on Advanced Materials (ICAM), 2009, Rio de Janeiro. **Resumo**. Rio de Janeiro, 2009, p.1.

LIMA, O. F. et al. Magnetic phase evolution in the LaMn_{1-x}Fe_xO_{3+y} system. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 1, p. 139071 - 1390710. 2013.

MESQUITA, A. **Síntese e caracterização estrutural e dielétrica de compostos ferroelétricos Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O₃ (R = Ba, La)**. 2011. 185 f. Tese de doutorado (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Brasil. 2011.

MIR, S. A.; IKRAM, M.; ASOKAN, K. Structural, optical and dielectric properties of Ni substituted NdFeO₃. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, India, v. 125, n. 23, p. 6903 - 6908. 2014.

MORAIS, et al. Estudo da distribuição dos cátions na ferrita de Ni-Zn In: VII CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO, 7. 2012, Palmas. **Resumo**. Palmas, Instituto Federal do Tocantins, 2012, p. 6.

NANDY, A. et al. Structural and magnetic characterizations of undoped and K-doped NdMnO₃ single crystals synthesized by sol–gel route: A comparative study. **Powder Technology**, v. 254, p. 538–547, 2014.

NIYAMA. E. **Complexos de terras raras trivalentes (Eu, Tb, Tm, Nd) com ligantes orgânicos utilizados como emissores em OLED**. 2008. 200 f. Brasil. p. 17–28. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Tese (Doutorado em Psicologia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil. 2008.

PAIVA-SANTOS, C. O. Aplicações do método de Rietveld e potencialidades do método de scarlett-madsen. **Instituto de Química**. UNESP, p.39. 2009.

PARIDA. S. C. Thermodynamic studies on NdFeO₃(s). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 164, n. 1, p. 34 - 41.2001.

PORTA, P. et al. AFeO₃ (A = La, Nd, Sm) and LaFe_{1-x}Mg_xO₃ Perovskite: Structural and redox properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 71, n. 2, p. 165 - 173. 2001.

PRZENIOSIO, R. Crystal field excitations of NdFeO₃. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 140-144, n. 1-3, p. p. 2151 - 2152, 1999.

PRZENIOSTO, R.; SOSNOWSKA, I.; FISCHER, P. Magnetic moment ordering of Nd⁺³ ions in NdFeO₃. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 140 - 144, p. 2153-2154, 1995.

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO. **Os íons terras raras**. Disponível em: <http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/10657/10657_4.PDF>. Rio de Janeiro, R. J, Brasil. 2016. Acesso em: 04 de junho de 2015.

SANTANA, M. C. S. **Síntese e caracterização estrutural e magnética das perovskitas complexas ReFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ (Re = Dy, Gd, Sm, Eu, Nd; M = Mn, Al)**. 2015. 175 f. Tese de Doutorado (Doutorado em física). Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, Brasil. 2015.

TERRA, J. **Potencialidade da aliança da espectroscopia de raios X e quimiometria na determinação de valor energético e teores de alguns macronutrientes em amostras de farinhas para consumo humano**. 2009. 96 f. Tese de Doutorado (Doutorado em química). Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, Brasil. 2009.

SANTOS, H.; SILVA, L. P. C.; PASSOS, F. B. Aplicação de óxidos mistos do tipo perovskita para obtenção de gás de síntese a partir da conversão do metano. **Virtual de Química**, v.7, n. 4, p. 1441-1468, 2015.

SHEKHART, D. et al. Effect of disorder on the magnetic properties of LaFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃. **Physical Review B**, v. 71, n. 10, p. 544261-54426 - 2, 2005.

SHIVAKUMARA, C. Low temperature synthesis and characterization of rare earth orthoferrites LnFeO₃ (Ln = La, Pr and Nd) from molten NaOH flux. **Solid State Communications**, v. 139, n. 4, P. 165 - 169.

SILVA, R. A. **Estudo de interações hiperfinas eletromagnéticas em óxidos perovskitas do tipo CrCo₃ (R = Gd, Tb e Dy)**. 2009. 71 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações), Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2012.

SILVA, C. A. **Caracterização das propriedades estruturais e magnéticas da série SmFe_{1-x}Mn_xO₃**. 2012. 127 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Física). Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, Brasil, 2012.

SILVA, R. X. **Síntese e caracterização de perovskitas complexas multiferróicas com estrutura dupla ordenada**. 2015. 142 f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Maranhão. Brasil. 2015.

SŁAWINSKI, W et al. Spin reorientation and structural changes in NdFeO₃. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 17, n. 29, 2005.

SŁAWINSKI, W. et al. Anomalous thermal expansion in polycrystalline NdFeO₃ studied by SR and X-ray diffraction. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 254, n. 1, p.149 - 152, 2006.

SMIRNOVA, I. S. Normal modes of the LaMnO₃ Pbnm phase: comparison with La₂CuO₄ Cmca phase. **Physica B: Condensed Matter**, v. 262, p. 247 - 261, 1998.

- TIEN, N. A et al. Influence of the preparation conditions on the size and morphology of nanocrystalline lanthanum orthoferrite. **Glass Physics and Chemistry**, v. 34, n, 6, p. 756 - 761, 2008.
- UEDA, k. et al. Atomic ordering in the $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ solid solution film, **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 4, p. 511 - 514, 2001.
- VEDMID, L. B. et al. properties of mechanically activated oxide $\text{NdMnO}_{3+\delta}$. **Physical Chemistry**, v. 445, n. 1, p. 112 - 116. 2012.
- VILAÇA, M. L. C.; ARAUJO, E. V. F. **Tecnologia, Sociedade e Educação**. 1ª edição. Brasil: Unigranrio. 2016.
- WANDERLEY, J. B. M. et al. Síntese e estudo microestrutural de perovskita do tipo $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MO}_3$ (M = Co ou Mn) com gelatina como precursor orgânico para aplicação em catálise automotiva. **Cerâmica**, v. 59, n. 349, p. 156 - 159, 2013.
- WEI, Z. X. et al. Synthesis, magnetization and photocatalytic activity of LaFeO_3 and $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, 755 - 761, 2012.
- WENWE, W. Nanocrystalline LaMnO_3 preparation and kinetics of crystallization process. **Advanced Powder Technology**, v. 24, n. 1, 154 - 159, 2013.
- WILSON, E. B. Impact of the heitler-london hydrogen molecule paper on chemistry. **Int. J. Quantum Chem**, v. 12, p. 17-28.
- ZENG, C. et al. Synthesis of nanocrystalline $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ powders via a PVA sol-gel route. **Ceramics International**, v. 39, n. 5, p. 5765 - 5769, 2013.
- ZHONG, C.; JIANG, Q. Theoretical study on perpendicular magnetoelectric coupling in ferroelectromagnet system. **Sólid State Communications**, v. 122, n. 11, p. 601 - 605, 2002.