

*Síntese e Avaliação do Efeito Magnetocalórico das
Cerâmicas Manganitas e do sistema La-Fe-Si*

Daniel Leandro Rocco

Orientador: Prof. Dr. Sergio Gama

Tese apresentada no Instituto de Física “Gleb Wataghin” da
Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Julho de 2006

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

Rocco, Daniel Leandro

*R581s Síntese e avaliação do efeito magnetocalórico das
cerâmicas manganitas e do sistema La-Fe-Si / Daniel
Leandro Rocco. -- Campinas, SP : [s.n.], 2006.*

Orientador: Sérgio Gama.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Efeito magnetocalórico. 2. Manganitas. 3.
Pressão
hidrostática. 4. Síntese de materiais. I. Gama, Sérgio.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física
"Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Synthesis and magnetocaloric effect evaluation of the manganite ceramics and La-Fe-Si system
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Magnetocaloric effect
 - 2. Manganites
 - 3. Hydrostatic pressure
 - 4. Materials synthesis
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Sérgio Gama
 - Prof. Edson Passamani Caetano
 - Prof. Nilson Antunes de Oliveira
 - Prof. Flávio César Guimarães Gandra
 - Prof. Pascoal José Giclio Pagliuso
- **Data da defesa:** 20.07.2006
- **Programa de Pós Graduação em:** Física

Dedico este trabalho a um maravilhoso grupo de pessoas que torcem, incondicionalmente, pelo meu sucesso, ou seja, à minha família:

Meus preciosos pais, Claudinei Rocco e Aparecida Ribeiro Rocco.

Meus queridos irmãos, Dinei, Silvinho e Chota.

Meus adoráveis sobrinhos, Eric, Dandi, Bela, Juninho, Marcinho e Diogo

Agradecimentos

Agradeço ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

Ao professor Sergio Gama que, além de orientador, foi um grande amigo, sempre prestativo e portador de uma paciência COLOSSAL.

Agradeço ao Adelino de Aguiar Coelho pela amizade e pela enorme ajuda na parte experimental relacionada ao desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao pessoal “vida mansa” que trabalha na Unicamp: Cleuza e Célia, pelo auxílio na metalografia e conselhos sobre minha relação com a Daniela. Ao Jacaré (Orival) pelo trabalho na oficina mecânica e por ter construído o “Jacarezão”. Agradeço também ao Valter, André, João do Vácuo, Renato, Sales, Márcia, Rosa, Lucia, D. Tereza, Alfredo, Milton, Armando, Cássia e Maria Inez, pela ajuda na parte experimental e nas questões burocráticas relacionadas a este trabalho.

Aos amigos do Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais (GPCM): Alexandre, Ariana, Bráulio, Edison, Juan Carlos, Juraci, Luana, Marilza e Rock, com os quais aprendi diversas coisas de cunho científico e pessoal. Eles também foram responsáveis por tornarem a rotina do laboratório em algo muito agradável.

Agradeço a todos os amigos da APGF (associação dos pós-graduandos em física), em especial ao Felipe, André, Alex, Júlio, Edgar, Goiano e Tânia Patrícia por proporcionarem uma vida acadêmica mais divertida.

Agradeço também aos amigos e integrantes dos outros grupos (GML, difração de raios-X e Laboratório de Plasma) que muitas vezes “quebraram meu galho” de alguma forma: George, Chico Paulo, Adenilson, Luzeli e Alan. Não poderia deixar de citar nestes agradecimentos os coordenadores destes grupos: O Prof. Flávio Gandra, o Prof. Mario Bica e o Prof. Lisandro.

Agradeço ao pessoal da república CDF: Carlos, Fernando, Jorge, Marcelo e Robson., que proporcionaram um lugar tranquilo (até demais) e limpo (não muito) para morar.

Gostaria de agradecer à Daniela Mary Yamashita, a Dani, uma menina linda, inteligente, engraçada (humor negro) e portadora de uma inteligência emocional que não encontrei em qualquer outro indivíduo. Por estas e outras virtudes que não tenho receio em afirmar que amo e considero uma das pessoas mais importantes da minha vida. Foi ela também que mostrou que a fidelidade em uma relação é completamente possível.

E por fim, agradeço à todas as outras pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e que por algum motivo não tiveram seus nomes citados acima.

Índice

Resumo.....	IX
Abstract.....	X
Lista de Figuras.....	XI
Lista de Tabelas.....	XVII
Introdução.....	1
Capítulo 1 – Considerações Gerais sobre o Efeito Magnetocalórico	6
1.1 – O Efeito Magnetocalórico.....	6
1.2 - Transições de Fases e Princípio de Banerjee.....	12
Referências Bibliográficas.....	15
Capítulo 2 – Considerações Gerais sobre as Manganitas	16
2.1 – Aspectos Estruturais das Manganitas.....	16
2.2 - Dupla Troca (DT)	20
2.3 - Ordenamento de Cargas e Orbitais.....	22
2.4 - Influência do Tipo de Síntese nas Propriedades Elétricas e Magnéticas das Manganitas.	24
Referências Bibliográficas.	27
Capítulo 3 – Considerações Gerais sobre o Sistema La-Fe-Si	29
3.1 – Aspectos estruturais do sistema La(Fe,Si/Al) ₁₃	29
3.2 – Propriedades magnéticas dos Sistemas La(Fe,Si/Al) ₁₃	31
3.3 – Substituição do Fe por outro metal de transição (Co)	35
3.4 - Inserção de Elementos Intersticiais (C, N e H)	36
Referências Bibliográficas.....	42
Capítulo 4 - Procedimentos Experimentais	45

4.1 – Preparação das Amostras.....	45
Método convencional de preparação cerâmico (MCPC)	45
Método sol-gel.....	47
Método LHPG (Laser Heated Pedestal Growth)	49
Fusão em forno a arco.	50
Tratamento Térmico.	52
4.2 - Metalografia óptica.	53
4.3 – Análise por Microsonda Eletrônica.	54
4.4 – Difração de Raios-X.....	55
4.5 - Medidas de magnetização.....	56
Referências Bibliográficas.....	59
Capítulo 5 – Resultados e Discussões: Cerâmicas Manganitas	60
5.1– Difração de Raios-X e metalografia óptica.....	60
5.1.1 – Comparação da síntese das amostras por raios-X.....	61
5.1.2 Compostos com variação da razão Mn^{3+}/Mn^{4+}	63
Sistema $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$	64
Sistema $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$	66
Sistema $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$	67
5.1.3 - Compostos com a razão Mn^{3+}/Mn^{4+} constante.	69
5.2– Caracterização Magnética.	74
5.2.1 – Série variando-se a razão Mn^{3+}/Mn^{4+}	74
Sistema $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$	74
Sistema $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$	82
Sistema $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$	88
5.2.2 – Série com razão Mn^{3+}/Mn^{4+} constante	93
5.3 – Estudo do composto $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ sob pressão hidrostática.	103
Referências Bibliográficas.....	107
Capítulo 6 – Resultados e Discussões; La-Fe-Si	113
6.1 – Descoberta da Imiscibilidade.....	113

6.1.1 – Metalografia óptica e microsonda eletrônica.....	113
6.1.2 – Difração de raios-X com análises Rietveld.....	117
6.1.3 – Magnetização.....	120
6.2 – Avaliação da Extensão do Intervalo de Imiscibilidade.....	121
6.2.1 – Metalografia óptica e Microsonda eletrônica.....	122
6.2.2 – Magnetização.....	124
6.3 – Proposta de um Método para a Preparação do Material.....	125
6.3.1 – Microsonda Eletrônica.....	126
6.3.2 – Difração de Raios-X.....	128
6.3.2 – Medidas de Magnetização.....	130
Referências Bibliográficas.....	134
Conclusões.....	135

Resumo

No presente trabalho são apresentados os resultados da avaliação do Efeito Magnetocalórico (EMC) das cerâmicas manganitas e do intermetálico $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$. Para as manganitas foram produzidas amostras do tipo $\text{Tr}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (com Tr = terra-rara e M = alcalino-terroso). Em alguns conjuntos de amostras variou-se a quantidade x, ou seja, mudou-se a relação entre o Mn^{3+} e Mn^{4+} . Em outro conjunto a quantidade x era fixada em 0,4 e fazia a substituição da terra-rara pelo alcalino-terroso. Isto tinha como efeito a alteração do valor do raio iônico médio do sítio A ($\langle r_A \rangle$). As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios-X com refinamento Rietveld, metalografia óptica, e medidas magnéticas. Estas últimas permitiram o cálculo do EMC, que foi avaliado em função de x e de $\langle r_A \rangle$. Chegou-se a conclusão que à medida que $\langle r_A \rangle$ diminuí há um aumento do acoplamento spin-rede que promove uma mudança do caráter da transição magnética de segunda para primeira ordem, provocando, portanto, um aumento do EMC.

O outro material estudado foi o sistema metálico $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$, cujo método de obtenção é por meio de fusão em forno a arco. Na verdade, é assim que todos os trabalhos da literatura sugerem preparar esta liga. Porém, descobriu-se neste trabalho de doutorado um intervalo de imiscibilidade, ainda não reportado na literatura, que origina-se no sistema binário La-Fe, e se expande para a liga ternária. Este fato tem implicações importantíssimas, pois comprova que apenas pelo processo de fusão da liga não é possível a obtenção deste material de forma monofásica. Então, se propõe uma nova forma de preparação do material que consiste na fusão em forno a arco com uma posterior pulverização das amostras e um tratamento térmico por longos períodos em atmosfera inerte.

Abstract

In the present work we show the results of the Magnetocaloric effect evaluation for ceramics manganites and for $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ intermetallic. The manganites sample produced were of $\text{Tr}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (Tr = rare-earth and M = alkaline earth) type. In one sample group it was changed the quantity x , or equivalently, the relation between the Mn^{3+} and Mn^{4+} . On the other sample set, the x amount was fixed in 0.4 and the replacement was from the rare-earth to alkaline earth. This had as effect the variation of the value of the average ionic radius ($\langle r_A \rangle$) of site A. The samples that obtained were characterised by x-Rays diffraction with Rietveld analyses, optic metallographic and magnetic measurements. The latter made possible the calculation of the MCE, which was evaluated as a function of x and $\langle r_A \rangle$. We conclude that as soon as $\langle r_A \rangle$ diminishes there is an increase of the spin-lattice coupling that promotes a change in the magnetic transition order, causing, than, an increase of MCE.

The second material studied was the metallic system $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$, which preparation method is by arc-melting. In fact, in other works this material was obtained using this technic, but it was discovered in this Ph. D. work an immiscibility interval, until now not reported. This miscibility gap has its origin in the binary La-Fe phase diagram, and it extends for ternary alloy. This fact has an important implication, because it shows that with only the fusion process of the alloy it is impossible to obtain a single phase material. So, we propose a new way for material preparation that consists in the arc-melting with followed by sample milling and heat-treatment for a long time in an inert atmosphere.

Lista de Figuras

Capítulo 1 – Considerações Gerais sobre o Efeito Magnetocalórico

Figura 1.1 – Diagrama da entropia pela temperatura para um material ferromagnético perto da temperatura de Curie7

Figura 1.2 – Duas curvas de MxH em temperaturas T_u e T_{u-1} constantes (isotermas) em torno da transição magnética mostrando a definição das grandezas utilizadas no cálculo do EMC.....11

Capítulo 2 – Considerações Gerais sobre as Manganitas

Figura 2.1 – a) Célula unitária da estrutura perovskita. b) Estrutura cristalina da perovskita em um arranjo cúbico dos íons de Mn17

Figura 2.2 – Estrutura cristalina das manganitas em simetria Romboédrica (esquerda) e ortorrômbica (direita).....18

Figura 2.3 – Diagrama de energia dos orbitais d de um metal de transição livre, em um campo cristalino do octaedro formado pelos átomos de O e em um octaedro com distorção (efeito Jahn-Teller) [5].....19

Figura 2.4 – Esquema do mecanismo de dupla troca (DT) proposto por C. Zener [10].....21

Figura 2.5 – Tipos de ordenamentos magnéticos encontrados nas manganitas. Os sinais positivos e negativos simbolizam a orientação dos spins do íon de Manganês ao longo de determinada direção, enquanto o cubo representa uma célula unitária magnética. (Retirado da referência [3]).....21

Figura 2.6 – Ilustração do ordenamento de cargas do Mn^{4+} e ordenamento orbital do Mn^{3+} do composto $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ para (a) $x = 1/2$ e (b) $x = 2/3$. (Reproduzido [3]).....23

Figura 2.7 – Curvas de (a) magnetização e (b) resistividade em função da temperatura da manganita $Nd_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ 24

Figura 2.8 – Curvas da resistividade vs temperatura de um monocristal e policristais sinterizados em temperaturas diferentes do composto $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$. (Reproduzido de [20]).....25

Capítulo 3 – Considerações Gerais sobre o Sistema La-Fe-Si

Figura 3.1 – Diagrama de fases do sistema binário La-Fe [3].....30

Figura 3.2 – a) Estrutura cúbica tipo NaZn_{13} de um hipotético composto do tipo LaFe_{13} . b) Projeção do plano (001) de parte da unidade celular mostrando os icosaedros formados pelos 12 átomos de Fe^{II} rodeando o átomo de Fe^{I} . (Reproduzido da ref. [4]).....**30**

Figura 3.3 - a) Diagrama de fases magnéticas do composto $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$. b) Momento de saturação em função da composição x para as amostras de $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$. (Reproduzido da Ref. [15]).....**33**

Figura 3.4 – Ao Alto acoplamento ferromagnético entre os átomos de Fe que formam o icosaedro. Abaixo ilustrações dos quatro (a, b, c e d) modelos de estruturas antiferromagnéticas do $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$. Cada spin representa o spin total do icosaedro de Fe. As linhas pontilhadas são guias para os olhos enquanto as sólidas indicam a célula unitária magnética. (Reproduzido de [6,16]).....**34**

Figura 3.5 – Variação da entropia em função da temperatura do composto $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11,83}\text{Al}_{1,17}$ ($x = 0,06$ e $0,08$) e do Gd para $\Delta H = 5$ e 2 T. As linhas sólida são resultados teóricos calculados na aproximação de campo molecular. (Reproduzido da ref. [24]).....**36**

Figura 3.6 – Projeção do plano [001] mostrando a posição dos átomos de C, N ou H que se alojam intersticialmente entre quatro icosaedros e dois átomos de La. Na figura o FeI esta no plano $z = 0$ [6].....**37**

Figura 3.7 – Curvas representativas do EMC dos compostos $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{C}_x$ ($x = 0, 0,2, 0,4$ e $0,6$) e do Gd em variações de campos de 5 T [25].....**38**

Figura 3.8 – (a) Curvas de M vs T em campo de $0,01$ T para as amostras $\text{LaFe}_{11,5}\text{Al}_{1,5}\text{C}_x$ ($x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ e $0,5$), no detalhe a curva para $x = 0$ (antiferromagnética). b) Curvas representativas do EMC para $\Delta H = 2$ e 5 T das amostras estudadas e do Gd.....**39**

Figura 3.9 – a) Curva de M vs T da amostra $\text{LaFe}_{11}\text{Si}_2$ e seu nitreto. b) Curvas de M vs T em campo de $0,04$ T das amostras $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x\text{N}_y$: $\text{LaFe}_{11,5}\text{Al}_{1,5}\text{N}_{2,9}$, $\text{LaFe}_{10,5}\text{Al}_{2,5}\text{N}_{2,6}$, $\text{LaFe}_{9,5}\text{Al}_{3,5}\text{N}_{2,0}$ e $\text{LaFe}_{8,5}\text{Al}_{4,5}\text{N}_{1,7}$. Os quadrados abertos são as curvas das amostras sem nitrogênio, enquanto que as quadrados preenchidos são os respectivos nitretos.....**40**

Figura 3.10 – Magnetização em função da temperatura para os compostos $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}\text{H}_y$ em campos de 2 T.....**41**

Figura 3.11 – Curvas da variação da entropia para o composto $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}\text{H}_y$ em variações de campos de 2 e 5 T.....**41**

Capítulo 4 - Procedimentos Experimentais

Figura 4.1 – Esquema do processo de preparação da amostra por LHPG.....**49**

Figura 4.2 – Botão de uma amostra de La-Fe-Si fundida no forno a arco e cortada transversalmente.....	54
Figura 4.3 – Planilha com parâmetros de refinamento do programa DBWS da amostra $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	55
Figura 4.4 – Célula de CuBe utilizada nas medidas de pressão hidrostática. a) Célula montada. b) Célula desmontada mostrando seus componentes internos.....	58
Capítulo 5 – Resultados e Discussões: Cerâmicas Manganitas	
Figura 5.1 - Difratogramas de raios-X mostrando a evolução da formação da estrutura perovskita durante preparação por MCPC da amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	61
Figura 5.2 – Difratogramas de raios-X mostrando a evolução da formação da estrutura perovskita durante preparação por SG da amostra $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	62
Figura 5.3 – Metalografias ópticas da manganita $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ preparada por: a) MCPC, b) Sol Gel e c) LHPG. (a escala corresponde a 10 μm).....	63
Figura 5.4 – a) Difratogramas das três amostras estudadas do sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. b) Difratograma com refinamento Rietveld do composto $\text{Pr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	64
Figura 5.5 – a) Parâmetros de rede e b) Volume da célula unitária em função da quantidade, x, de átomos de Ca.....	65
Figura 5.6 – (Topo) Variação do volume da célula unitária e (Base) dos parâmetros de rede, a, b e c em função da quantidade x de átomos de Sr para o sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	67
Figura 5.7 – (a) Difratogramas de raios-X das amostras do sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (x = 0,2, 0,4 e 0,5). (b) Parte dos difratogramas com seus respectivos ajustes Rietveld das amostras com x = 0,2 e 0,5, mostrando os picos com seus respectivas índices de Miller.....	68
Figura 5.8 – (Topo) Dependência do volume da célula unitária e (Base) dos parâmetros de rede com a quantidade x de átomos de Sr do composto $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	69
Figura 5.9 – Difratogramas de raios-X das manganitas $\text{Tr}_{0,6}\text{M}_{0,4}\text{MnO}_3$ (Tr = Sm, Pr, La, Nd; M = Sr e Ca) com estrutura ortorrômbica.....	70
Figura 5.10 – Difratogramas de raios-X com refinamento Rietveld das manganitas (a) $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ e (b) $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	71
Figura 5.11 – Difratograma de raios-X com refinamento Rietveld da amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	72
Figura 5.12 – Dependência do volume da célula unitária com o raio iônico médio do sítio A das amostras com estrutura ortorrômbica.....	73

Figura 5.13 – Diagrama de fases elétricas e magnéticas do sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, mostrando os limites de existência das fases: PMI-paramagnética isolante, SCI-spin-canted isolante, FMI-ferromagnética isolante, CO-AFMI-antiferromagnética com ordenamento de cargas (reproduzido de [19]).....	75
Figura 5.14 – Curva da magnetização vs temperatura com campo de 0,02 T das amostras $\text{Pr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ (a) e $\text{Pr}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{MnO}_3$ (b).....	76
Figura 5.15– Curvas da suscetibilidade ac, χ_{ac} , em função da temperatura para frequências de 10, 30 e 150 Hz do composto $\text{Pr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	78
Figura 5.16 – Magnetização em função do campo magnético aplicado com temperatura de 4 K das amostras com $x = 0,20$ e $0,35$ (a linha contínua sobre os quadrados abertos é apenas uma guia para os olhos).....	80
Figura 5.17 – Curvas da magnetização versus campo magnético aplicado com temperatura constante (isotermas) da amostra $\text{Pr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	80
Figura 5.18 – (a) Variação da entropia em função da temperatura para variações de campos magnéticos de 1, 2, 3, 4 e 5 Tesla. (b) Valor do pico da variação da entropia em função de ΔH	81
Figura 5.19 – Magnetização em função da temperatura com $H = 0,02$ T das amostras com $x = 0,35, 0,4$ e $0,5$	82
Figura 5.20 – Magnetização em função do campo magnético aplicado com $T = 4$ K para as amostras do sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	85
Figura 5.21 – (figura ao alto). Curvas da magnetização em função da temperatura em vários campos desde 0,02 T até 5 T. (figura abaixo) Variação da entropia versus temperatura com variação de campo de 5 T calculado a partir das curvas $M(H)$	86
Figura 5.22 – a) Magnetização em função de H em temperaturas constantes (isotermas). b) Variação da entropia (EMC) determinada a parti das curvas $M(H)$ da amostra com $x = 0,35$	87
Figura 5.23 – a) Dependência do pico de ΔS com a variação do campo magnético aplicado para a amostra $\text{Pr}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3$. b) Valores do pico da variação de entropia magnética relacionados à TC das três amostras do sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	88
Figura 5.24 – Diagrama de fases magnéticas do sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (reproduzido da ref. [9]).....	89
Figura 5.25 – Curvas da magnetização em função da temperatura sob campo magnético de 0,02 T para o sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	90

Figura 5.26 – a) Curvas da magnetização versus campo magnético aplicado em temperatura de 4 K do sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. b) Magnetização em função do campo magnético em temperaturas ao redor de T_C da amostra $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$	91
Figura 5.27 – a) Variação da entropia em função da temperatura para ΔH de 1, 2, 3, 4 e 5 T da amostra $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$. b) Valores do pico da variação da entropia para $\Delta H = 5$ T para as amostras com $x = 0,2, 0,4$ e $0,5$	92
Figura 5.28 – Curvas da magnetização vs temperatura em baixo campo das amostras $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	95
Figura 5.29 – Variação de T_C com o raio iônico médio do sítio A ($\langle r_A \rangle$) e com o fator de tolerância para as amostras $\text{Tr}_{0,6}\text{M}_{0,4}\text{MnO}_3$ ($\text{Tr} = \text{terra-rara}$ e $\text{M} = \text{alcalino-terroso}$).....	95
Figura 5.30 – Magnetização função do campo magnético aplicado para temperaturas constantes e ao redor de T_C das amostras a) $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ e b) $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	97
Figura 5.31 – Variação da entropia em função da temperatura para variações de campo de 1, 2, 3, 4 e 5 T para as amostras a) $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ e b) $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	98
Figura 5.32 – Pico do EMC em função da variação do campo magnético para a amostra $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$. Note o deslocamento em temperatura do valor do pico.....	98
Figura 5.33 – Variação da entropia dos compostos $\text{Tr}_{0,6}\text{M}_{0,4}\text{MnO}_3$ em função do raio iônico médio do sítio A e do fator de tolerância (eixo horizontal superior).....	99
Figura 5.34 – Gráficos de H/M em função de M^2 das amostras: a) $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$, b) $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, c) $\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ e d) $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	101
Figura 5.35 – a) Magnetização em função da temperatura para $H = 0,02$ T da amostra $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$. b) Curva $M(T)$ mostrando o deslocamento da transição estrutural em diferentes pressões hidrostáticas. c) Curva $M(T)$ mostrando o deslocamento de T_C com a pressão.....	104
Figura 5.36 – Variação da entropia magnética em função da temperatura da amostra $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ em pressões de 0, 2,21, 4,59 e 6,77 kbar.....	105

Capítulo 6 – Resultados e Discussões; La-Fe-Si

Figura 6.1 – Foto capturada por um microscópio tipo lupa da secção transversal do botão da amostra $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ como fundida.....	114
Figura 6.2 – a) Imagem obtida com o MEV mostrando a microestrutura da amostra na interface entre os dois líquidos. b) Imagem com maior aumento da região do topo mostrando a existência de quatro fases, as quais estão numeradas.....	115

Figura 6.3 – a) Imagem feita pelo MEV da amostra $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ tratada 28 dias mostrando a interface entre os líquidos. b) Imagem de uma região do topo ampliada mostrando a presença das fases 1, 2 e 3.....	117
Figura 6.4 – Difratoograma de raios-X com refinamento Rietveld da amostra como fundida de composição nominal $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$. As flechas indicam picos da fase α -(Fe,Si) enquanto os asteriscos indicam os picos da fase LaFeSi	118
Figura 6.5 – a) Difratoograma de raios-X com o refinamento Rietveld do topo da amostra $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ tratada 28 dias. b) Difratoograma e refinamento da base, os asteriscos são os picos da fase LaFeSi , enquanto que a flecha é da α -(Fe,Si).....	119
Figura 6.6 – a) Magnetização vs temperatura em campo de 0,02 T e b) curvas de $M \times H$ em $T = 4$ K da região do topo e da base da amostra $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ tratada 28 dias.....	121
Figura 6.7 – Imagens obtidas com o MEV das amostras a) $\text{LaFe}_{12}\text{Si}$ b) $\text{La}_{1,5}\text{Fe}_{11}\text{Si}_{1,5}$, c) $\text{La}_2\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ e d) $\text{La}_{1,5}\text{Fe}_{11}\text{Si}_{1,5}$ com maior resolução mostrando a presença das três fases já mencionadas acima.....	122
Figura 6.8 – Diagrama de fases mostrando a possível extensão do intervalo de imiscibilidade do sistema La-Fe-Si.....	124
Figura 6.9 – Curvas da magnetização versus a temperatura para $H = 0,02$ T das amostras do conjunto com razão $\text{La/Si} = 1$	125
Figura 6.10 – a) Imagem obtida com MEV da superfície da amostra $\text{La}(\text{FeSi})_{11,8}$ e b) imagem da mesma amostra com maior aumento mostrando a presença de 3 fases. c) Imagem da amostra $\text{La}(\text{FeSi})_{7,47}$ e d) imagem com maior aumento da mesma amostra mostrando duas fases presentes.....	127
Figura 6.11 – a) Difratoograma de raios-X com ajuste Rietveld da amostra $\text{La}(\text{Fe,Si})_{11,8}$. b) Difratoograma e ajuste da amostra $\text{La}(\text{Fe,Si})_{7,47}$	129
Figura 6.12 – Evolução da fase α -(Fe,Si) em função da quantidade: $\text{Fe} + \text{Si}$	130
Figura 6.13 – a) Curvas de M vs T em campo de 0,02 T. b) Curvas de $M \times H$ na temperatura de 4 K das quatro amostras estudadas.....	131
Figura 6.14 – a) Curvas da magnetização em função do campo magnético aplicado para temperaturas constantes ao redor de TC. b) Variação da entropia em função da temperatura para variações de campo magnético de 1, 2, 3, 4 e 5 T da amostra $\text{La}(\text{Fe,Si})_{7,47}$	132
Figura 6.15 – Gráfico da H/M em função de M^2 da amostra $\text{La}(\text{Fe,Si})_{7,47}$	133

Lista de Tabelas

Capítulo 3 – Considerações Gerais sobre o Sistema La-Fe-Si

Tabela 3.1 – Valores da temperatura Curie (TC) e da magnetização de saturação dos compostos estudados por T. T. M. Palstra**31**

Capítulo 4 - Procedimentos Experimentais

Tabela 4.1 – Valores de pureza e fabricante dos reagentes utilizados na produção das manganitas.....**47**

Tabela 4.2 – Amostras de Manganitas preparadas e a respectiva forma de preparação. Em negrito as amostras com a mesma razão Mn^{3+}/Mn^{4+} **50**

Tabela 4.3 – Diagrama ternário composicional do sistema La-Fe-Si mostrando as posições das amostras das quatro séries produzidas por fusão em forno a arco.....**51**

Tabela 4.4 – Composições preparadas do sistema La-Fe-Si.....**51**

Capítulo 5 – Resultados e Discussões: Cerâmicas Manganitas

Tabela 5.1 – Parâmetros cristalográficos: estrutura, grupo espacial, parâmetros de rede a, b e c, volume da célula unitária (V) e.....**72**

Tabela 5.2 – Valores das temperaturas críticas dos ordenamentos antiferro e ferromagnético, de ordenamento de cargas e valores de T₀ para as amostras da série Pr_{1-x}Ca_xMnO₃.....**77**

Tabela 5.3 – Estrutura, raio iônico médio do sítio a (<ra>) e fator de tolerância, t, dos compostos com razão Mn^{3+}/Mn^{4+} constante.....**94**

Tabela 5.4 – Valores da posição do pico do EMC (ΔS) juntamente com o TC, da largura a meia altura do pico e da capacidade refrigerante (q) dos compostos.....**103**

Capítulo 6 – Resultados e Discussões; La-Fe-Si

Tabela 6.1 – Porcentagem atômica de cada elemento em cada uma das quatro fases obtidas em três diferentes regiões da amostra.....**115**

Tabela 6.2 – Estrutura, valores dos parâmetros de rede, densidade e quantidade das fases presentes na amostra como fundida $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$. Dados extraídos do refinamento Rietveld.....	118
Tabela 6.3 – Valores das quantidades das fases presentes no topo e na base da amostra $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ tratada 28 dias.....	120
Tabela 6.4 – Valores da porcentagem atômica de La, Fe e Si presentes na fase $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ em seis amostras diferentes.....	124
Tabela 6.5 – Composições das amostras preparadas com excesso de La.....	126
Tabela 6.6 – Composição medida com a microsonda da fase de interesse $[\text{La}(\text{FeSi})_{13}]$ formada na preparação das amostras.....	128
Tabela 6.7 – Porcentagem em massa das fases α -(Fe,Si), $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$, LaFeSi , $\text{La}(\text{OH})_3$ e La_2O_3 presentes nas amostras estudadas.....	129

Introdução

A aplicação adiabática de um campo magnético em um material magnético promove uma mudança em sua temperatura inicial por um certo valor ΔT_{ad} . Este efeito é conhecido desde 1881 [1] e é chamado de *Efeito Magnetocalórico* (EMC). A intensidade do EMC depende do valor da variação do campo magnético e da temperatura em que ele é medido, e sua obtenção se dá de duas formas, direta e indireta, sendo que por esta última utilizam-se medidas de magnetização e/ou calor específico.

A relevância em se estudar o EMC é a possibilidade concreta de se construir refrigeradores magnéticos. Na refrigeração magnética (RM) as máquinas são desenvolvidas utilizando um material magnético (sólido) ao invés do gás utilizado na refrigeração convencional. A magnetização/desmagnetização do material faz o papel da compressão/descompressão do gás. Outra diferença é que na refrigeração convencional a pressão é utilizada como um parâmetro externo e é responsável pela dinâmica de refrigeração, enquanto que na RM o parâmetro externo será o campo magnético. As vantagens da refrigeração magnética com relação à refrigeração convencional (gás) são, por exemplo, a ausência total de compostos químicos gasosos como CFCs (cloro, flúor e carbono) ou HFCs (hidrofluorcarbono), que são nocivos à camada de ozônio ou provocam o efeito estufa, respectivamente. Outra vantagem é a maior eficiência de congelamento. No trabalho de C. Zimm e colaboradores [2], por exemplo, é apresentado um refrigerador magnético utilizando o Gd como material refrigerante, que mostrou uma eficiência de 60 % do limite teórico. Este valor é maior que os 40 % dos melhores refrigeradores de compressão a gás. Os refrigeradores magnéticos serão mais compactos, tendo em vista a utilização de um material sólido ao invés de um gás. E por fim, o refrigerador magnético gerará menos ruído que os refrigeradores a gás, pois não utilizarão compressores nos ciclos termodinâmicos.

A refrigeração magnética não é mais um problema de engenharia, mas sim de ciência dos materiais, pois os materiais utilizados como protótipos até hoje necessitam de altos campos magnéticos (3 – 5 T) para se alcançar valores apreciáveis na variação da temperatura. Estes valores de campos inviabilizam a utilização de ímãs permanentes na

RM, sendo necessário, portanto, o uso de imãs supercondutores que necessitam de resfriamento (nitrogênio líquido ou hélio líquido) para atingir seu estado supercondutor. Sendo assim, a pesquisa em novos materiais que apresentem uma grande variação de temperatura em baixos campos magnéticos é de extrema importância. Por este motivo, esta tese tem como objetivo a otimização do método de síntese, a caracterização estrutural, magnética e avaliação do EMC de dois tipos de compostos: as cerâmicas manganitas e compostos do sistema intermetálico La-Fe-Si.

As cerâmicas manganitas são compostos interessantes do ponto de vista da refrigeração magnética por apresentarem algumas características importantes. Uma delas é o fato de ser um óxido, podendo, portanto, trabalhar ao ar sem o indesejável ataque de oxigênio. Outra grande vantagem é o fato de seu processo de fabricação ser bem estabelecido. São materiais baratos quando comparados com outros, tais como: o Gd e Gd-Ge-Si. Por fim, não se pode deixar de destacar a grande magnetorresistência das manganitas, que as fazem apresentar um baixo aquecimento por corrente de indução.

Já as ligas La-Fe-Si são materiais com grande potencial no contexto da refrigeração magnética por apresentarem um EMC gigante em torno da temperatura de transição magnética (T_C). Vale lembrar que o termo “EMC gigante” foi usado pela primeira vez por Gschneidner e Pecharsky [3] e foi utilizado para representar a magnitude do efeito, em termos da variação da entropia magnética, observado no composto Gd-Ge-Si, que na ocasião foi de aproximadamente 19 J/kg K, para uma variação de campo de 5 T. As manganitas, por exemplo, apresentam um efeito dito “convencional”, pois dificilmente alcançam valores maiores que 15 J/kg K para campos de 5 T. Já o termo “EMC colossal” está associado à valores do EMC que ultrapassam o limite termodinâmico definido por $R \ln(2J + 1)$. O termo foi cunhado por Gama e colaboradores [4] quando observaram o EMC colossal no composto MnAs sob pressão hidrostática, que na ocasião encontraram um valor de aproximadamente 260 J/kg K para uma variação de campo de 5 T e pressão de 2,2 kbar. No caso do La-Fe-Si o efeito de magnitude gigante se deve à ocorrência de uma variação abrupta do volume da célula unitária em T_C . Uma grande virtude destes materiais é o fato do T_C ser sintonizável desde 200 K até acima da temperatura ambiente pela inserção de hidrogênio intersticial ou pela adição do elemento Co. Entretanto, o grande problema destas ligas é a observação de α -Fe segregado na microestrutura quando se utiliza

o procedimento de fusão sugerido na literatura. Na verdade, esta segregação deve-se a um intervalo de imiscibilidade que surge no sistema binário La-Fe e se estende para o sistema ternário (pseudo-binário) em questão (La-Fe-Si). A descoberta deste intervalo de imiscibilidade é inédita e é apresentada com maiores detalhes no capítulo 6 deste trabalho. A presente tese ainda traz, no capítulo 1, o fundamento teórico do EMC assim como as grandezas que o representam. No capítulo 2 apresentam-se as propriedades físicas fundamentais das manganitas. O capítulo 4 se ocupa de detalhar o procedimento utilizado na confecção das amostras estudadas e também de mostrar os principais detalhes das técnicas utilizadas na caracterização das amostras produzidas. Os resultados e discussões referentes ao estudo das manganitas são apresentados no capítulo 5, e o capítulo 6 traz os principais resultados obtidos no estudo da liga La-Fe-Si. E por fim, as principais conclusões deste trabalho são sintetizadas na última seção.

Detalhamento dos Objetivos

Manganitas

Com relação às manganitas, os objetivos principais são primeiramente averiguar as vantagens no processo de preparação da amostra $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ utilizando três métodos distintos: o método padrão de preparação cerâmico, o método sol-gel e o LHPG (Laser Heated Pedestal Growth). Serão avaliadas as temperaturas de sinterização/calcinação e os tempos de utilização de fornos necessários para se obter amostras com boa qualidade cristalina. Também se investigará em qual dos métodos se obtém amostras mais homogêneas e com menor porosidade.

Além disso, serão analisadas as propriedades estruturais, magnéticas e do EMC de três diferentes sistemas de manganitas de composição $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Será avaliada a influência da substituição do terra-rara pelo alcalino terroso no regime de composição correspondente a $x \leq 0,5$. Mais especificamente, estudar-se-ão as mudanças estruturais e magnéticas em função do raio iônico médio do sítio A ($\langle r_A \rangle$).

Um outro grupo de manganitas que será investigado é aquele em que se manteve a razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ constante em 3/2, e se avaliará a influência da ocupação do sítio A, com

elementos de diferentes raios iônicos, nas propriedades estruturais, magnéticas e o EMC dos compostos de estequiometria $\text{Tr}_{0,6}\text{M}_{0,4}\text{MnO}_3$ (com Tr = La, Nd, Pr e Sm e M = Sr e Ca).

Intermetálico La-Fe-Si

Primeiramente, será investigado o motivo da inevitável presença da fase α -(Fe,Si) nas amostras de $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ preparadas por fusão em forno a arco. Em seguida, a extensão do intervalo de imiscibilidade da liga ternária será avaliada. E por fim, uma nova forma de preparação destes materiais é testada.

Referências Bibliográficas

- [1] E. Warburg. *Magnetische Untersuchungen*. Ann. Phys. 13, 141 (1881).
- [2] C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V. Pecharsky and K. Geschneidner Jr. *sdfasdfsdfasdfs*. Adv. Cryog. Eng. 43, 1759-1766 (1998).
- [3] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr. Phys. Rev. Lett. 78, 4494 (1997).
- [4] S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. M. G. Carvalho, F. C. G. Gandra, P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, Phys. Rev. Lett. 93, 237202 (2004).

Capítulo 1 - Considerações Gerais sobre o Efeito Magnetocalórico (EMC).

1.1 – O Efeito Magnetocalórico.

O efeito magnetocalórico (EMC) é intrínseco aos materiais magnéticos e corresponde à variação da temperatura do material, quando este é submetido a uma variação de campo magnético externo. O EMC foi primeiramente observado no ferro por Warburg [1], e está diretamente relacionado ao acoplamento spin-rede [2], de forma que a aplicação do campo magnético promove o alinhamento dos spins, o que pode ser interpretado como uma diminuição da entropia magnética (S_m) do material. Sob condições adiabáticas, a variação de ΔS_m será compensada por uma mudança igual à entropia associada à rede, resultando em uma mudança da temperatura do material. Ambas grandezas características do EMC de um material ferromagnético, em pressão constante e próximo de sua temperatura de ordenamento magnético (T_C), são apresentadas na Figura 1.1. As linhas contínuas são as entropias totais (S) do sistema para dois valores de campos magnéticos, conseqüentemente são funções do campo magnético (H) e da temperatura absoluta (T). Em primeira aproximação, S pode ser escrita como a soma das entropias magnética (S_M), da rede (S_R) e eletrônica (S_e):

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_R(T) + S_e(T) \quad (1.1)$$

As duas curvas representando as entropias totais na Figura 1.1 descrevem o sistema em campo $H_0 = 0$ e a campo H_1 . Note que as entropias relacionadas à rede e aos elétrons (linha pontilhada $\equiv S_R + S_e$) não dependem, nesta aproximação, do campo magnético aplicado. Por outro lado, a entropia magnética (linha tracejada $\equiv S_M$) depende fortemente dos campos H_0 e H_1 . Se o campo for aplicado de forma adiabática, ou seja, se não houver troca de calor entre a amostra e o meio externo, o EMC pode ser visualizado como a diferença iso-

entrópica das temperaturas T_1 e T_0 ($\Delta T_{ad} = T_1 - T_0$), como mostrado pela flecha horizontal da Figura 1.1. Outra grandeza que representa o EMC, obtida quando o campo é aplicado de forma isotérmica, é a variação da entropia magnética $\Delta S_M = S_1 - S_0$, ilustrada pela flecha vertical da Figura 1.1. Observe que a variação da entropia total, nesta aproximação, na verdade, é equivalente à variação da entropia magnética, já que as entropias da rede e eletrônica não dependem do campo.

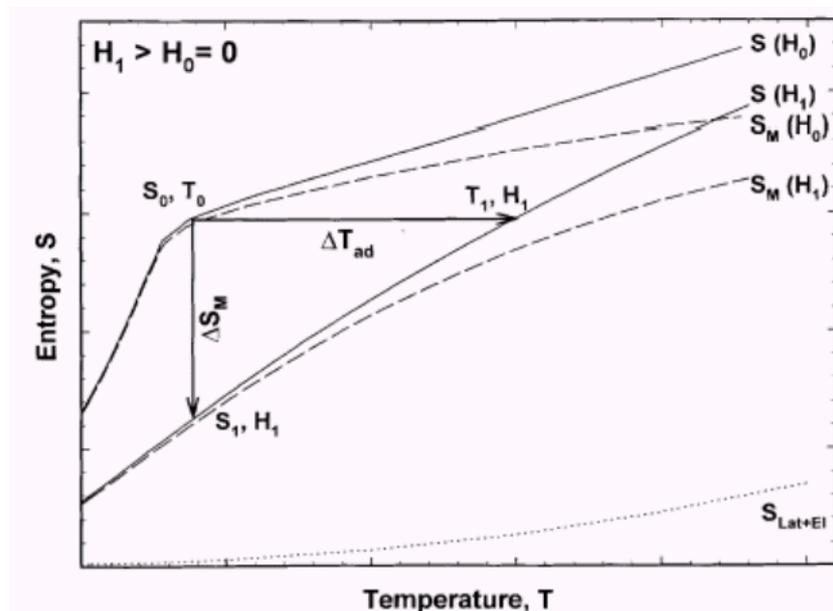


Figura 1.1 – Diagrama da entropia pela temperatura para um material ferromagnético perto da temperatura de Curie (Retirada da Ref. [3]).

Uma simples análise nas grandezas representativas do EMC ilustradas acima indica claramente, que, para variações de campo positivas, a variação da entropia magnética (ou total) (ΔS) é negativa, enquanto ΔT_{ad} é positivo. Isto para o caso de um material ferromagnético. O parâmetro ΔS fornece a informação da quantidade de calor trocado pelo material magnético e sua vizinhança, quando submetido à variação de campo citada anteriormente. Porém, é necessário que o processo seja isotérmico. Em outras palavras, quanto maior for ΔS , maior será a quantidade de calor trocada entre o material e sua vizinhança.

A obtenção das grandezas características do EMC (ΔT_{ad} e ΔS) pode ser feita utilizando técnicas *diretas* e *indiretas*. A única grandeza que pode ser medida *diretamente* é a variação adiabática da temperatura, que envolve a medida da temperatura da amostra (T_1 e T_2) em campos magnéticos H_1 e H_2 , onde os subscritos 1 e 2 representam a temperatura e campo magnético inicial e final, respectivamente. Usualmente, em medidas diretas, o campo magnético inicial (H_1) é zero [4]. Então, ΔT_{ad} será a diferença de temperatura, $T_2 - T_1$, em variações de campos de $\Delta H = H_2 - H_1$. Já as técnicas indiretas possibilitam a obtenção dos valores de EMC utilizando equações que serão desenvolvidas abaixo.

Para se determinar a expressão da grandeza ΔS será utilizada a energia livre de Gibbs, pois este potencial termodinâmico é usado para sistemas descritos em função da temperatura (T), pressão (P) e campo magnético (H) constantes [5], que é justamente a situação na qual as medidas de interesse para o cálculo do EMC são realizadas. A energia livre de Gibbs como uma função T , pressão externa aplicada (P) e campo magnético aplicado (H) é dada por:

$$G = U - TS + pV - MH, \quad (1.2)$$

em que U é a energia interna, S é a entropia, V o volume e M a magnetização. A diferencial total de G é:

$$dG = Vdp - SdT - MdH. \quad (1.3)$$

Os parâmetros internos (V , S e M) da energia livre de Gibbs (G), podem ser determinados pelas seguintes expressões:

$$S(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (1.4)$$

$$M(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, p} \quad (1.5)$$

$$V(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, H} \quad (1.6)$$

A então chamada relação de Maxwell pode ser obtida a partir das equações (1.5) e (1.4):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, p} = - \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (1.7)$$

Vale ressaltar que outras duas equações de Maxwell podem ser obtidas a partir das equações (1.4), (1.5) e (1.6) [5].

Integrando a equação (1.7) em um regime isotérmico e isobárico, obtém-se:

$$\Delta S(T, \Delta H) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.8)$$

A equação 1.8 permite obter de forma indireta uma das grandezas representativas do EMC. Note que ΔS é proporcional à derivada da magnetização em relação à temperatura a campo constante, e também à variação do campo magnético. Para materiais paramagnéticos e ferromagnéticos simples a magnetização a campo constante decresce com o aumento da temperatura, de forma que $(\partial M / \partial T)$ é negativa, e conseqüentemente ΔS também o será, como previsto no diagrama da Figura 1.1.

A outra grandeza que representa o EMC é ΔT_{ad} , cuja expressão será determinada partindo da dependência da entropia com a temperatura e campo magnético aplicado:

$$S = S(T, H) \quad (1.9)$$

Diferenciando-se a equação acima e multiplicando-se por T, se tem:

$$T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (1.10)$$

Utilizando a segunda lei da termodinâmica, $TdS = dQ$, e lembrando que o campo é aplicado de forma adiabática, $dQ = 0$, chega-se à:

$$0 = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (1.11)$$

Definindo a capacidade térmica à campo constante [5] como:

$$C(T, H)_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT \quad (1.12)$$

Substituindo (1.12) em (1.11) e utilizando a relação de Maxwell (1.7), encontra-se a seguinte expressão:

$$C(T, H) dT = -T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.13)$$

Separando a equação acima de forma adequada:

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C(T, H)} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.14)$$

Após a integração em um processo isobárico e adiabático, chega-se à seguinte expressão:

$$\Delta T_{ad} = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C(T,H)} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.15)$$

Assim como para ΔS , a expressão para ΔT_{ad} é proporcional à derivada $(\partial M/\partial T)$, à temperatura absoluta e inversamente proporcional à capacidade térmica. Note agora que pelo fato de $(\partial M/\partial T)$ ser negativo, o EMC em termos de ΔT_{ad} é positivo. A dependência de ambas as grandezas representativas do EMC da derivada da magnetização em relação à temperatura indica claramente que o máximo valor de ΔT_{ad} e ΔS_T será encontrado, para materiais ferromagnéticos simples, na região de temperatura onde acontece a transição magnética, ao passo que antes e depois da transição o valor do EMC é menor.

As equações (1.8) e (1.15) permitem determinar o EMC de forma indireta através de medidas de magnetização e calor específico. As medidas de calor específico para ambos os valores de campo permitem determinar as duas grandezas; ΔT_{ad} e ΔS . Em particular, o uso de medidas da magnetização em função da temperatura na equação (1.8) pode gerar alguns problemas no cálculo quando a transição magnética acontece de forma descontínua, ou seja, com uma queda muito abrupta da magnetização. Isto acarretaria uma divergência da derivada, mas em princípio o cálculo pode ser feito sem problemas, se forem usados os critérios de cálculo numérico adequados.

Por motivos práticos é preferido que a medida magnética para o cálculo de ΔS seja da magnetização em função do campo magnético aplicado em temperaturas constantes (isotermas), preferencialmente utilizando intervalos pequenos de temperatura, e que a equação (1.8) seja utilizada de uma forma mais apropriada com uma aproximação numérica, como sugerido por V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr. [4] e utilizada neste trabalho:

$$\Delta S_T(T) = \frac{1}{2\delta T} \left(\delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k \delta H_k + \delta M_n \delta H_n \right), \quad (1.16)$$

em que $\delta T = T_u - T_{u-1}$ é a diferença de temperatura entre as duas isotermas (Figura 1.2), n é o número de pontos medidos para cada uma das isotermas com mudança de campo de $H_1 = H_I$ até $H_n = H_F$ com o passo em campo de $\delta H = \Delta H/(n-1)$. O termo δM_k é a diferença na magnetização, $[M(T_u)_k - M(T_{u-1})_k]$, nas temperaturas de T_u e T_{u-1} para cada campo magnético de 1 a n . Todas as grandezas mencionadas acima podem ser identificadas na

Figura 1.2, que traz duas curvas da magnetização em função do campo magnético para duas temperaturas em torno de T_C . O erro associado ao cálculo de ΔS foi estimado por V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr [4]. Para isso, utilizaram a equação (1.17) que depende das incertezas nos valores da temperatura (σT), da magnetização (σM) e do campo magnético (σH), assim como das escolhas dos valores dos parâmetros de medidas como δT e δH . Segundo os autores, o erro do EMC em torno da temperatura crítica (máximo do efeito) pode chegar a 30 %.

$$\sigma|\Delta S_T(T)| = \frac{1}{2|\delta T|} \left\{ \begin{aligned} &|\delta H| \times \left(\sigma M_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \sigma M_k + \sigma M_n \right) + \\ &\left(|\delta M_1| \sigma H_1 + \sum_{k=2}^{n-1} (|\delta M_k| \sigma H_k) + |\sigma M_n| \sigma H_n \right) + 2|\Delta S_T(T)| \times (\sigma T_u + \sigma T_l) \end{aligned} \right\} \quad (1.17)$$

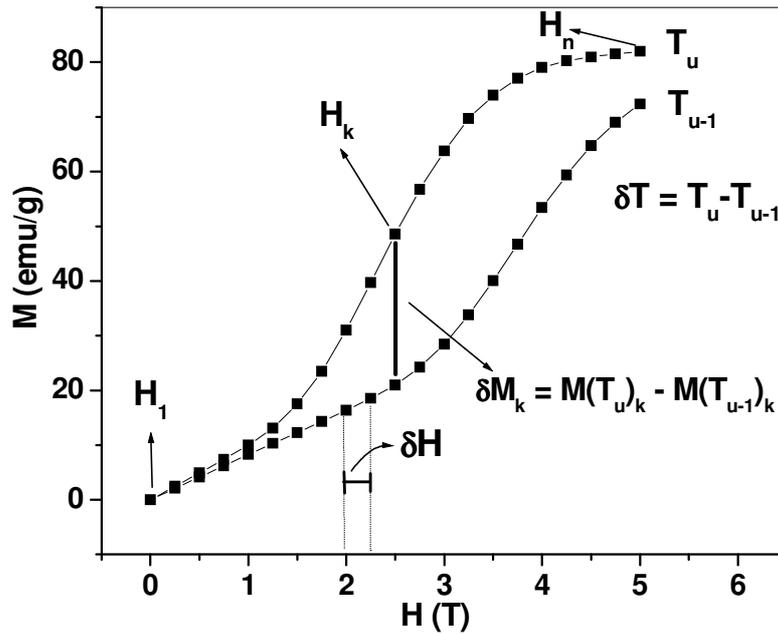


Figura 1.2 – Duas curvas de $M \times H$ em temperaturas T_u e T_{u-1} constantes (isothermas) em torno da transição magnética mostrando a definição das grandezas utilizadas no cálculo do EMC

O cálculo do EMC utilizando a equação (1.15) é impraticável, pois, além da necessidade das curvas de calor específico, também seriam necessárias inúmeras curvas da

magnetização em função da temperatura. Por este motivo, a grandeza ΔT_{ad} é geralmente calculada através de medidas de calor específico. Este tipo de medida também permite determinar a variação da entropia medindo o calor específico em campo $H_I = 0$ e H_F . Lembrando que a entropia é dada por:

$$S(T)_{H_I=0} = \int_0^T \frac{C(T)_0}{T} dT + S_0; \quad S(T)_{H_F} = \int_0^T \frac{C(T)_{H_F}}{T} dT + S_{0,H_F} \quad (1.18)$$

Nas expressões (1.18) S_0 e $S_{0,H}$ são as entropias no zero absoluto, que, para um sistema condensado, são iguais entre si. A equação da variação da entropia será a diferença entre as curvas da entropia em campo zero e no campo H_F , como segue:

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = S(T)_{H_F} - S(T)_{H=0} = \int_0^T \frac{C(T)_{H_F} - C(T)_{H=0}}{T} dT \quad (1.19)$$

1.2 – Transições de Fases e Princípio de Banerjee.

Um sólido sofre uma transição de fases quando uma particular fase torna-se instável em certas condições termodinâmicas. Durante as transições de fases, apesar da energia livre de Gibbs do sistema permanecer constante, algumas quantidades termodinâmicas, como entropia, volume, calor específico e outras sofrem mudanças descontínuas. Ehrenfest [6], por exemplo, classificou a natureza das transições analisando as ordens das derivadas da energia livre de Gibbs. Segundo ele em uma transição de fase onde as primeiras derivadas de G , $(\partial G/\partial T)_p = -S$ e $(\partial G/\partial p)_T = V$, apresentam descontinuidade, ou seja, quando há calor latente de transformação, a transição é de primeira ordem. Por outro lado, a transição de fase de segunda ordem é caracterizada por descontinuidades nas segundas derivadas da função de Gibbs, que são dadas por:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p &= -\frac{C_p}{T}; & \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T &= -V \beta \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right) &= V \alpha \end{aligned} \quad (1.20)$$

em que C_p , α e β são o calor específico, coeficiente de expansão térmica do volume e a compressibilidade, respectivamente.

Toda transição de fase está associada com uma mudança na ordem (magnética, estrutural e etc). Para facilitar análises quantitativas Landau introduziu uma teoria para transições de fases de segunda ordem, que foi adaptada posteriormente por K. P. Belov [7] para transições magnéticas de segunda ordem. O fundamento desta teoria é a expansão do potencial termodinâmico (energia livre, por exemplo), Φ , de um material ferromagnético em torno de sua temperatura de transição magnética (T_C). Esta expansão em série de potências é feita utilizando a magnetização^[1] ($I = M/V$) como parâmetro de ordem, como mostrado abaixo:

$$\Phi(p,T,I) = \Phi_0(p,T) + aI + bI^2 + cI^3 + dI^4 \dots \quad (1.21)$$

em que Φ_0 , a , b , c e d são constantes. O valor do parâmetro de ordem I é 1 na fase completamente ordenada, a qual é existente em baixa temperatura, e $I = 0$ na fase desordenada dominante em mais alta temperatura. A mudança do sinal de I não deve alterar o valor do potencial, Φ , o que sugere que os coeficientes de potências ímpares da magnetização devem ser zero, tornando a equação (1.21):

$$\Phi(P,T,I) = \Phi_0(p,T) + bI^2 + dI^4 \dots \quad (1.22)$$

O valor de equilíbrio do parâmetro de ordem de longo alcance é obtido pelas seguintes condições de minimização do potencial termodinâmico:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial I} \right) = I(b + 2dI^2) = 0 \quad (1.23)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial I^2} \right) = (b + 6dI^2) > 0 \quad (1.24)$$

Resolvendo a equação (1.23) se obtém $I = 0$ e $I = -b/2d$. O primeiro dos valores corresponde ao estado desordenado, e utilizando a equação (1.24) se conclui que $b > 0$ nesta região. Similarmente utilizando o segundo valor, $I^2 = -b/2d$, chega-se a $b < 0$, que corresponde à fase ordenada. Conclui-se, portanto, que b muda de sinal durante uma transição de segunda ordem. Assumindo que b varia linearmente com a temperatura, ele deve se anular muito próximo da transição, de forma que se pode escrever a seguinte relação:

^[1] Na verdade, na teoria de Landau o parâmetro de ordem é geral, de forma que dependendo do tipo de transição ele pode ser a magnetização no caso de transições magnéticas, a polarização para materiais ferroelétricas e assim por diante.

$$b = B(T - T_C) + \dots \quad (1.25)$$

em que T_C é a temperatura crítica. Considerando que o sistema é um material ferromagnético, e levando em conta a presença de um campo magnético H , pode-se escrever o potencial como segue:

$$\Phi = \Phi_0 + b I^2 + d I^4 - H I \quad (1.26)$$

Minimizando a equação acima com relação à magnetização, chega-se a:

$$2b I + 4d I^3 = H \quad (1.27)$$

Da equação (1.25) se vê que em T_C , $b = 0$. O que reduz a equação acima a:

$$\frac{H}{I} = D I^2, \text{ com } D = 4d \quad (1.28)$$

Análises termodinâmicas das propriedades de D revelam que para transições de fases de segunda ordem, D deve ser sempre positivo [7]. Este é o conhecido *princípio de Banerjee* [8], que permite inferir a natureza da transição magnética apresentada pelo material medindo curvas da magnetização em função do campo magnético aplicado em temperaturas constantes, e construindo um gráfico de H/I contra I^2 e verificando se as curvas apresentam algum trecho de inclinação negativa. Caso afirmativo, é um sinal de transição de primeira ordem.

Referências Bibliográficas

- [1] E. Warburg. *Magnetische Untersuchungen*. Ann. Phys. 13, 141 (1881).
- [2] E. Brück. *Developments in magnetocaloric refrigeration*. J. Phys. D: App. Phys. 38, R381-R391 (2005).
- [3] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr. *Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration*. J. Magn. Magn. Mat. 200, 44-56 (1999).
- [4] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr. *Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity*. J. App. Phys. 86, N 1 565-575 (1999).
- [5] A. M. Tishin and Y. I. Spichkin. *The Magnetocaloric Effect and its applications*. Series in Condensed Matter Physics. Institute of Physics Publishing, London, (2003).
- [6] P. Ehrenfest, Proc. Amsterdam Acad., 36, 153, (1933).
- [7] K. P. Belov. *Magnetic Transitions*. (Consultantes Bureau, New York, 1961) capítulo 1.
- [8] S. K. Banerjee. *On a generalised approach to first and second order magnetic transition*. Phys. Lett. 12, n 1 16-17 (1964).

Capítulo 2 – Considerações Gerais sobre as Cerâmicas manganitas.

Neste capítulo apresenta-se uma breve descrição das propriedades estruturais, magnéticas e de transportes das cerâmicas manganitas. Primeiramente, são discutidos os aspectos estruturais detalhando a importante distorção do tipo Jahn-Teller causada pela localização do Mn no interior do octaedro formado por oxigênios. Também será apresentado o mecanismo de transporte descrito pela Dupla Troca, que explica a ocorrência simultânea de transições magnéticas e elétricas (transporte). O papel dos ordenamentos de carga e de orbitais também é avaliado e se discute suas conseqüências nas propriedades elétricas e magnéticas. E por fim, a última seção deste capítulo traz uma breve discussão sobre a influência do tipo de síntese nas propriedades elétricas e magnéticas das manganitas.

2.1 – Aspectos Estruturais das Manganitas

O primeiro trabalho publicado sobre as cerâmicas *manganitas* data de 1950, no qual Van Santen e Jonker [1] estudaram os compostos $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ou Ba), mostrando, na ocasião, o inédito ferromagnetismo em um composto óxido. Também mostraram que este sistema cristaliza-se em uma estrutura perovskita do tipo ABO_3 . Nesta estrutura, o sítio A é ocupado por um elemento terra-rara trivalente, por exemplo, La^{3+} , Nd^{3+} e Pr^{3+} e/ou por um alcalino-terroso divalente, tais como: Sr^{2+} , Ca^{2+} e Ba^{2+} . A rigor, o termo manganita era utilizado para descrever apenas compostos com Mn tetravalente ($\text{A}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$). Van Santem e Jonker foram os primeiros a chamar também de “manganitas” os compostos com Mn trivalente (Mn^{3+}) e com valência mista. A valência do Mn dependerá da valência do elemento que ocupa o sítio A da estrutura perovskita, ou seja, se A alojar um elemento divalente, encontrar-se-á um manganês tetravalente no sítio B ($\text{A}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$). Por

outro lado, se em A estiver um elemento trivalente, um Mn^{3+} ocupará o sítio B ($A^{3+}Mn^{3+}O_3$). Para compostos com substituição parcial do sítio A ($Tr_{1-x}A_xMnO_3$) a valência do Mn também será mista com $(1-x)$ Mn com valência 3+ e x Mn com 4+, de acordo com a seguinte expressão:



Essa mistura de valências entre os átomos de Mn dá origem a um mecanismo de transporte de cargas nesses materiais que é explicado pela interação de troca batizada por Zener de *dupla troca*, que será discutida com mais detalhes na seção 2.2.

Como já mencionado acima, as manganitas cristalizam-se em uma estrutura do tipo perovskita (Figura 2.1), que pode ser de simetria cúbica (ideal) ou, devido à distorções na rede, ortorrômbica e até Romboédrica (Figura 2.2). Há dois mecanismos que causam distorções na rede. Um deles é a localização no sítio A de um elemento de pequeno raio iônico, que induz uma rotação e inclinação do octaedro de oxigênios (Figura 2.1-a) a fim de reduzir o excesso de espaço ao redor do elemento A [2].

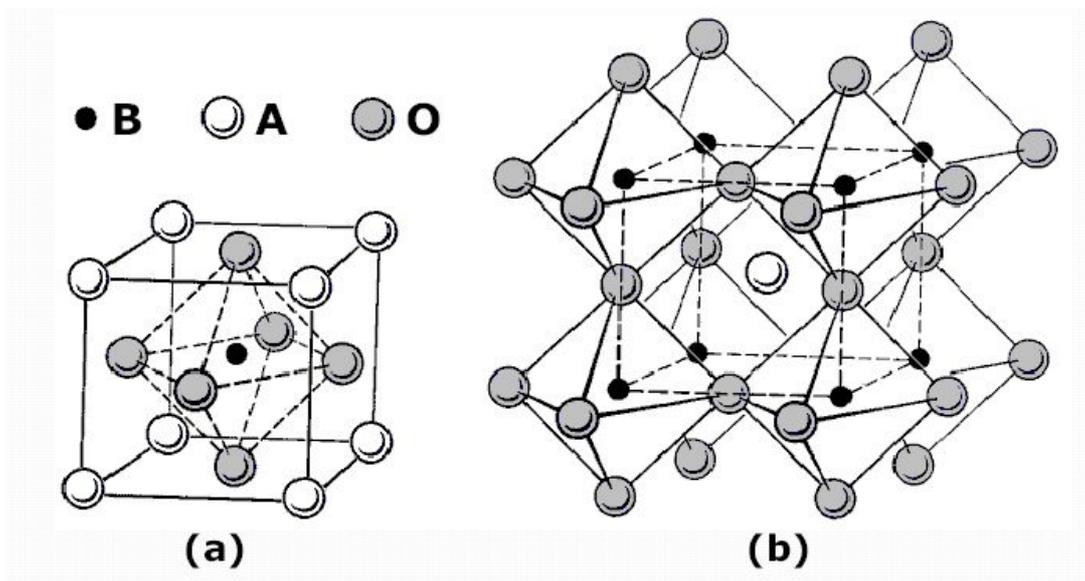


Figura 2.1 – a) Célula unitária da estrutura perovskita. b) Estrutura cristalina da perovskita em um arranjo cúbico dos íons de Mn (extraído da referência [3]).

As distorções da rede cúbica causadas pela inserção, no sítio A, de elementos com pequeno raio iônico podem ser “medidas” pelo fator de tolerância, que é definido por [4]:

$$f = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O), \quad (2.2)$$

em que r_A , r_B e r_O são os raios iônicos médios dos elementos dos sítios A, B e do oxigênio, respectivamente. Quando f é aproximadamente 1 a estrutura é cúbica. À medida que r_A e conseqüentemente f diminuem, a estrutura cristalina muda para romboédrica ($0.96 < t < 1$) e ortorrômbica ($t < 0.96$) [4]. Na verdade, observam-se variações nos valores t que definem os limites da estrutura.

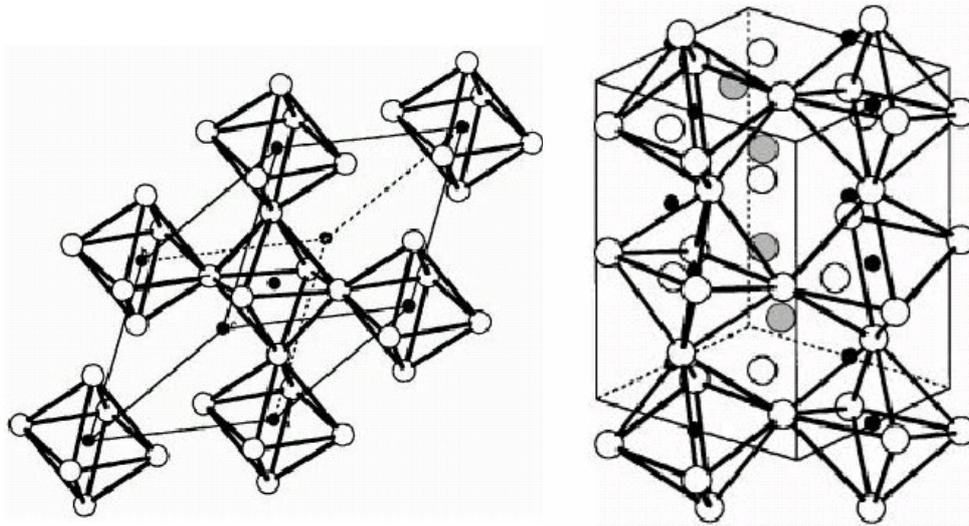


Figura 2.2 – Estrutura cristalina das manganitas em simetria Romboédrica (esquerda) e ortorrômbica (direita).

O segundo tipo de distorção é conhecido por efeito Jahn-Teller [5]. Esta distorção origina-se com a presença do íon (Mn^{3+}) no interior do octaedro de oxigênios, pois devido às orientações dos orbitais (e_g e t_{2g}) do metal de transição e p's do oxigênio, há repulsões eletrostáticas que induzem a distorção do octaedro, a fim de diminuir a energia total do sistema. Este rearranjo dos átomos do octaedro levanta a degenerescência dos orbitais e_g e t_{2g} como mostrado na Figura 2.3. Também pode-se ver nesta figura que o orbital t_{2g} é formado por três níveis de menor energia, d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} , enquanto o orbital e_g contém dois níveis, d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$, que são de maior energia [6]. Esta separação entre os orbitais e_g e t_{2g} deve-se à distribuição geométrica dos orbitais do metal de transição e do oxigênio, pois

quando submetidos à simetria octaédrica os orbitais d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$ apontam diretamente para os orbitais p_z e p_x do oxigênio [7]. Isto provoca uma repulsão Coulombiana, de forma que estes orbitais tornam-se energeticamente desfavoráveis (Figura 2.3).

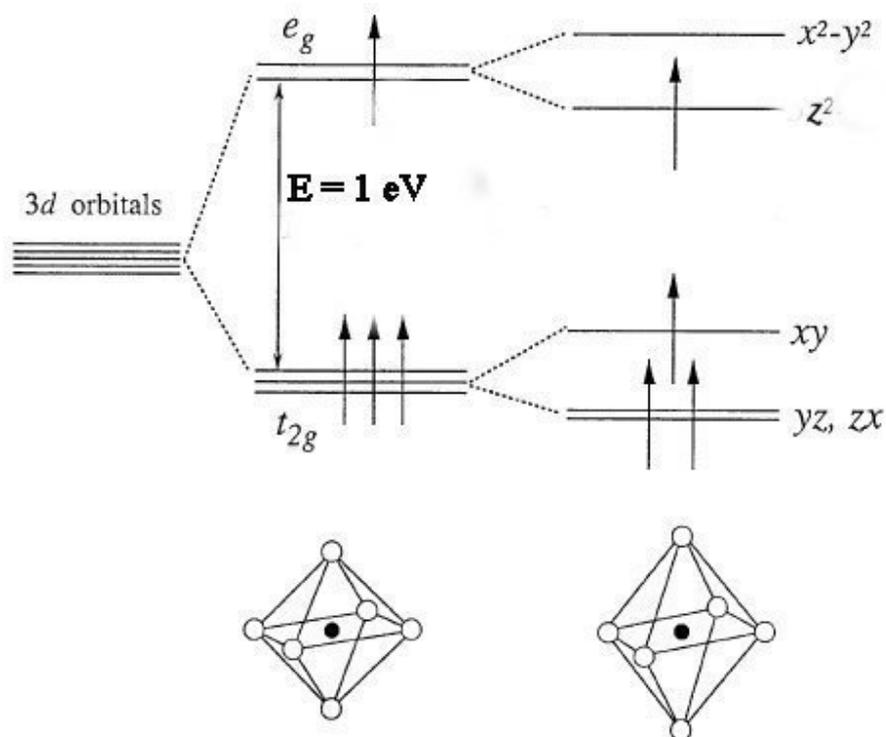


Figura 2.3 – Diagrama de energia dos orbitais d de um metal de transição livre (esquerda), em um campo cristalino do octaedro formado pelos átomos de O, e em um octaedro com distorção (efeito Jahn-Teller) [5] (direita).

Ainda com relação à configuração de energia dos orbitais degenerados do íon Mn, é interessante observar que a diferença de energia entre os orbitais t_{2g} e e_g é de aproximadamente de 1 eV [8]. Um íon de Mn^{4+} tem três elétrons no nível 3d de forma que o forte acoplamento de Hund favorece apenas a população do orbital t_{2g} (Figura 2.3). O que confere ao Mn um spin de $3/2$. Já o Mn^{3+} possui quatro elétrons no nível 3d. Este elétron adicional, dependendo do custo de energia, pode ocupar um lugar no orbital t_{2g} , ficando assim antiparalelo com relação aos outros, ou ocupar um nível de energia no orbital e_g . Esta última opção é a mais provável, pois a energia necessária para vencer a repulsão eletrostática e permanecer no orbital t_{2g} é por volta de 2 eV [9]. Então, o quarto elétron ocupa um dos níveis do orbital e_g ficando, portanto, com caráter itinerante e conferindo ao

Mn um spin total igual 2. A importante consequência da aparente separação de spin em diferentes setores do nível 3d é o forte acoplamento entre os elétrons de condução e_g e os elétrons localizados t_{2g} . Este acoplamento dá origem à interessante interação de troca observada nas manganitas denominada dupla troca.

2.2 - Dupla Troca (DT)

O caráter itinerante do elétron que ocupa o orbital e_g surge quando há a presença de Mn^{3+} ($3d^4$) e Mn^{4+} ($3d^3$), ou seja, quando há mistura de valências dos Mn's no composto. Como existe uma superposição dos orbitais d do Mn com o orbital p do oxigênio, é de se esperar que o movimento do elétron e_g aconteça com a participação do O. A Figura 2.4 ilustra este movimento, onde se tem no estado inicial a configuração $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$. Em seguida, o portador de carga (e^-) passa do Mn^{3+} para o oxigênio e um outro elétron, que anteriormente encontrava-se em O^{2-} , simultaneamente migra para o Mn^{4+} atingindo o estágio final $Mn^{4+} - O - Mn^{3+}$. Este mecanismo foi proposto por Zener em 1951 [10] e foi designado de Dupla Troca (DT) em função do movimento simultâneo de dois elétrons.

A interação de DT acontece quando há um acoplamento ferromagnético entre os íons de Mn, ou seja, o ordenamento ferromagnético observado nestes óxidos está intimamente acoplado ao mecanismo proposto por Zener. Apesar da beleza deste mecanismo, ele não é suficiente para explicar os diversos aspectos dos dados experimentais. Por exemplo, a magnetorresistência colossal não pode ser entendida apenas com o termo de DT na Hamiltoniana do sistema [11].

O estado ferromagnético é estável apenas quando há movimento dos elétrons itinerantes e_g . Por outro lado, se algum outro mecanismo promove a localização de cargas, outros arranjos magnéticos podem vir a se formar. Por este motivo, é muito comum encontrar ordenamentos antiferromagnéticos (Figura 2.5) na região composicional próxima à $x = 0,5$. Nesta composição, na maioria dos sistemas, há ordenamentos de cargas/orbitais que são agentes localizadores de cargas. Em $x = 0$ também se observa o ordenamento antiferromagnético, cuja interação de troca é a super-troca. Os ordenamentos de cargas e orbitais serão melhores discutidos na próxima seção.

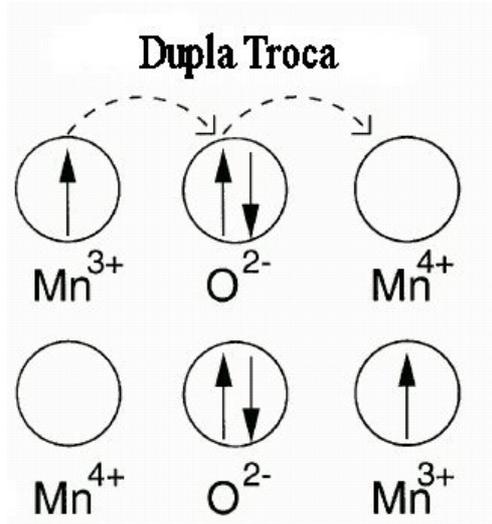


Figura 2.4 – Esquema do mecanismo de dupla troca (DT) proposto por C. Zener [10], para os elétrons de condução/itinerantes dos compostos cujos Mn's possuem valência mista.

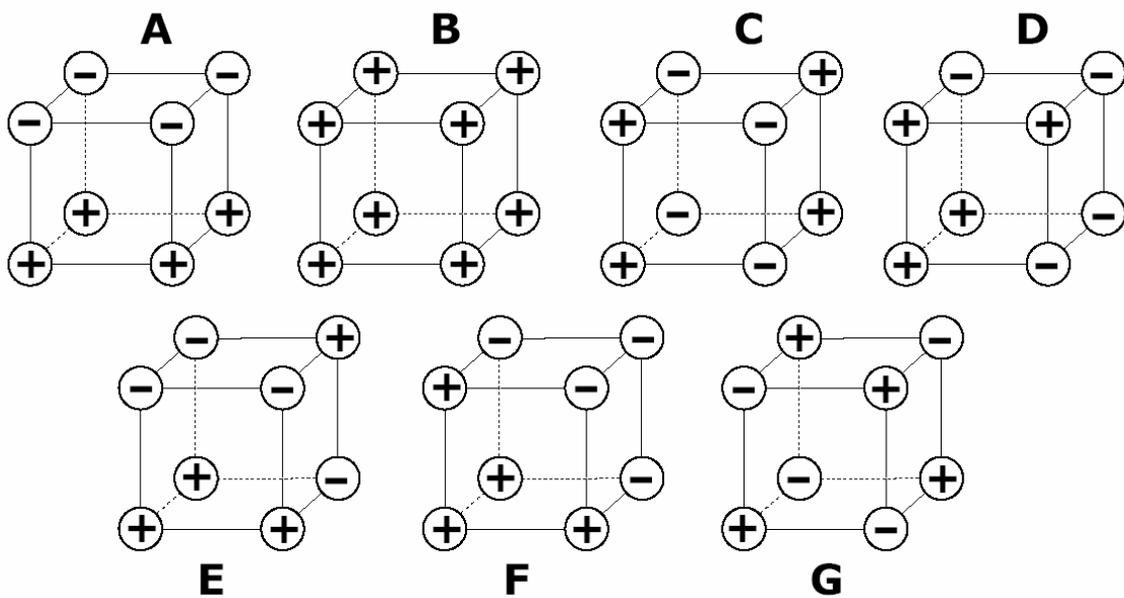


Figura 2.5 – Tipos de ordenamentos magnéticos encontrados nas manganitas. Os sinais positivos e negativos simbolizam a orientação dos spins do íon de Manganês ao longo de determinada direção, enquanto o cubo representa uma célula unitária magnética. (Retirado da referência [3])

Os diferentes arranjos magnéticos dos íons de Mn observados nas manganitas são apresentados na Figura 2.5. O arranjo tipo B é o familiar acoplamento ferromagnético. O

estado antiferromagnético mais encontrado nas manganitas é o do tipo A ou tipo camada, que consiste de um ordenamento ferromagnético nos planos com acoplamento antiferromagnético entre estes planos.

2.3 - Ordenamento de Cargas e Orbitais

O ordenamento de cargas (OC) foi primeiramente investigado por Eugene Wigner por volta de 1930 em magnetitas (Fe_3O_4) [12]. Nas manganitas, o OC é observado nos sistemas com mistura de valências dos átomos de Mn (Mn^{3+} e Mn^{4+}). Estes se arranjam numa distribuição regular na rede cristalina, culminando em um fenômeno de ordenamento real de portadores de cargas. A responsável por este ordenamento é a forte interação Coulombiana de longo alcance entre os portadores de cargas (elétron no Mn^{3+} e buraco no Mn^{4+}) localizados no orbital e_g [13]. A interação Coulombiana domina a energia cinética dos elétrons itinerantes levando a sua localização, enfraquecendo, assim, o mecanismo de DT e tornando o mecanismo de super-troca a interação magnética dominante. Desta forma, em sistemas com cargas ordenadas ter-se-á estados antiferromagnéticos dos íons de Mn [14]. Este estado é, geralmente, observado em concentrações com 50 % de Mn^{3+} e 50 % de Mn^{4+} , ou seja, com $x = 0,5$ [15] (Figura 2.6-a). Porém, em alguns sistemas ($\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$) este fenômeno é observado em concentrações diferentes de $x = 0,5$, chegando a mostrar, em alguns compostos, dependência com o raio iônico do elemento que ocupa o sítio A [16]. É evidente que no sistema onde encontram-se apenas átomos de manganês trivalentes o OC não se estabelece.

É comum, juntamente com OC, existir o ordenamento dos orbitais (OO) e_g em sistema que contenham valência mista, como observado no sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ na Figura 2.6. Assim como no OC, a responsável pelo OO é a forte interação Coulombiana de longo alcance, mas, neste caso, o fenômeno está associado ao íon Jahn-Teller (Mn^{3+}), ou melhor, ao orbital e_g que está ocupado pelo elétron. Por isso, OO é conhecido como efeito Jahn-Teller cooperativo [16]. Esta coexistência de OC e OO justifica o fato de o máximo de ordenamento de cargas no sistema da Figura 2.6 acontecer na concentração $x \sim 0,6$. Em sistemas com apenas Mn^{4+} ($x = 1$), os quais não possuem o orbital e_g ocupado, o OO não é observado.

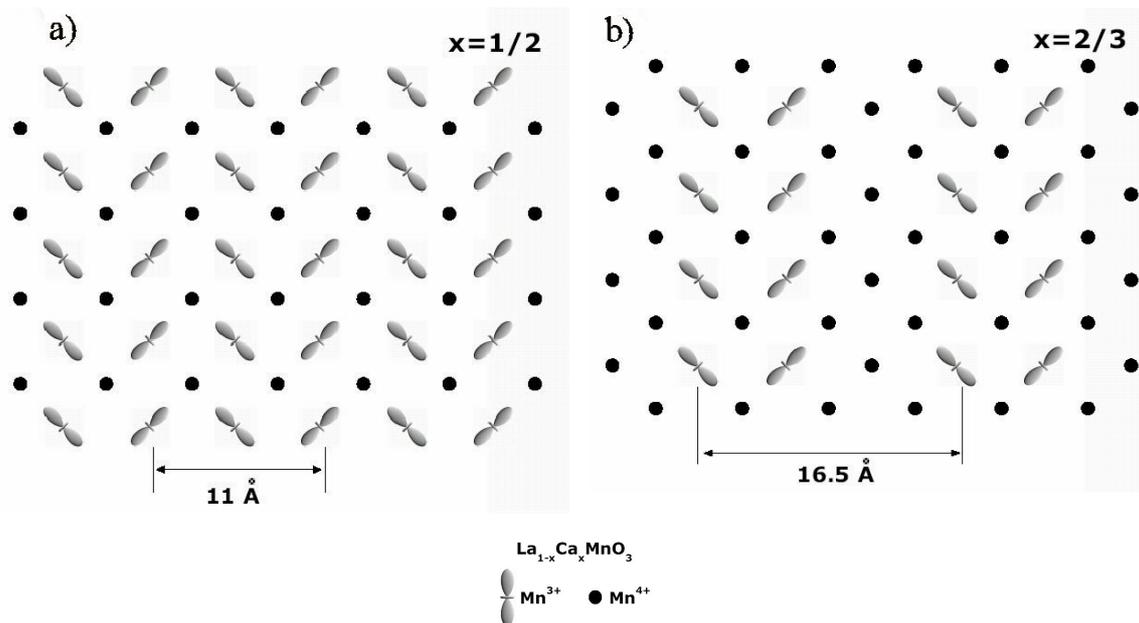


Figura 2.6 – Ilustração do ordenamento de cargas do Mn^{4+} e ordenamento orbital do Mn^{3+} do composto $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ para (a) $x = 1/2$ e (b) $x = 2/3$. (Reproduzido [3])

Um exemplo típico de transição relacionada ao ordenamento carga/orbital foi mostrado por Kuwahara e colaboradores [17] no composto $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$. Na Figura 2.7 são mostradas as curvas da magnetização e da resistividade elétrica em função da temperatura do referido composto. Observa-se, no resfriamento, uma primeira transição (T_C) em torno de 255 K referente à mudança de um estado paramagnético ($T_C < T$) para o ferromagnético metálico ($T_C > T$). Em menores temperaturas (~160 K) tem-se uma abrupta mudança tanto da resistividade quanto da magnetização devido à transição de ordenamento de carga/orbital. Observe que a magnetização adquire um valor próximo do zero em virtude do ordenamento antiferromagnético. Na curva de resistividade há um aumento no valor da resistividade devido à localização dos elétrons no estado de CO, o qual compete com a DT, que é o mecanismo que permite a condução nesses materiais.

Ainda com relação ao trabalho de Kuwahara e colaboradores, mostrou-se que na temperatura de OC há um aumento nos parâmetros de rede a e b com uma contração do parâmetro c, o que confirma a ocorrência do OO, simultaneamente com o OC.

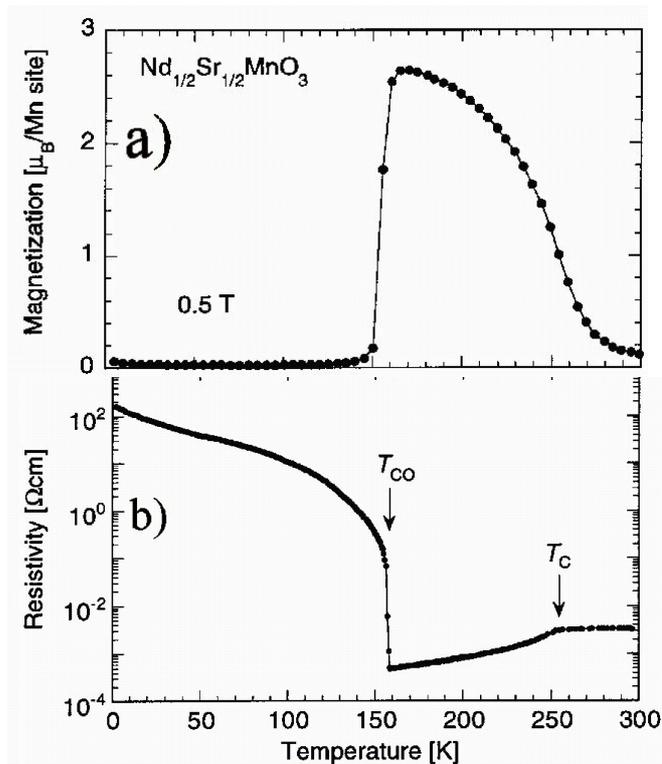


Figura 2.7 – Curvas de (a) magnetização e (b) resistividade em função da temperatura da manganita $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ [17].

2.4 - Influência do Tipo de Síntese nas Propriedades Elétricas e Magnéticas das Manganitas.

As cerâmicas manganitas podem ser preparadas por três processos distintos: O método convencional de preparação cerâmico, o método Pechini (ou sol-gel) e o método da zona flutuante (seção 4.1). Este último permite o crescimento de manganitas monocristalinas. A principal diferença entre as amostras obtidas pelos métodos cerâmico e Pechini é que por este último se obtém uma maior homogeneidade no tamanho de grãos (partículas), menor porosidade e menor tamanho de grão que no método convencional. O tamanho de grão médio de uma amostra obtida por Pechini é da ordem de 60 nm, enquanto que pelo método cerâmico têm-se grãos acima de 0.5 μm . É lógico que os tamanhos de

partículas também dependem do tempo de sinterização e da temperatura, de forma que quanto maior o tempo e a temperatura maior será a partícula.

A forma de síntese de uma manganita influencia muito suas propriedades físicas, como o transporte elétrico e a magnetização do material. Isto é devido ao fato de se obter tamanho de partículas distinto. No caso da magnetização observa-se um alargamento da transição magnética e uma queda no valor da magnetização quando o tamanho médio da partícula diminui [18]. O decréscimo do tamanho da partícula causa um aumento na quantidade da camada superficial não magnética que circunda os grãos. Nesta camada há defeitos na rede cristalina causando uma perda da estequiometria do composto e uma distribuição de T_C 's e, conseqüentemente, o alargamento da curva de magnetização. A ordem magnética de longo alcance também fica comprometida quando o tamanho de grão diminui, e causa a queda no valor da magnetização [19].

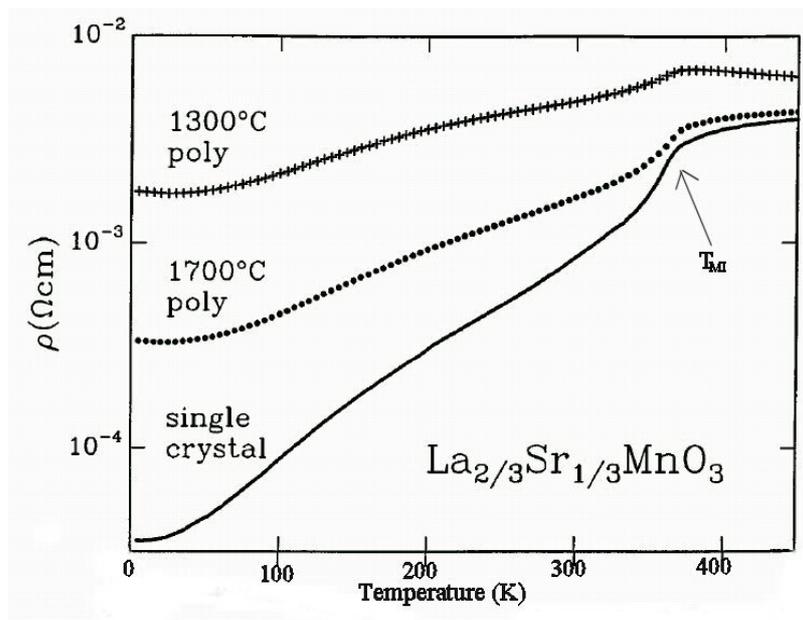


Figura 2.8 – Curvas da resistividade vs temperatura de um monocristal e policristais sinterizados em temperaturas diferentes do composto $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. (Reproduzido de [20]).

As mudanças mais drásticas que acompanham a variação do tamanho médio das partículas acontecem nas propriedades de transportes das manganitas. Hueso e colaboradores estudaram a resistividade de um monocristal e policristais do composto

$\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ [20] como pode ser visto na Figura 2.8. Esta figura mostra a dependência da resistividade com a temperatura para três amostras de mesma composição, porém, preparadas de formas diferentes. O monocristal foi crescido pelo método da zona flutuante enquanto que as outras duas foram preparadas pelo método convencional de preparação cerâmico. A diferença entre estas duas está na temperatura final de sinterização, 1300 °C e 1700 °C, o que causa uma diferença no tamanho de grãos, que é refletida nas curvas de resistividade com um aumento no valor de $\rho(T)$ em temperaturas abaixo da temperatura de transição metal-isolante (T_{MI}). O acréscimo no valor da resistividade é devido a um nova componente da resistência associada à fronteira do grão [20].

Referências Bibliográficas:

- [1] G. H. Jonker e J. H. Van Santen. *Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*. Physica XVI, N° 3 337-349 (1950).
- [2] H. Y. Hwang, S-W Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg. *Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped LaMnO₃*. Phys. Rev. Lett. 75, N. 5 914-917 (1995).
- [3] M.S. Reis. *Não-Extensividade magnética em manganitas*. Tese de doutorado apresentada ao CBPF, Rio de Janeiro (2003).
- [4] Y. Tokuta e Y. Tamioka. *Colossal magnetoresistive manganites*. Journal of magnetism and magnetic materials 200, 1-23 (1999).
- [5] H. A. Jahn e E. Teller. *Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I – Orbital degeneracy*. Proc. Roy. Soc. A 161, 220 (1937).
- [6] E. Dagoto, T. Hotta e A. Moreo. *Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation*. Physics Reports 344, 1-153 (2001).
- [7] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press Inc., New York (2001).
- [8] Y. Tokura. *Colossal magnetoresistive manganese oxides*. (Ed. Por Tokura) Gordon and Breach Science Publishers. Amsterdam, Holanda (2000).
- [9] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, T. Arima e Y. Tokura. Physical Review Letters 75, 109 (1995).
- [10] C. Zener. *Interaction between the d-Shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds with perovskite structure*. Physical Review 82, 403 (1951).
- [11] A. J. Millis, P. B. Littlewood e B. I. Shraiman. *Double exchange alone does not explain the resistivity of La Sr MnO*. Physical Review Letters 74, 5144 (1995).
- [12] M. Coey. *Charge-ordering in oxides*. Nature 430, (2004).
- [13] R. Mahendiram, M. R. Ibarra, A. Maignan, F. Millange, A. Arulraj, R. Mahesh, B. Raveau e C. N. R. Rao. *Structural instability of the charge ordered compound Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ under a magnetic field*. Physical Review Letters 82, n° 10 (1999).
- [14] D.N. Argyriou, D. G. Hinks, J. F. Mitchell, C. D. Potter, A. J. Schultz, D. M. Young, J. D. Jorgensen e S. D. Bader. *The Room Temperature crystal Structure of the perovskite Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃*. Journal of Solid State Chemistry 124, 381-384 (1996).

- [15] Y. Tamioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara e Y. Tokura. *Collapse of a charge-ordered state under a magnetic field in $Pr_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$* . Physical Review Letters 74, n° 25 5108-5111(1995).
- [16] J. F. Mitchell, D. N. Argyriou e J. D. Jorgensen. *Structural Response to Orbital, Spin and Charge Ordering in Colossal Magnetoresistive Materials*. Cap. 6 de *Colossal magneto-resistive oxides*. Ed. por Y. Tokura. Gordon and Breach Science Publishers. Amsterdam, Holanda (2000).
- [17] H. Kuwahara, Y. Tamioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo e Y. Tokura. *A first-order phase transition induced by a magnetic field*. Science 270, 961-963 (1995).
- [18] R. D. Sánchez, J. Rivas, C. Vázquez-Vázquez, A. López-Quintela, M. T. Causa, M. Toyar, S. Oseroff. *Giant magnetoresistance in fine particle of $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ synthesized at low temperatures*. Appl. Phys. Lett. 68, 134 (1996).
- [19] L. E. Hueso, J. Rivas, F. Rivadulla, M. A. López-Quintela. *Tuning of colossal Magnetoresistance via grain size change in $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$* . J. Appl. Phys. 86, 3881 (1999).
- [20] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong e B. Tatlogg. *Spin-Polarized Intergrain Tunneling in $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$* . Phys. Rev. Lett. 77, 2041 (1996).

Capítulo 3 – Considerações Gerais sobre o Sistema La-Fe-Si

Neste capítulo serão mostradas as principais propriedades apresentadas pelo sistema $\text{La}(\text{Fe},\text{Si}/\text{Al})_{13}$ reportadas até o presente momento. Com relação às propriedades estruturais, será mostrada a conhecida estrutura cúbica NaZn_{13} , e quais posições os átomos de La, Fe e Si/Al ocupam nesta estrutura. Mostra-se também a posição dos elementos intersticiais H, N e C e as modificações provocadas por eles na estrutura. E por fim, são apresentados os resultados de alguns trabalhos que abordam às variações nas propriedades magnéticas e do EMC em função da substituição parcial do Fe por pequenas quantidades de Si, Al e Co, assim como em função da presença dos elementos intersticiais.

3.1 – Aspectos estruturais do sistema $\text{La}(\text{Fe},\text{Si}/\text{Al})_{13}$

Dentre as 45 possíveis combinações entre os terras-raras e os metais de transição Fe, Co ou Ni, o único que se forma com estrutura do tipo NaZn_{13} é o LaCo_{13} [1]. O LaFe_{13} , por exemplo, não é formado devido ao fato da entalpia de formação da mistura La-Fe ser positiva [2], o que provoca, durante a fusão, uma heterogeneidade de fases da mistura La-Fe. Isto produz o possível intervalo de imiscibilidade [3] que vai de 91 até 81 % atômico de Fe (Figura 3.1) observado no diagrama de fases binário La-Fe. No diagrama da Figura 3.1 se vê que a composição da estrutura 1:13 está muito próxima à esta região. Sendo assim, a estabilização da estrutura NaZn_{13} é alcançada inserindo pequenas quantidade de Si ou Al substituindo parcialmente o metal de transição, formando, portanto, os compostos pseudo-binários $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ e $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{13}$. Na estrutura do composto $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$, que é cúbica do tipo NaZn_{13} , os átomos de Fe estão localizados em dois diferentes sítios. O Fe^{I} se encontra no sítio, segundo a notação de Wjckoff, designado por 8(b), enquanto o Fe^{II} está localizado no sítio 96(i) em uma razão de 1:12, respectivamente. Os átomos de La ocupam o sítio 8(a) e são rodeados por 24 átomos de Fe^{II} . Os átomos de Fe^{I} têm como seus primeiros vizinhos 12 átomos de Fe^{II} formando um icosaedro (poliedro de vinte faces), como pode ser visto na Figura 3.2-b. O Fe^{II} é rodeado por 9 átomos de Fe^{II} e um átomo de

Fe^I. Wang e colaboradores [4] reportaram que o Si ocupa aleatoriamente os sítios Fe^I e Fe^{II}. No caso da substituição do Fe por Al no sistema La(Fe,Al)₁₃ a ocupação do Al se dá preferencialmente no sítio do Fe^{II} [5,6], causando um aumento dos parâmetros de rede, enquanto a substituição pelo Si causa uma diminuição no intervalo composicional de 0,12 < x < 0,2 [4].

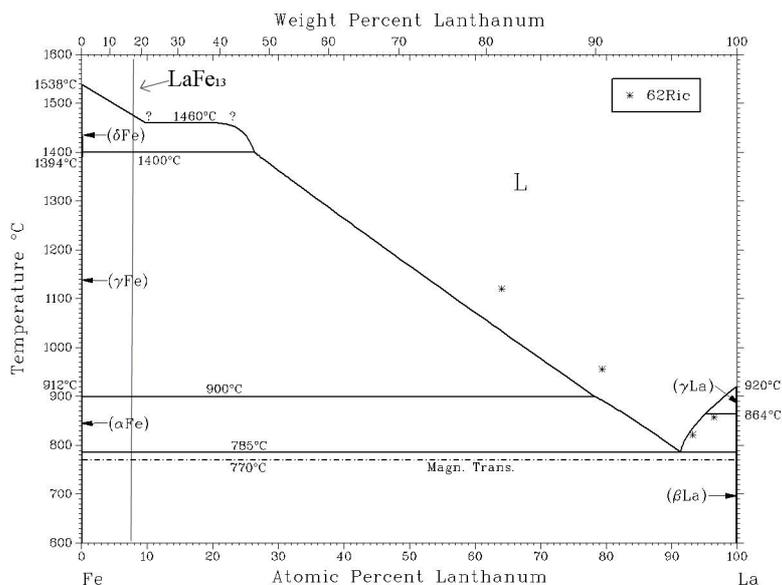


Figura 3.1 – Diagrama de fases do sistema binário La-Fe [3].

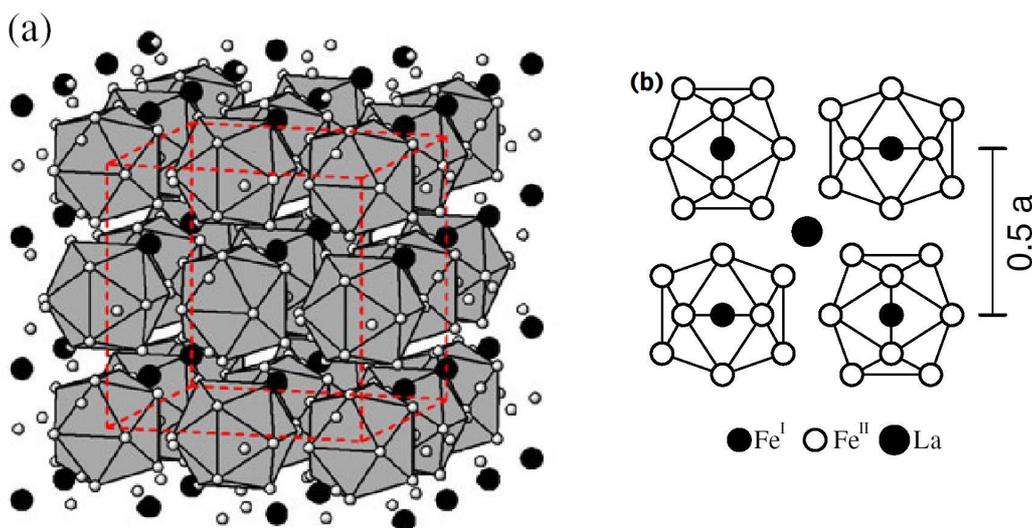


Figura 3.2 – a) Estrutura cúbica tipo NaZn₁₃ de um hipotético composto do tipo LaFe₁₃. b) Projeção do plano (001) de parte da unidade celular mostrando os icosaedros formados pelos 12 átomos de Fe^{II} rodeando o átomo de Fe^I. (Reproduzido da ref. [4])

3.2 – Propriedades magnéticas dos Sistemas La(Fe,Si/Al)₁₃

Como já mencionado acima, a estabilização da fase LaFe₁₃ se dá através da substituição do Fe pelo Si ou Al. No caso dos compostos com substituição por Si, Palstra e colaboradores [1] foram os primeiros a estudar este material no intervalo composicional de $0,807 < x < 0,885$. A forma de preparação utilizada foi a fusão em forno a arco com um posterior tratamento térmico da amostra em volume por 10 dias a 900 °C. Segundo os autores as composições com $x = 0,885$ e $0,807$ são os limites do intervalo de existência da estrutura NaZn₁₃ para o intermetálico La(Fe_xSi_{1-x})₁₃. Neste intervalo composicional todas as amostras são ferromagnéticas no estado fundamental. A Tabela 3.1 traz os valores da temperatura de transição magnética (T_C) e do momento de saturação encontrados para as amostras estudadas por Palstra e colaboradores [1]. Observe que o T_C diminui com o aumento de Fe enquanto M_s aumenta.

Tabela 3.1 – Valores da temperatura Curie (T_C) e da magnetização de saturação dos compostos estudados por Palstra e colaboradores[1].

La(Fe _x Si _{1-x}) ₁₃	x	T _C (K)	M _s (μ _B /Fe)
LaFe _{11,5} Si _{1,5}	0,885	198	2,08
LaFe _{11,2} Si _{1,8}	0,861	211	-
LaFe _{11,1} Si _{1,9}	0,854	219	-
LaFe _{11,0} Si _{2,0}	0,846	230	1,95
LaFe _{10,9} Si _{2,1}	0,838	234	-
LaFe _{10,8} Si _{2,2}	0,831	245	-
LaFe _{10,5} Si _{2,5}	0,807	262	1,85

Fujita e colaboradores [7] estudaram a natureza da transição magnética das composições $x = 0,84$, $0,86$ e $0,88$. Para isso avaliaram medidas de expansão térmica e da dependência de T_C com a pressão. Concluíram que as amostras com $x = 0,86$ e $0,88$ apresentam transições magnéticas de primeira ordem, enquanto que para $x < 0,84$ a

transição é de segunda ordem. Este caráter de primeira ordem da transição magnética, implica em um grande EMC devido à mudança abrupta da magnetização que geralmente acompanha esse tipo de transição. Fujieda e colaboradores [8] estudaram as propriedades magnéticas e o EMC dos compostos $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ com $x = 0,88, 0,89$ e $0,90$. A temperatura de ordenamento magnético passou de 195 K para 184 K com $x = 0,88$ e $x = 0,90$, respectivamente. Enquanto o EMC, em termos da variação isoterma da entropia (ΔS), foi de - 20 J/kg.K e - 28 J/kg.K para variações de campo magnético de 2 T. A variação da temperatura em regime adiabático com $\Delta H = 2$ T é 6,5, 7,5 e 8,1 K para $x = 0,88, 0,89$ e $0,90$, respectivamente. Note que ambas as grandezas representativas do EMC aumentam com o conteúdo de Fe. Em ambos os trabalhos citados anteriormente, aqueles de Fujita e Fujieda, as amostras foram preparadas por fusão em forno a arco com tratamento térmico das amostras em volume a 1050 °C por períodos de 7 a 10 dias. Os autores reportam obter amostras monofásicas.

Em vários outros trabalhos que estudaram o composto $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ reportam-se que juntamente com a fase de interesse forma-se uma outra fase rica em Fe (α -Fe), e mesmo com longos tempos de tratamento ela não é eliminada. Hu e colaboradores [9] analisaram o composto $\text{LaFe}_{11,7}\text{Si}_{1,3}$ preparado pelo método sugerido por Fujita e colaboradores [7,10,11,12], que consiste na fusão e tratamento térmico da amostra em volume. Os autores reportaram a presença da fase α -Fe após 50 dias de tratamento. Mesmo com a presença da fase indesejada, a amostra apresentou uma transição abrupta nas curvas de MxT acompanhada de uma grande variação dos parâmetros de rede da fase de interesse 1:13. O EMC foi determinado e alcançou o valor de - 29 J/kg.K para variação de campo de 5 T. Liu e colaboradores [13] estudaram o composto $\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ preparado através da fusão, porém, com um rápido resfriamento alcançado utilizando a técnica *mel-spinning*. Este procedimento induziu a formação de 96 % da fase de interesse após um período de tratamento de apenas 20 minutos, mas não se conseguiu eliminar totalmente a fase α -(Fe,Si).

No caso do composto intermetálico em que o Fe é substituído pelo Al, Palstra e colaboradores [5] mostraram que o Al estabiliza a fase $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$ em um intervalo composicional maior que o do $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$. Segundo os autores foi possível obter o

composto em forma monofásica em concentrações de Fe no intervalo de $0,46 < x < 0,92$. O método de preparação utilizado foi aquele por fusão em forno a arco em atmosfera de argônio com posterior tratamento térmico em $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 dias da amostra em volume. Proveti e colaboradores [14] também encontraram o mesmo limite superior ($x = 0,9$) para a estabilização da fase 1:13 sem a segregação do α -Fe.

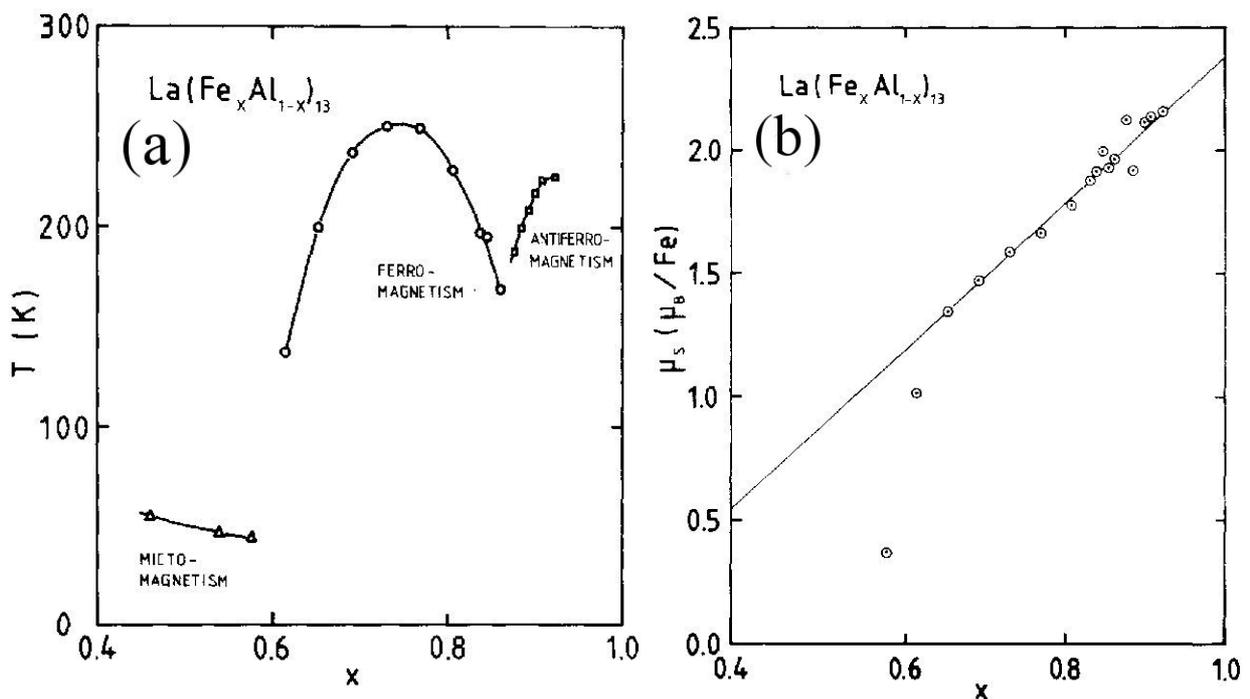


Figura 3.3 - a) Diagrama de fases magnéticas do composto $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$. b) Momento de saturação em função da composição x para as amostras de $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$. (Reproduzido da Ref. [15])

No trabalho de Palstra foi obtido o diagrama de fases magnéticas construído a partir de medidas de suscetibilidade ac e dc e resistividade. Neste diagrama (Figura 3.3-a) mostra-se que no intervalo de $0,42 < x < 0,62$ se tem, no estado fundamental, um tipo de arranjo magnético denominado *mictomagnetismo*, que consiste de uma mistura de fases magnéticas, neste caso, ferromagnética com antiferromagnética. Já o intervalo entre 0,62 e 0,86 mostra um estado fundamental com ordenamento ferromagnético com um aumento quase linear do T_C com x até um máximo de 250 K para $x = 0,75$. Para maiores valores de x o T_C diminui até 160 K correspondente à composição de $x = 0,86$. Em uma terceira região,

$0,86 < x < 0,92$, se tem o estado antiferromagnético, sendo que a temperatura de Néel aumenta com o aumento de x . O momento de saturação também foi determinado por Palstra e a Figura 3.3-b traz seus valores em função da composição para campos de 1,8 T [15]. Vê-se claramente um aumento linear com o aumento de x , cuja taxa de crescimento é $0,24\mu_B/\text{Fé}$, resultando em um valor de $2,4\mu_B/\text{Fe}$ para o composto hipotético LaFe_{13} . Observe que no intervalo de $0,46 < x < 0,62$ o comportamento foge ao linear.

Segundo Moze e colaboradores [6] as estruturas magnéticas neste sistema podem ser visualizadas com os átomos de Fe, que formam o icosaedro, apresentando um acoplamento ferromagnético entre os doze Fe^{II} e o Fe^{I} (Figura 3.4). O ferromagnetismo seria estabelecido pelo acoplamento ferromagnético entre os icosaedros. O estado antiferromagnético se estabelece quando há um acoplamento antiferro entre os icosaedros. Os quatro tipos de acoplamentos antiferromagnéticos possíveis podem ser encontrados na Figura 3.4, que traz as células unitárias magnéticas onde cada spin representa o spin total do icosaedro de Fe. Porém, medidas de difração de nêutrons realizadas por R. B. Helmholtz [16] no sistema $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$ mostraram que a única estrutura antiferromagnética encontrada foi a (b).

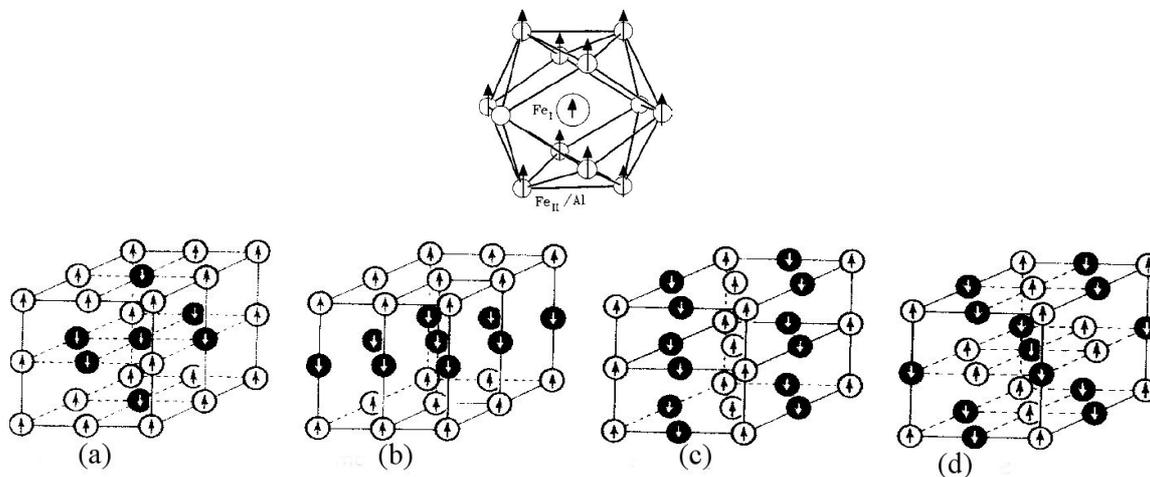


Figura 3.4 – Ao Alto acoplamento ferromagnético entre os átomos de Fe que formam o icosaedro. Abaixo ilustrações dos quatro (a, b, c e d) modelos de estruturas antiferromagnéticas do $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$. Cada spin representa o spin total do icosaedro de Fe. As linhas pontilhadas são guias para os olhos, enquanto as sólidas indicam a célula unitária magnética. (Reproduzido de [6,16])

Hu e colaboradores [17] estudaram o composto $\text{LaFe}_{11,375}\text{Al}_{1,625}$ ($x = 0,875$) que foi produzido por fusão com tratamento térmico por 30 dias a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Nas curvas de M vs T os autores encontraram duas transições magnéticas, uma em baixa temperatura (140 K), apresentando histerese térmica de 5 K , atribuída à passagem do estado ferromagnético para o antiferro, e a outra em 181 K referente à transição de antiferromagnético para o estado paramagnético. Medidas de raios-X em função da temperatura mostraram uma variação drástica dos parâmetros de rede na transição antiferro-ferromagnética. O EMC em torno desta transição foi determinado e o valor é de -8 J/kg.K para variações de campo de 5 T .

3.3 – Substituição do Fe por outro metal de transição (Co)

Como se pôde perceber na seção anterior, a temperatura de ordenamento magnético dos materiais $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ e $\text{La}(\text{Fe},\text{Al})_{13}$ não são muito próximas da temperatura ambiente, o que dificulta suas utilizações na refrigeração magnética. Porém, descobriu-se que a substituição do Fe por outro metal de transição, o Co, eleva o T_C em torno da temperatura ambiente. Isto se deve ao fato do composto LaCo_{13} apresentar um T_C em 1318 K [18]. Por este motivo muitos trabalhos [19,20,21] focaram seus estudos na substituição parcial do Fe por Co no sistema $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Co})_{13}$. Hu e colaboradores [22] estudaram o composto $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11,9}\text{Si}_{1,1}$ ($x = 0,04, 0,06$ e $0,08$) que foi preparado por fusão com tratamento térmico por 30 dias a $1050\text{ }^\circ\text{C}$. Este tempo de tratamento não foi suficiente para evitar a segregação de $4\text{-}6\%$ em massa da fase $\alpha\text{-Fe}$. Neste trabalho perceberam que a incorporação de Co enfraquece a natureza de primeira ordem da transição e aumenta a temperatura de transição magnética de 243 K ($x = 0,04$) para 301 K ($x = 0,08$). O EMC (ΔS) também foi avaliado e os valores para as três amostras foram de $-23, -20$ e -16 J/kg.K para $x = 0,04, 0,06$ e $0,08$ respectivamente.

O sistema $\text{La}(\text{Fe},\text{Al})_{13}$ também foi investigado com substituições do Fe pelo Co [23,14]. Em particular, o trabalho de Hu e colaboradores [24] mostrou um aumento da temperatura de ordenamento magnético de 273 K para 303 K com o aumento da quantidade de Co no composto $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11,83}\text{Al}_{1,17}$ ($x = 0,06$ e $0,08$). Os autores também

determinaram a variação da entropia para $\Delta H = 2$ e 5 T, e a Figura 3.5 traz as curvas dos dois compostos juntamente com a do Gd.

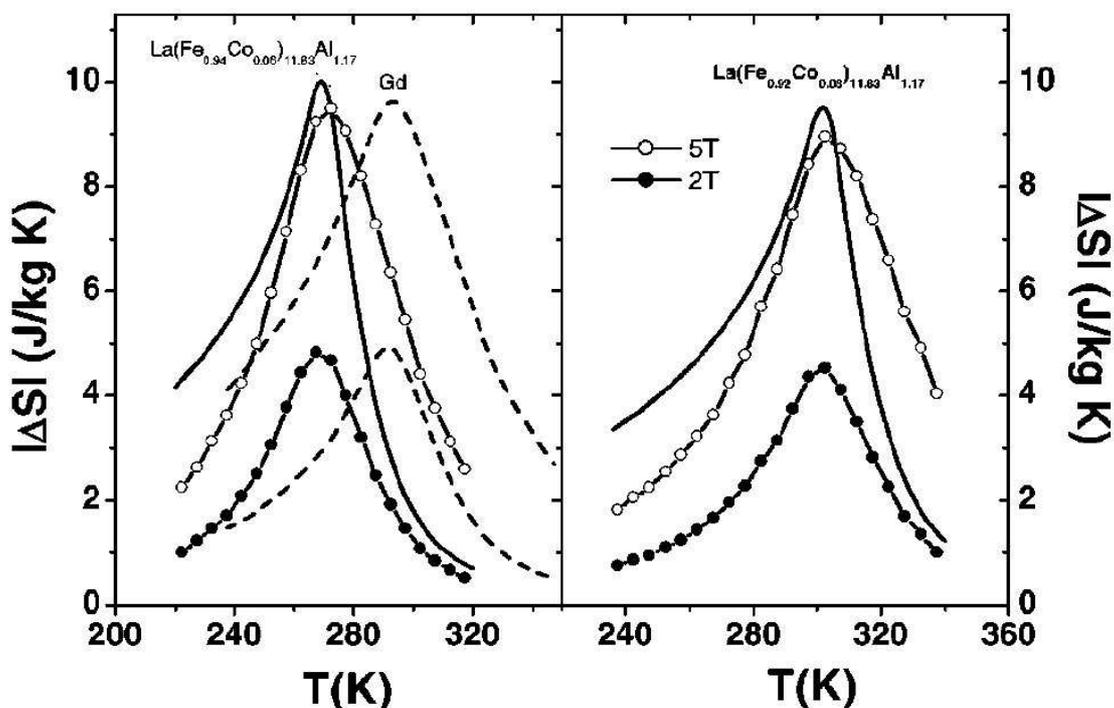


Figura 3.5 – Variação da entropia em função da temperatura do composto $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11,83}\text{Al}_{1,17}$ ($x = 0,06$ e $0,08$) e do Gd para $\Delta H = 5$ e 2 T. As linhas sólida são resultados teóricos calculados na aproximação de campo molecular. (Reproduzido da ref. [24])

3.4 - Inserção de Elementos Intersticiais (C, N e H)

Uma outra forma utilizada para sintonizar a temperatura de transição dos compostos $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ e $\text{La}(\text{Fe},\text{Al})_{13}$ é através da inserção de elementos intersticiais. Na maioria das vezes os elementos utilizados são o carbono (C), o nitrogênio (N) e o hidrogênio (H), sendo que o seus raios atômicos obedecem a relação: $\text{H} < \text{N} < \text{C}$. Estes elementos quando inseridos na rede ocupam o sítio 24(d), que está localizado entre quatro icosaedros e dois átomos de La, como mostrado na Figura 3.6, onde se pode ver a projeção do plano [001] da estrutura hipotética LaFe_{13} [6]. Geralmente, a inserção dos elementos intersticiais se dá através do tratamento térmico do material em atmosfera do elemento de interesse (N ou H), sendo que a temperatura do tratamento e a pressão dependem do composto que irá receber

o elemento, e também do próprio elemento a ser inserido. Já o carbono é inserido fundindo-se os elementos de interesse em forno a arco.

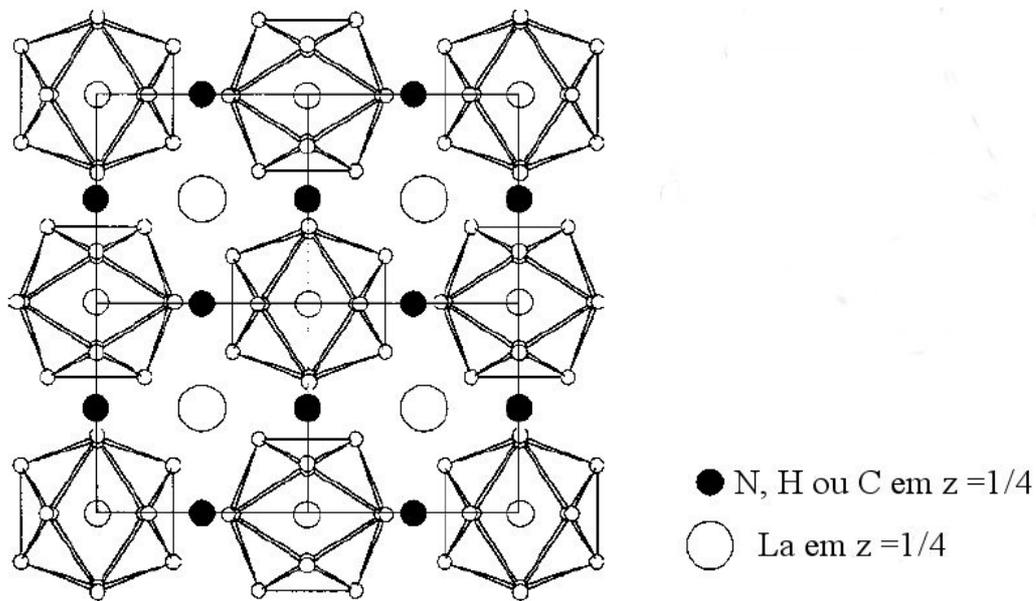


Figura 3.6 – Projeção do plano [001] mostrando a posição dos átomos de C, N ou H que se alojam intersticialmente entre quatro icosaedros e dois átomos de La. Na figura o Fe^I está no plano $z = 0$ [6].

Poucas investigações foram realizadas com a inserção de carbono no composto La(Fe,Si)₁₃. Chen e colaboradores[25] estudaram os compostos LaFe_{11,6}Si_{1,4}C_x ($x = 0,2$ e $0,4$ e $0,6$) e perceberam um aumento nos parâmetros de rede com o conteúdo de C, e também no T_C de 195 K ($x = 0$) para 250 K ($x = 0,6$) acompanhado de um alargamento da transição. Este alargamento provocou uma diminuição do EMC, como pode ser visto na Figura 3.7, que traz os valores da variação da entropia em função da temperatura das amostras com $x = 0, 0,2, 0,4$ e $0,6$ e também do Gd. Vale a pena notar que as amostras apresentam uma quantidade de 8 % em massa da fase α -Fe mesmo após o tratamento térmico durante 30 dias a 1000 °C.

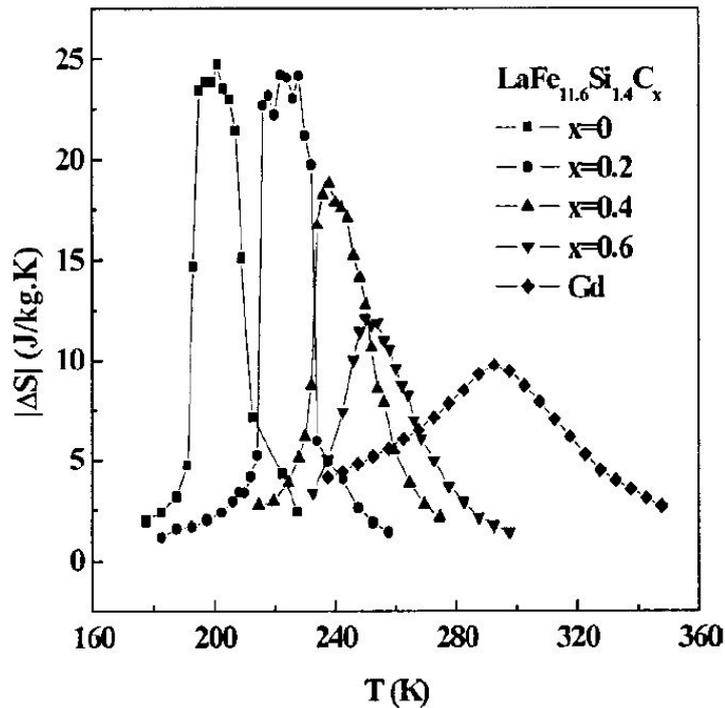


Figura 3.7 – Curvas representativas do EMC dos compostos $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_x$ ($x = 0, 0,2, 0,4$ e $0,6$) e do Gd em variações de campos de 5 T [25].

Os efeitos da presença do carbono intersticial no sistema $\text{La}(\text{Fe},\text{Al})_{13}$ também foi investigado por Wang e colaboradores [26]. Os autores estudaram as amostras $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_x$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ e $0,5$) e observaram novamente um aumento dos parâmetros de rede juntamente com o T_C (Figura 3.8-a). Entretanto, o que mais chama a atenção é que a expansão da rede, causada pela presença do C intersticial, provoca uma mudança no estado fundamental magnético de antiferromagnético, apresentado pela amostra com $x = 0$, para ferromagnético observado nas outras amostras da série. Este efeito deve-se à expansão da rede que provoca um distanciamento entre os átomos de Fe. Isto causa um estreitamento da largura de banda 3d do Fe, culminando em uma maior localização dos elétrons, o que provoca uma estabilização do ferromagnetismo. Esta localização dos elétrons também é a causa do aumento da temperatura de ordenamento magnético. Vale lembrar que a presença do átomo de C também provoca uma hibridização entre os orbitais 3d do Fe com o 2p do C [27], porém, a hibridização tem efeito contrário, no comportamento de T_C [28], do observado aqui. Isto leva à conclusão de que o efeito do estreitamento da largura de banda 3d do Fe é o mais relevante. O EMC também foi

avaliado e se encontrou um valor de aproximadamente -10 J/kg.k ($x = 0,1$) para variação de campo de 5 T, e não notou-se grandes mudanças em seu valor com o aumento de C (Figura 3.8-b). Outros trabalhos estudaram o sistema $\text{La}(\text{Fe,Al})\text{C}_x$ e todos verificaram os mesmos comportamentos da estrutura, das propriedades magnéticas e magnetocalóricas [29].

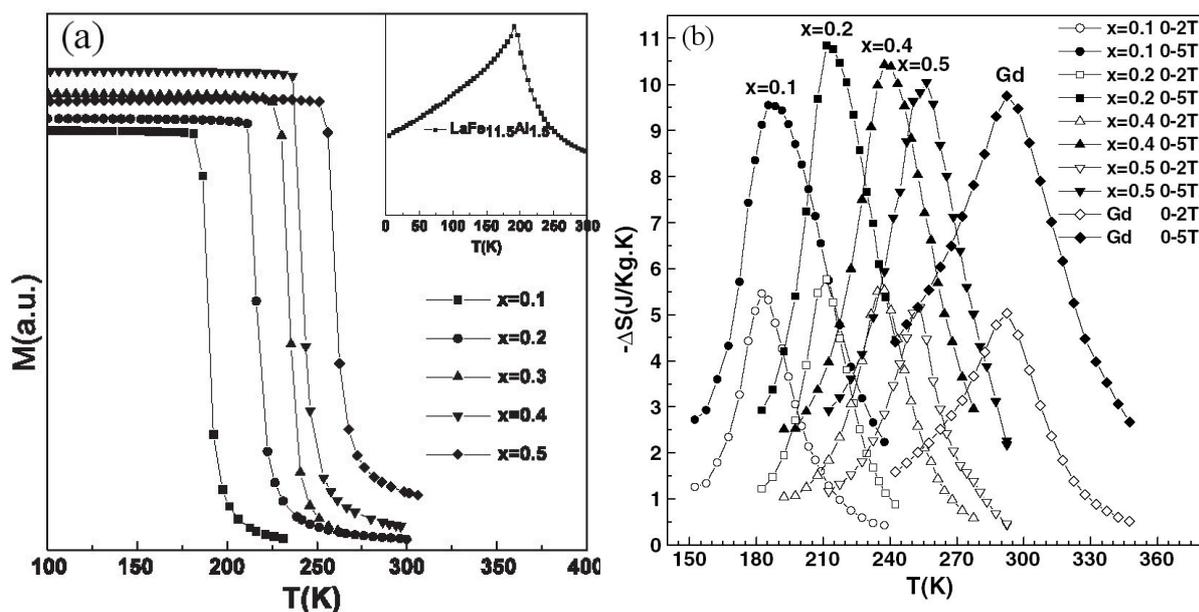


Figura 3.8 – (a) Curvas de M vs T em campo de 0,01 T para as amostras $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_x$ ($x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ e $0,5$), no detalhe a curva para $x = 0$ (antiferromagnética). b) Curvas representativas do EMC para $\Delta H = 2$ e 5 T das amostras estudadas e do Gd (Reproduzido de [26]).

O nitrogênio também já foi inserido de forma intersticial nos compostos $\text{La}(\text{Fe,Al})_{13}$ e $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$, e as propriedades estruturais e magnéticas foram estudadas por alguns pesquisadores. Moze e colaboradores [6,30] estudaram a estrutura dos compostos $\text{LaFe}_{10,8}\text{Al}_{2,2}\text{N}_3$ e $\text{LaFe}_{10,9}\text{Al}_{2,1}\text{N}_3$. A preparação das amostras seguiu o procedimento de fusão com tratamento térmico em $900 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 dias. A nitrogenação foi realizada pulverizando as amostras e as tratando em atmosfera do gás nitrogênio por $550 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas. A contribuição mais importante contida nestes trabalhos é a descoberta que a presença do elemento intersticial muda muito pouco as distâncias entre os átomos de Fe

dentro do icosaedro, de forma que as maiores mudanças acontecem nas distâncias entre os icosaedros.

Tang e colaboradores [31] e Liu e colaboradores [32] investigaram as propriedades magnéticas dos sistemas $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ e $\text{La}(\text{Fe},\text{Al})_{13}$ nitrogenados. Percebeu-se que há um deslocamento do T_C para alta temperatura com o aumento de N acompanhado de um alargamento da transição magnética (Figura 3.9).

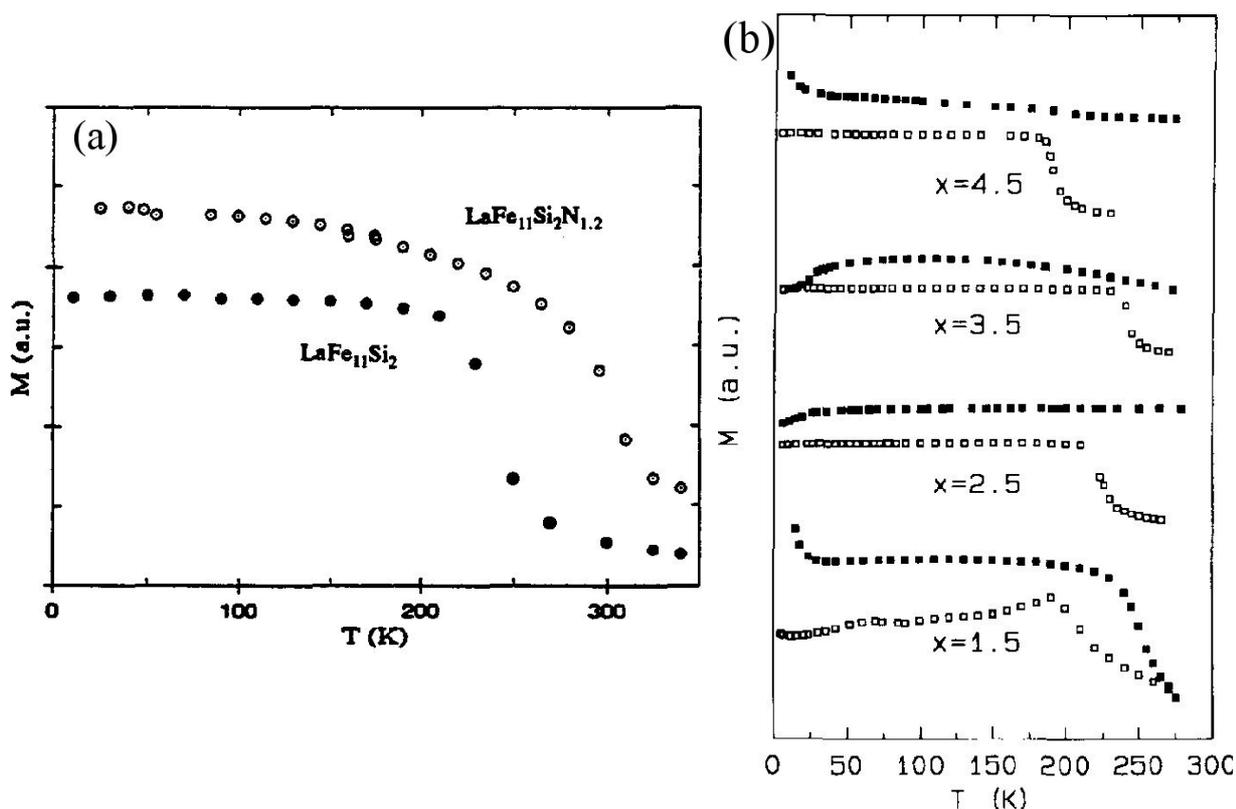


Figura 3.9 – a) Curva de M vs T da amostra $\text{LaFe}_{11}\text{Si}_2$ e seu nitreto. b) Curvas de $M \times T$ em campo de 0,04 T das amostras $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x\text{N}_y$: $\text{LaFe}_{11,5}\text{Al}_{1,5}\text{N}_{2,9}$, $\text{LaFe}_{10,5}\text{Al}_{2,5}\text{N}_{2,6}$, $\text{LaFe}_{9,5}\text{Al}_{3,5}\text{N}_{2,0}$ e $\text{LaFe}_{8,5}\text{Al}_{4,5}\text{N}_{1,7}$. Os quadrados abertos são as curvas das amostras sem nitrogênio, enquanto que as quadrados preenchidos são os respectivos nitretos.

Como será mostrado mais a frente, sem dúvida alguma o elemento intersticial mais adequado para a sintonia da transição magnética é H. Fujita e colaboradores [11] hidrogenaram o composto $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ e encontraram um grande deslocamento de T_C com o H (Figura 3.10). Observe que a transição continua abrupta mesmo após a inserção do H, o que deve manter o EMC gigante em torno da temperatura ambiente. A Figura 3.11 traz

as curvas representativas do EMC para $\Delta H = 2$ e 5 T, e se pode notar que realmente o efeito continua gigante com uma mudança apenas na forma da curva à medida que aumenta-se o H.

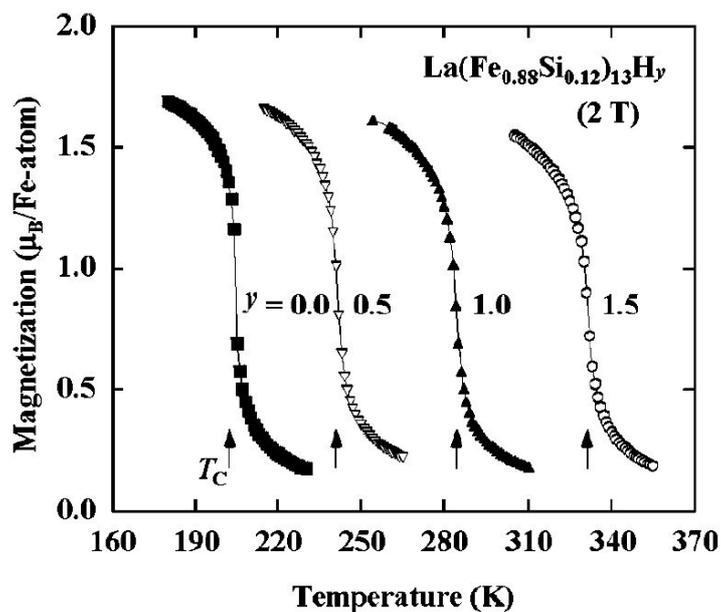


Figura 3.10 – Magnetização em função da temperatura para os compostos $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$ em campos de 2 T.

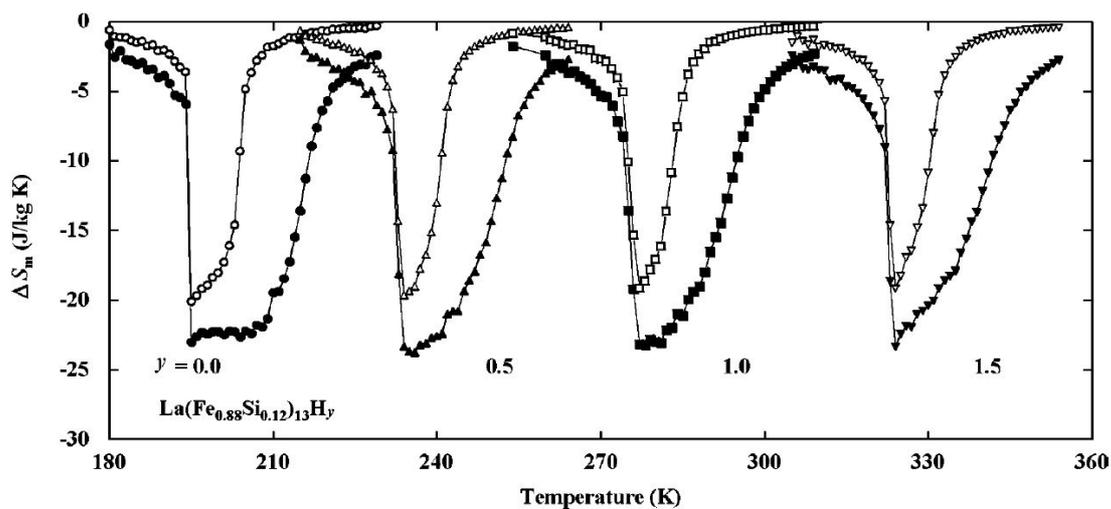


Figura 3.11 – Curvas da variação da entropia para o composto $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$ em variações de campos de 2 e 5 T.

Referências Bibliográficas

- [1] T. T. M. Palstra, J. A. Mudosh, G. J. Nieuwenhuys, A. M. van der Kraan and K. H. J. Buschow. *Study of the critical behaviour of the magnetizations and electrical resistivity in cubic $La(Fe,Si)_{13}$ compounds*. J. Magnet. Magnet. Mat. 36, 290-296 (1983).
- [2] X. B. Liu, Z. Altounian and D. H. Ryan. *Structure and magnetic transition of $LaFe_{13-x}Si_x$ compounds*. J. Phys. : Condens. Matter. 15, 7385-7394 (2003).
- [3] T. B. Massalski (ed). *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2nd ed., Materials Park Ohio, USA: ASM International (1990).
- [4] F. Wang, G.-j. Wang, F.-x. Hu, A. Kubakov, B.-g. Shen and Z.-h. Cheng. *Strong interplay between structure and magnetism in the giant magnetocaloric intermetallic compound $LaFe_{11,4}Si_{1,6}$: a neutron diffraction study*. J. Phys.: Condens. Matter 15, 5269-5278 (2003).
- [5] T. T. M. Palstra, G. J. Nieuwenhuys, J. A. Mudosh and K. H. J. Buschow. *Mictomagnetic, ferromagnetic, and antiferromagnetic transitions in $La(Fe_xAl_{1-x})_{13}$ intermetallic compounds*. Phys. Rev. B 31, 4622-4632 (1985).
- [6] O. Moze, W. Kockelmann, J. P. Liu, F. R. de Boer and K. H. J. Buschow. *Magnetic structure of $LaFe_{10,8}Al_{2,2}$ and $LaFe_{10,8}Al_{2,2}N_3$ cluster compounds*. J. Appl. Phys. 87, 5284 (2000).
- [7] A. Fujita, S. Fujieda and K. Fukamichi. *Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetovolume effects in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ compounds*. Phys. Rev. B 65, 014410 (2001).
- [8] S. Fujieda, A. Fujita and K. Fukamichi. *Large magnetocaloric effect in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ itinerant-electron metamagnetic compounds*. App. Phys. Lett. 81, N 7 1276-1278 (2002).
- [9] F. X. Hu, M. Ilyn, A. M. Tishin, J. R. Sun, G. J. Wang, Y. F. Chen, F. Wang, Z. H. Cheng and B. G. Shen. *Direct measurements of magnetocaloric effect in the first-order system $LaFe_{11,7}Si_{1,3}$* . J. App. Phys. 93, 5503 (2003).
- [10] A. Fujita, Y. Akamatsu and K. Fukamichi. *Itinerant electron metamagnetic transition in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ intermetallic compounds*. J. App. Phys. 85 4756 (1999).
- [11] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa and K. Fukamichi. *Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocalori effects in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ compounds and their hudrides*. Phys. Rev. B 67, 104416 (2003).

- [12] A. Fujita, K and Fukamichi. *Control of large magnetocaloric effects in metamagnetic $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ compounds by hydrogenation*. J. All. Coump. 404-406, 554-558 (2005).
- [13] X. B. Liu, Z. Altounian and G. H. Tu. *The structure and large magnetocaloric effect in rapidly quenched $LaFe_{11,4}Si_{1,6}$ compound*. J. Phys.:Condens. Matter 16, 8043-8051 (2004).
- [14] J. R. Proveti, E. C. Passamani, C. Larica, A. M. Gomes, A. Y. Takeuchi and A. Massioli. *The effect of Co doping on the magnetic, hyperfine and transport properties of metamagnetic $LaFe_{11,44}Al_{1,56}$ intermetallic compound*. J. Phys. D: Appl. Phys. 38, 1531 (2005).
- [15] T. T. M. Palstra, G. J. Nieuwenhuys, J. A. Mydosh and K. H. J. Buschow. *Magnetic properties of cubic $La(Fe_xAl_{1-x})_{13}$ intermetallic compounds*. J. Appl. Phys. 55, 2367 (1984).
- [16] R. B. Helmholtz, T. T. M. Palstra, G. J. Nieuwenhuys, J. A. Mudosh, A. M. van der Kraan and K. H. J. Buschow. *Magnetic properties of $La(Fe_xAl_{1-x})_{13}$ determined via neutron scattering and Mössbauer spectroscopy*. Phys. Rev. B 34, 169 (1986).
- [17] F.-x. Hu, G.-j. Wang, J. Wang, Z.-g. Sun, C. Dong, H. Chen, X.-x. Zhang, J.-r. Sun, Z.-h. Cheng and B.-g. Shen. *Magnetic entropy change and magnetoresistance in the $LaFe_{11,375}Al_{1,625}$ compound*. J. App. Phys. 91, 7836 (2002).
- [18] H. Ido, J. C. Sohn, f. Pourarian, S. F. Cheng and W. E. Wallace. *Magnetic properties of $LaCo_{13}$ -based system*. J. Appl. Phys. 67, 4978 (1990).
- [19] F.-x. Hu, B.-g. Shen, J.-r. Sun, G.-j. Wang and Z.-h. Cheng. *Very large magnetic entropy change near room temperature in $LaFe_{11,2}Co_{0,7}Si_{1,1}$* . App. Phys. Lett. 80, 826 (2002).
- [20] X. B. Liu, X. D. Liu and Z. Altounian. *Phase formation and magnetocaloric effect in rapidly quenched $La(Fe_{1-x}Co_x)_{11,4}Si_{1,6}$* . J. App. Phys. 98, 113904 (2005).
- [21] X. B. Liu, X. D. Liu, Z. Altounian and G. H. Tu. *Phase formation and structure in rapidly quenched $La(Fe_{0,88}Co_{0,12})_{13-x}Si_x$ alloys*. J. All. Comp. 307, 120-125 (2005).
- [22] F. X. Hu, J. Ago, X. L. Ian, M. Alyn, A. M. Tishin, J. R. Sun and B. G. Shen. *Magnetocaloric effect in itinerant electron metamagnetic systems $La(Fe_{1-x}Co_x)_{11,9}Si_{1,1}$* . J. App. Phys. 97, 10M303 (2005).
- [23] Fix Hu, B.-g. Shen, J.-r. Sun, Z.-h. Cheng and X.-x Zhang. *Magnetic entropy change in $La(Fe_{0,98}Co_{0,02})_{11,7}Al_{1,3}$* . J. Phys. Condens. Matt. 12, L691 (2000).

- [24] Fix Hu, B.-g. Shen, J.-r. Sun and Z.-h. Cheng. *Large magnetic entropy change $La(Fe_{11,83}Al_{1,17})$* . Phys. Rev. B 64, 012409 (2001).
- [25] Y.-f. Chen, F. Wang, B.-g. Shen, G.-j. Wang and J.-r. Sun. *Magnetism and magnetic entropy change of $LaFe_{11,6}Si_{1,4}C_x$ ($x = 0 - 0,6$) interstitial compounds*. J. Appl. Phys. 93, 1323 (2003).
- [26] F. Wang, Y. F. Chen, G. J. Wang, J. R. Sun and B. G. Shen. *The large magnetic entropy change and the change in the magnetic ground state of the antiferromagnetic compound $LaFe_{11,5}Al_{1,5}$ caused by carbonization*. J. Phys.: Condens. Matter 16, 2103 (2004).
- [27] X. B. Liu, Z. Altounian and A. D. Beath. *Structure and magnetic properties of $La(Fe_{0,88}Al_{0,12})_{13}C_x$ interstitial compounds*. J. Appl. Phys. 95, 7067 (2004).
- [28] K. Irisawa, A. Fujita, K. Fukamichi, Y. Yamazaki, Y. Iijima and E. Masubara. *Change in the magnetic state of antiferromagnetic $La(Fe_{0,88}Al_{0,12})_{13}$ by hydrogenation*. J. All. Comp. 316, 70-74 (2001).
- [29] X. B. Liu, Z. Altounian and D. H. Ryan. *Magnetocaloric effect in $La(Fe_{0,88}Al_{0,12})_{13}C_x$ interstitial compounds*. J. Phys. D: Appl. Phys. 37, 2469 (2004).
- [30] O. Moze, W. Kockelmann, J. P. Liu, F. R. de Bôer, K. H. J. Buschow. *Structure and preferred site occupation of N in the compound $LaFe_{11}Al_2$ after nitrogenation*. J. Magn. Magn. Mat. 195, 391 (1995).
- [31] Z. X. Tang, X. H. Deng, G. C. Hadjipanayis, V. Papafthymiou and D. J. Sellemeyer. *Structural and Magnetic Properties of $LaFe_{13-x}Si_x$ Nitrides*. IEEE Trans. Magn. 29, 2839 (1993).
- [32] J.P. Liu, N. Tang, F. R. de Bôer, P. F. de Chatel, K. H. J. Buschow. *Magnetic properties of $LaFe_{13-x}Al_xN_y$ compounds*. J. Magn. Magn. Mat. 140-144, 1035 (1995).

Capítulo 4 - Procedimentos Experimentais.

Na presente seção serão descritos os métodos experimentais utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Principalmente, dar-se-á ênfase no processo de confecção das amostras descrevendo os três métodos utilizados na obtenção das manganitas, são eles: o método cerâmico convencional, o método sol-gel^[2] (Pechini) [1] e o método LHPG (Laser Heated Pedestal Growth). As ligas de La-Fe-Si foram obtidas por fusão em forno a arco com posterior tratamento térmico. Também serão detalhados aqui os aparelhos utilizados na caracterização dos materiais: difração de raios-X, metalografia óptica, microsonda WDS e magnetização.

4.1 – Preparação das Amostras.

- **Método convencional de preparação cerâmico (MCPC)**

As cerâmicas manganitas são compostos obtidos a partir de óxidos e carbonatos. Portanto, ela própria é um óxido (ABO_3). A obtenção deste composto por fusão em forno a arco, por exemplo, deixa a amostra com grandes tensões elásticas quando do resfriamento, deixando-a muito frágil, sendo, portanto, necessário obter estes compostos por meio do processo chamado, *reação do estado sólido* ou *método convencional de preparação cerâmico (MCPC)*. Este método consiste em sinterizar o material em uma temperatura abaixo do ponto de fusão dos materiais de partida, de forma que ela seja suficiente para dar mobilidade aos elementos promovendo sua difusão na microestrutura do material. Por esta

² O termo mais adequado para se referir à este método de preparação é *Pechini*, em homenagem ao pioneiro no uso desta técnica. Sol-gel é um termo mais específico utilizado para um método que em uma das etapas da preparação se consegue um gel a partir da solução, que permanece em repouso até se obter a amostra final. Apesar disso, foi utilizado aqui o termo *sol-gel*, pois é o mais conhecido.

razão, é necessário utilizar grandes tempos (um ou dois dias) de sinterização para permitir a total difusão dos elementos. O MCPC é o mais utilizado na obtenção de materiais cerâmicos. Este é um método de fabricação muito bem conhecido e de fácil execução, pois não utiliza atmosferas controladas e as temperaturas envolvidas não são tão altas, 1050 °C – 1450 °C. Porém, é um método muito trabalhoso como pode ser constatado na descrição abaixo do processo utilizado na fabricação de algumas das amostras estudadas nesta tese.

1. Cálculo para definir a quantidade exata de cada um dos três reagentes (óxidos de terras-raras, carbonatos de alcalinos terrosos e MnO_2) de partida para atingir a estequiometria desejada.
2. Pesagem e mistura estequiométrica dos reagentes (Tabela 4.1).
3. Calcinação a 1050 °C por 12 horas ao ar e pressão ambiente. Esta etapa tinha como finalidade eliminar o dióxido de carbono (CO_2). O processo é realizado em cadinho de platina. O resfriamento se deu com a inércia do forno (150 °C/hora).
4. Moagem em moinho de bolas por 2 horas com o pó embebido em ciclohexano, produzindo, desta forma, um pó bem fino de granulometria não quantificada, mas seguramente menor que 20 μm .
5. Prensagem com 1,15 ton/cm^2 durante 30 s.
6. Primeira sinterização a 1100 °C durante 12 horas ao ar e pressão ambiente em cadinho de platina. O resfriamento se deu com a inércia do forno (150 °C/hora)
7. Nova moagem nas mesmas condições de 4.
8. Prensagem com 1,15 ton/cm^2 durante 30 s.
9. Segunda sinterização a 1200 °C durante 15 horas ao ar e pressão ambiente em cadinho de platina. O resfriamento se deu com a inércia do forno (150 °C/hora).
10. Moagem segundo 4.
11. Prensagem 1,15 ton/cm^2 durante 30 s.
12. Terceira sinterização a 1300 °C durante 24 horas ao ar e pressão ambiente em cadinho de platina. O resfriamento se deu com a inércia do forno (150 °C/hora).
13. Moagem
14. Prensagem 1,15 ton/cm^2 durante 30 s.

15. Quarta sinterização a 1400 °C durante 30 horas ao ar e pressão ambiente em cadinho de platina. O resfriamento se deu com a inércia do forno (150 °C/hora).

O tempo total de funcionamento do forno é aproximadamente 93 horas (3,8 dias). A temperatura média (T_m) de funcionamento ponderada pelo número de horas é dada por:

$$T_m = \frac{C1 * t_1 + S1 * t_2 + S2 * t_3 + S3 * t_4 + S4 * t_5}{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}, \quad (3.1)$$

em que C1 é a temperatura da primeira calcinação, e Sn é a temperatura das n's sinterizações. Para o método cerâmico T_m é de 1258 °C.

Tabela 4.1 – Valores de pureza e fabricante dos reagentes utilizados na produção das manganitas.

Reagente	Pureza (%)	Fabricante
MnO ₂	99,999	Johnson Matthey
La ₂ O ₃	99,999	Johnson Matthey
Pr ₆ O ₁₁	99,99	Aldrich
Nd ₂ O ₃	99,90	Johnson Matthey
CaCO ₃	99,95	Johnson Matthey
SrCO ₃	99,99	Johnson Matthey
Sm ₂ O ₃	99,9	Aldrich

- **Método sol-gel**

Este método utiliza uma rota química para a produção das manganitas. A idéia é separar o oxigênio de seus cátions utilizando uma solução ácida, obtendo, assim, três soluções sendo uma com o terra-rara, uma segunda com alcalino terroso e terceira com manganês. Junta-se as três soluções e por meio de um agente polimerizante se promove a mistura quase em nível atômico dos materiais. Abaixo está descrito mais detalhadamente o processo de produção das manganitas pelo método sol-gel.

1. Cálculo para definir a quantidade exata de cada um dos três reagentes (óxidos de terras-raras, carbonatos de alcalinos terrosos e MnO₂) de partida para atingir a estequiometria desejada.

2. Pesagem e dissolução, em 70 °C, dos óxidos e carbonatos em solução de 100 ml de água com ácido nítrico e ácido cítrico, o que produz 3 soluções.
3. Misturam-se as 3 soluções. Adiciona-se Etileno Glicol (agente polimerizante). Faz-se o controle do PH ~ 5 com a adição do Etileno Diamina. Promove-se a agitação em balão de vidro a 70 °C por 15 horas. Neste etapa tem-se uma solução de 300 ml.
4. Evaporação lenta do excesso de água até restar 40 ml de uma solução marrom e bem viscosa.
5. Faz a evaporação de resíduos de ácido, polímero e o restante da água em uma barquinha de alumina em um forno. O programa de aquecimento do forno é: início na temperatura ambiente, 150 minutos até 150 °C, 30 minutos em 150 °C, 50 minutos até 200 °C, 200 minutos em 200 °C, 200 minutos até 400 °C e 240 em 400 °C. No fim deste processo se obtém um pó marrom bem fino. A cor do pó denuncia que nesta etapa a fase perovskita ainda não foi formada, pois a cor característica da fase é preta.
6. Moagem em moinho de bolas por 1 hora.
7. Calcinação em barquinha de alumina com programa do forno como segue: temperatura ambiente, 5 horas até 600 °C, 5 horas em 600 °C. Resfriamento com inércia do forno.
8. Moagem como 6.
9. Calcinação em barquinha de alumina: temperatura ambiente, 5 horas até 800 °C, 5 horas em 800 °C. Resfriamento com a inércia do forno (150 °C/hora)
10. Moagem.
11. Prensagem com 1,15 ton/cm² durante 30 s.
12. Sinterização a 1200 °C durante 24 horas ao ar e pressão ambiente em cadinho de platina. Resfriamento com a inércia do forno (150 °C/hora)

Observe que no processo acima há a produção de uma solução na etapa 3, porém não há a produção do gel, como acontece na preparação de vidros, por exemplo. Por isso, o termo “Pechini” seria o mais indicado ao invés do comumente utilizado “sol-gel”, mas por razões já mencionadas será utilizado o conhecido termo sol-gel.

O tempo total de utilização dos fornos é 54,5 horas (2,3 dias). A temperatura média de operação do forno ponderada pelo tempo, segundo a equação (3.1), é: 843 °C. Aqui, percebe-se que o método sol-gel é muito mais conveniente para preparação das amostras,

quando se leva em conta o tempo de utilização dos fornos e sua temperatura de operação, do que o método cerâmico.

- **Método LHPG (*Laser Heated Pedestal Growth*)**

As amostras preparadas por LHPG foram fabricadas pelo doutorando Renato de Almeida Silva no laboratório de crescimento de cristais do professor José P. Andreetta do Instituto de Física de São Carlos – USP.

Este método de preparação de materiais cerâmicos é um dos mais sofisticados, pois é normalmente utilizado para crescer monocristais. O processo é geralmente chamado de fusão por zona flutuante. Neste processo se utiliza de uma porção de material com a fase da manganita de interesse já formada pelo método sol-gel ou por MCPC. O material para fusão é preparado da seguinte forma:

1. Obtém-se o material com a fase já formada em forma de pó.
2. Um pedestal cilíndrico de 1,2 mm de diâmetro é obtido através da extrusão a frio de uma pasta cerâmica. Esta pasta é produzida com uma solução aquosa do pó do material de interesse com álcool polivinil. Os pedestais foram usados como sementes e como nutriente da zona fundida.

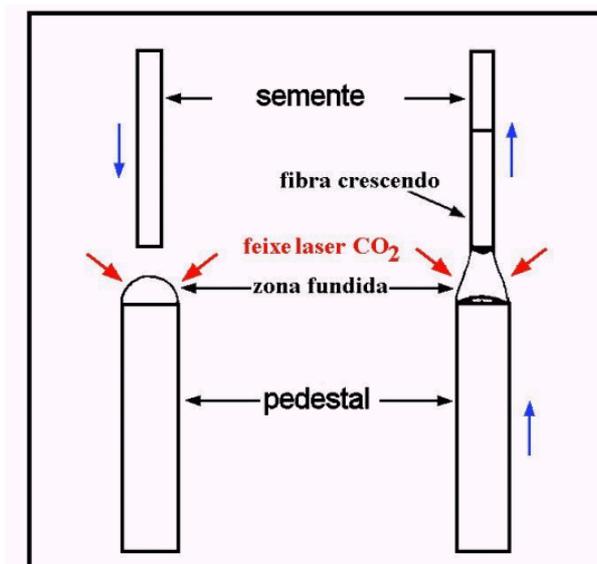


Figura 4.1 – Esquema do processo de preparação da amostra por LHPG.

3. Um laser de CO₂ incide sobre o pedestal, formando, portanto, uma zona fundida. Em seguida, aproxima-se a semente e inicia-se o processo de puxamento da fibra, como pode ser visto na Figura 4.1. Neste sistema é possível controlar a velocidade de puxamento, que para as manganitas foi de 6 mm/min (0,1 mm/s). Mais detalhes sobre a preparação e o sistema usado podem ser encontrados nas referências [2, 3].

As manganitas estudadas neste trabalho com seus respectivos métodos de preparação estão listadas na Tabela 4.2. As amostras em negrito são aquelas com a mesma razão Mn³⁺/Mn⁴⁺ de 6/4 ou de forma mais adequada 3/2.

Tabela 4.2 – Amostras de Manganitas preparadas e a respectiva forma de preparação. Em negrito as amostras com a mesma razão Mn³⁺/Mn⁴⁺.

Sistemas	Amostras	Forma de preparação
Pr _{1-x} Ca _x MnO ₃	Pr _{0,8} Ca _{0,2} MnO ₃	Sol-Gel
	Pr _{0,65} Ca _{0,35} MnO ₃	Sol-Gel
	Pr_{0,6}Ca_{0,4}MnO₃	Sol-Gel
Nd _{1-x} Sr _x MnO ₃	Nd _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃	Sol-Gel
	Nd_{0,6}Sr_{0,4}MnO₃	Sol-Gel
	Nd _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃	Sol-Gel
Pr _{1-x} Sr _x MnO ₃	Pr _{0,65} Sr _{0,35} MnO ₃	Sol-Gel
	Pr_{0,6}Sr_{0,4}MnO₃	Sol-Gel
	Pr _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃	Sol-Gel / LHPG
La _{1-x} Sr _x MnO ₃	La_{0,6}Sr_{0,4}MnO₃	Sol-Gel / Cerâmico
	La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃	Sol-Gel / Cerâmico / LHPG
Sm _{1-x} Sr _x MnO ₃	Sm_{0,6}Sr_{0,4}MnO₃	Sol-Gel / LHPG
La _{1-x} Ca _x MnO ₃	La_{0,6}Ca_{0,4}MnO₃	Sol-Gel

- **Fusão em forno a arco.**

Os materiais preparados por fusão em forno a arco foram as ligas pseudobinárias de La-Fe-Si. Os materiais de partida são o La e Fe metálico e o Si com purezas de 99,99 %, 99,99 % e 99,9999 %, respectivamente. Os materiais em proporções estequiométricas adequadas foram pesados, de forma a se obter uma amostra final com 4 g, e colocados no cadinho de cobre alojado no interior da câmara do forno a arco. O Forno é fechado hermeticamente e com auxílio de uma bomba de vácuo retira-se todo o ar (grande parte) do interior da câmara. Em seguida, ejeta-se um gás inerte, neste caso o argônio, até a pressão de aproximadamente 1 atm. O cadinho mencionado acima é resfriado com água. Devido a

grande diferença de potencial entre o cadinho e uma ponta de tungstênio posicionada sobre o ele, há a aceleração de elétrons, que, quando se chocam com os pedaços de material promovem suas fusões. Este sistema pode atingir temperaturas de até 3000 °C. A perda de massa neste processo sempre foi monitorada e nunca ultrapassou 1 %.

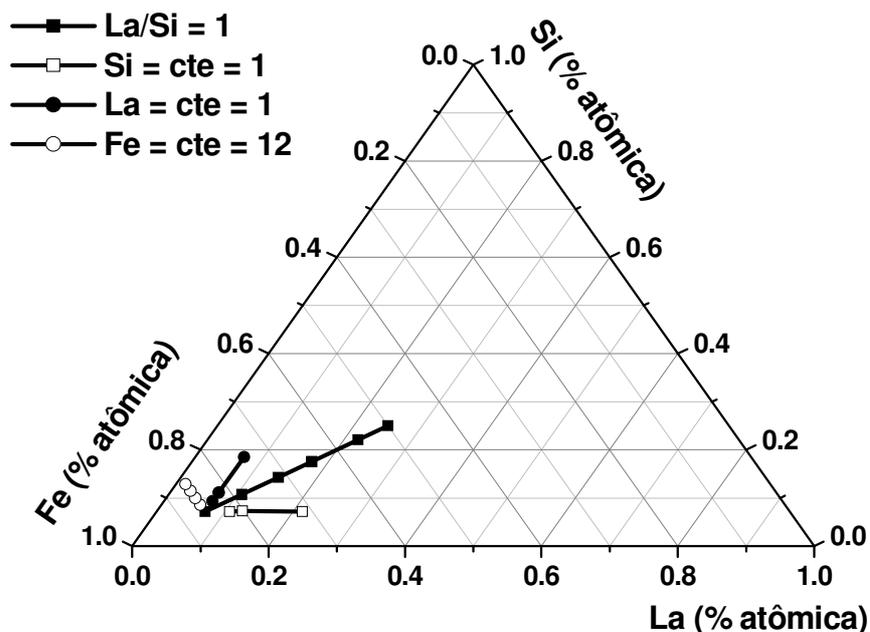


Tabela 4.3 – Diagrama ternário composicional do sistema La-Fe-Si mostrando as posições das amostras das quatro séries produzidas por fusão em forno a arco.

Tabela 4.4 – Composições preparadas do sistema La-Fe-Si.

La cte = 1	Fe cte = 12	Si cte = 1	La/Si = 1
$\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_x)_{13}$	$\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{Si}_{2-x}$	$\text{La}_x\text{Fe}_{13-x}\text{Si}$	$\text{La}_x\text{Fe}_{14-2x}\text{Si}_x$
$\text{La}(\text{Fe}_{0,9}\text{Si}_{0,1})_{13}$	$\text{La}_{0,2}\text{Fe}_{12}\text{Si}_{1,8}$	$\text{LaFe}_{12}\text{Si}$	$\text{LaFe}_{12}\text{Si}$
$\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$	$\text{La}_{0,4}\text{Fe}_{12}\text{Si}_{1,6}$	$\text{La}_{1,5}\text{Fe}_{11,5}\text{Si}$	$\text{La}_{1,5}\text{Fe}_{11}\text{Si}_{1,5}$
$\text{La}(\text{Fe}_{0,8}\text{Si}_{0,2})_{13}$	$\text{La}_{0,6}\text{Fe}_{12}\text{Si}_{1,4}$	$\text{La}_2\text{Fe}_{11}\text{Si}$	$\text{La}_2\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$
	$\text{La}_{0,8}\text{Fe}_{12}\text{Si}_{1,2}$	$\text{La}_3\text{Fe}_{10}\text{Si}$	$\text{La}_{2,5}\text{Fe}_9\text{Si}_{2,5}$
			$\text{La}_3\text{Fe}_8\text{Si}_3$
			$\text{La}_{3,5}\text{Fe}_7\text{Si}_{3,5}$

O sistema La-Fe-Si foi investigado seguindo quatro diferentes linhas composicionais no diagrama ternário da liga. Em uma das séries (linha no diagrama)

manteve-se a quantidade de La igual a 1 átomo. Uma segunda série o Fe foi mantido com 12 átomos. A terceira manteve-se o Si igual a 1, e por fim, a maior série foi produzida com a razão La/Si igual a um. O diagrama da Figura 4.3 mostra as quatro linhas composicionais no diagrama ternário. A composição das amostras para cada série mostrada no diagrama da Figura 4.3 são encontradas na Tabela 4.4.

- **Tratamento Térmico.**

As ligas de La-Fe-Si produzidas por fusão em forno a arco não são homogêneas, como será discutido nas próximas seções. A fim de promover a homogeneidade, as amostras eram realizados tratamentos térmicos em temperatura de 1050 °C, como sugerido pela literatura [4,5], por períodos que variaram de 5 a 30 dias. Houve dois tipos de tratamentos, sendo um com amostras em volume, como sugerido por Fujita e colaboradores [4]. E após a descoberta do intervalo de imiscibilidade (seção 6.1), as amostras passaram a ser pulverizadas para se realizar o tratamento térmico. Os dois processos de tratamento térmico dessas amostras estão detalhados abaixo:

Amostras em volume:

1. Fusão em forno a arco.
2. As amostras eram enroladas em folha de tântalo (Ta) e encapsuladas em tupo de quartzo em atmosfera de argônio.
3. Inseridas no forno que encontrava-se em 700 °C, que alcançava a temperatura de 1050 °C em 3 horas .
4. Tratamento a 1050 °C por um período de aproximadamente 10 dias.
5. Retirada do forno, em 1050 °C, e colocada na água para um resfriamento ultra-rápido (quenching) com a finalidade de estabilizar a fase.

Amostras em pó:

1. Fusão em forno a arco.

2. Pulverização das amostras em almofariz de Fe para fragmentar a amostra em pedaços pequenos. Em seguida realizava-se a pulverização final em almofariz de ágata. O pó era peneirado de forma a conseguir uma granulometria (gra) das partículas que variava de $20 \mu\text{m} < \text{gra} < 50 \mu\text{m}$.
3. As amostras eram prensadas com $2,75 \text{ ton/cm}^2$ durante 30 segundos.
4. As amostras eram enroladas em folha de tântalo (Ta) e encapsuladas em tubo de quartzo em atmosfera de argônio.
5. Inseridas no forno que encontrava-se em $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e alcançava a temperatura de $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ em 3 horas.
6. Tratamento a $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ por um período de no mínimo 5 dias e máximo 30 dias.
7. Retirada do forno em $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ e colocada na água para um resfriamento ultra-rápido (*quenching*) com a finalidade de estabilizar a fase em alta temperatura

4.2 - Metalografia óptica.

A caracterização por metalografia óptica foi realizada em todas as amostras, tanto nas manganitas quanto nas ligas metálicas de La-Fe-Si. Nesta técnica utiliza-se um microscópio óptico da marca Carl Zeiss Jena modelo Neophot 32, com recurso de luz polarizada e aumento de até 2000 vezes. Acoplado ao microscópio existe uma câmara do tipo CCD colorida modelo CC-8703 fabricante pela GKB. As amostras analisadas por esta técnica precisavam ter a superfície de interesse polida. Para isso, a amostra era embutida em resina acrílica, lixada e em seguida polidas em panos de linho com pastas abrasivas de diamante de granulometria de 6 a $1 \mu\text{m}$. No caso das manganitas, o pedaço escolhido para o embutimento era aleatório. Já para as ligas de La-Fe-Si, o botão da amostra obtido da fusão era cortado transversalmente, como mostrada na Figura 4.2. Este procedimento garante que todas as regiões (topo e base) da amostra submetidas a diferentes taxas de resfriamento sejam analisadas. Pois sabe-se que a base, região em contato com o cadinho, resfria mais rapidamente que o topo.



Figura 4.2 – Botão de uma amostra de La-Fe-Si fundida no forno a arco e cortada transversalmente.

As principais informações extraídas das análises metalográficas são as quantidades de fases presentes na amostra, sua morfologia e a distribuição e tamanho de poros. Vale ressaltar que esta técnica associada com raios-X, por exemplo, torna-se uma poderosa ferramenta na identificação e quantificação de diferentes fases presentes em uma mesma amostra.

4.3 – Análise com Microsonda Eletrônica.

As amostras preparadas para análise metalográfica também podem ser usadas para análises de microsonda eletrônica. As análises do tipo WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) foram realizadas em Belo Horizonte no laboratório de micro-análise do instituto de física da UFMG. O aparelho utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura modelo JXA-8900RL WD/ED Combined Microanalyzer do fabricante JEOL. A técnica baseia-se na focalização de um feixe de elétrons de energia bem definida (neste caso de 15 keV) sob a amostra, o que promovendo excitações de elétrons mais internos dos átomos constituintes, que ao retornarem ao estado fundamental emitem raios-X característico. Um detector, previamente calibrado com padrões dos elementos de interesse, faz a coleta desta radiação emitida, podendo, assim, inferir a composição química local identificando a estequiometria das fases de interesse. Este tipo de análise foi empregada apenas nas ligas de La-Fe-Si. As medidas eram feitas em três pontos diferentes em cada fase, e a diferença nunca ultrapassou 4 % entre os pontos medidos.

4.4 – Difração de Raios-X

O estudo de difração de raios-X utilizado nesta tese teve a finalidade de fazer a identificação da estrutura cristalina das amostras preparadas, assim como a identificação e quantificação de possíveis fases indesejadas que se formaram.

PrSr01												
0	5	1	0	1	0	0	1	0	1	1	0	LINE 2.1
00211 10000 10000 000										LINE 3		
1.93600	1.94002	.50000	90.0000	8.0000	.8009	1.0000	45.0000	.0000				CYCLS EPS RELAX P_CALC
5	.10	.95	.95	.95	.95							EXCLUDED REGION
10.00	20.00											PARAMS REFINED
21												ZER DISP TRANS p q r t
.0000	-.0031	.0000	.0000	.0000	.0000	1.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	CODEWORDS
.0000	21.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	BACKGROUND
7.82	13.98	21.70	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
31.0000	41.0000	51.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	PHASE NUMBER 1
Manganita										#ATMS #FU AFQPA PREFDIR ISWT		
5	4	1.0000	.00	.00	.00	.00						SPACE GROUP
P N M A												
Pr	4	PR+3	.00037	.25000	-.00109	.00000	.60000	LBL M NTYP x y z B So				CODEWORDS
			131.00	.00	141.00	.00	.00	BETAS				CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	CODEWORDS				BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS				BETAS
Sr	4	SR+2	.00037	.25000	-.00109	.00000	.40000	LBL M NTYP x y z B So				CODEWORDS
			131.00	.00	141.00	.00	.00	BETAS				CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	CODEWORDS				BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS				BETAS
Mn	4	MN+3	.00000	.00000	.50000	.00000	1.00000	LBL M NTYP x y z B So				CODEWORDS
			.00	.00	.00	.00	.00	BETAS				CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	CODEWORDS				BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS				BETAS
O1	4	O-1	.03386	.25000	.49890	.00000	1.00000	LBL M NTYP x y z B So				CODEWORDS
			151.00	.00	161.00	.00	.00	BETAS				CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	CODEWORDS				BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS				BETAS
O2	8	O-1	.76335	.04285	.24630	.00000	1.00000	LBL M NTYP x y z B So				CODEWORDS
			171.00	181.00	191.00	.00	.00	BETAS				CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	CODEWORDS				BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS				BETAS
.556E-04	.0000							SCALE Bo (OVERALL)				
11.00	.00											
.17486	-.11891	.06798	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	U V W CT Z X Y				
210.50	200.50	61.00	.00	.00	.00	.00	.00					
5.4885	7.6850	5.4474	90.0000	90.0000	90.0000			CELL PARAMETERS				
101.00	111.00	121.00	.00	.00	.00							
.00000	.00000	-.00999						PREF1 PREF2 R/RCF_ASYM				
.00	.00	71.00										

Figura 4.3 – Planilha com parâmetros de refinamento do programa DBWS da amostra $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$.

As medidas de difração foram realizadas em pó, pois este método propicia uma distribuição estatística aleatória dos planos de difração não priorizando, portanto, reflexões de um determinado plano cristalográfico. O aparelho usado foi um difratômetro Philips X'Pert MRD com radiação de Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). As medidas foram feitas com varredura de 0,02 °/min, tempo de exposição de 1 a 4 s, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. O intervalo de medida foi de 20 a 80 (°) com varredura em 2θ . O difratograma obtido era submetido a uma análise com o programa X'Pert HighScore, que, utilizando o Banco de Dados JCPDS (*Joint committee for Powder Diffraction Standards*), era possível fazer a identificação das fases presentes. Após esta identificação passava-se a outra fase da análise que consistia na coleta dos dados cristalográficos das fases encontradas, para utilizá-los na preparação da planilha de refinamento Rietveld. Esta planilha era necessária para gerar o difratograma teórico via programa DBWS [6]. Um exemplo da planilha utilizada no programa de refinamento é apresentada na Figura 4.3.

4.5 - Medidas de magnetização

As medidas magnéticas foram realizadas em dois equipamentos distintos. Um magnetômetro do tipo SQUID (*Superconducting Quantum Interference Devices*), modelo MPMS XL7 com opção de campo de 0 – 7 T, e um PPMS (*Physical Properties Measurements System*) modelo 6000 com opção de campo de 0 – 9 T. Ambos fabricados pela Quantum Design. Os dois equipamentos fazem a coleta do sinal de magnetização pelo método de extração, ou seja, o material magnético é deslocado através de bobinas de detecção de forma que a variação do fluxo magnético induz um sinal que é proporcional a magnetização. A diferença entre os equipamentos é que o magnetômetro tipo squid é equipado com um sensor do tipo SQUID que opera baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito fechado (maiores detalhes podem se encontrados na Ref. [7]). Dessa forma, este sensor é muito sensível para medidas de pequenas variações de fluxo magnético. Enquanto o PPMS tem uma sensibilidade de aproximadamente 10^{-4} emu, o SQUID pode detectar variações mínimas de fluxo magnético de até 10^{-9} emu [8]. O citado PPMS também traz opções de medidas de calor específico e resistividade.

As medidas realizadas nestes equipamentos eram as seguintes:

1. Medidas da magnetização em função da temperatura em regime ZFC. Neste regime abaixa-se a temperatura até aproximadamente 10 K sem campo aplicado. Então, aplica-se um campo de 0.02 T (200 Oe) e realiza-se a medida aumentando-se a temperatura até 50 K acima da transição magnética. Em seguida faz-se a medida no regime FC, ou seja, com o campo de 0.02 T e a partir de uma temperatura onde o sistema esteja no estado paramagnético, mede-se a magnetização baixando a temperatura até 10 K. Esta medida tinha como objetivo encontrar as temperaturas das transições magnéticas existentes nas amostras.
2. Medidas de magnetização em função do campo magnético externo em baixas temperaturas (4 K). Esta medida fornece, principalmente, a magnetização de saturação além de dar informações sobre o estado fundamental do arranjo de spins.
3. A determinação do efeito magnetocalórico (EMC), calculado a partir de medidas de magnetização, é feita utilizando curvas da magnetização em função da temperatura em campos magnéticos constantes (isocampos) ou equivalentemente, curvas da magnetização em função do campo em temperaturas constantes (isotermas). As curvas de $M \times H$ são preferidas quando a transição é mais abrupta, pois a derivada dM/dT pode divergir. Ainda há o fato de que na medida de $M \times H$, os magnetômetros fazem a aquisição fixando o campo para realizar a extração, enquanto que nas medidas de $M \times T$ os magnetômetros fazem a corrida em temperatura no modo “sweep”, ou seja, a temperatura está em constante mudança durante a extração do momento. Na verdade, há a possibilidade de se fazer a medida estabilizando a temperatura em cada ponto, com esta opção trabalha-se com o equipamento no modo “settle”. Entretanto, o tempo de estabilização da temperatura torna-se excessivamente longo tornando as medidas impraticáveis.
4. As medidas de suscetibilidade ac (χ_{ac}) só eram possíveis no PPMS, pois o magnetômetro SQUID utilizado não possuía o sistema disponível para este tipo de medida. Nestas medidas deixava-se o campo magnético dc nulo ou próximo a este valor, e fazia a extração do momento oscilando um campo, geralmente em torno de 4 Oe, em diferentes frequências (10 a 10000 Hz).
5. Outra medida muito importante é a magnetização sob pressão hidrostática. Estas medidas eram possíveis apenas no Squid por meio da utilização de uma célula de pressão de Cu-Be

capaz de trabalhar até 12 kbar . A amostra era inserida em um recipiente de Teflon com óleo mineral, que era responsável pela transmissão da pressão para a amostra. Para a calibração da pressão utilizava-se o MnAs e o Pb, para os quais se conhece muito bem a variação da temperatura de transição com a pressão.

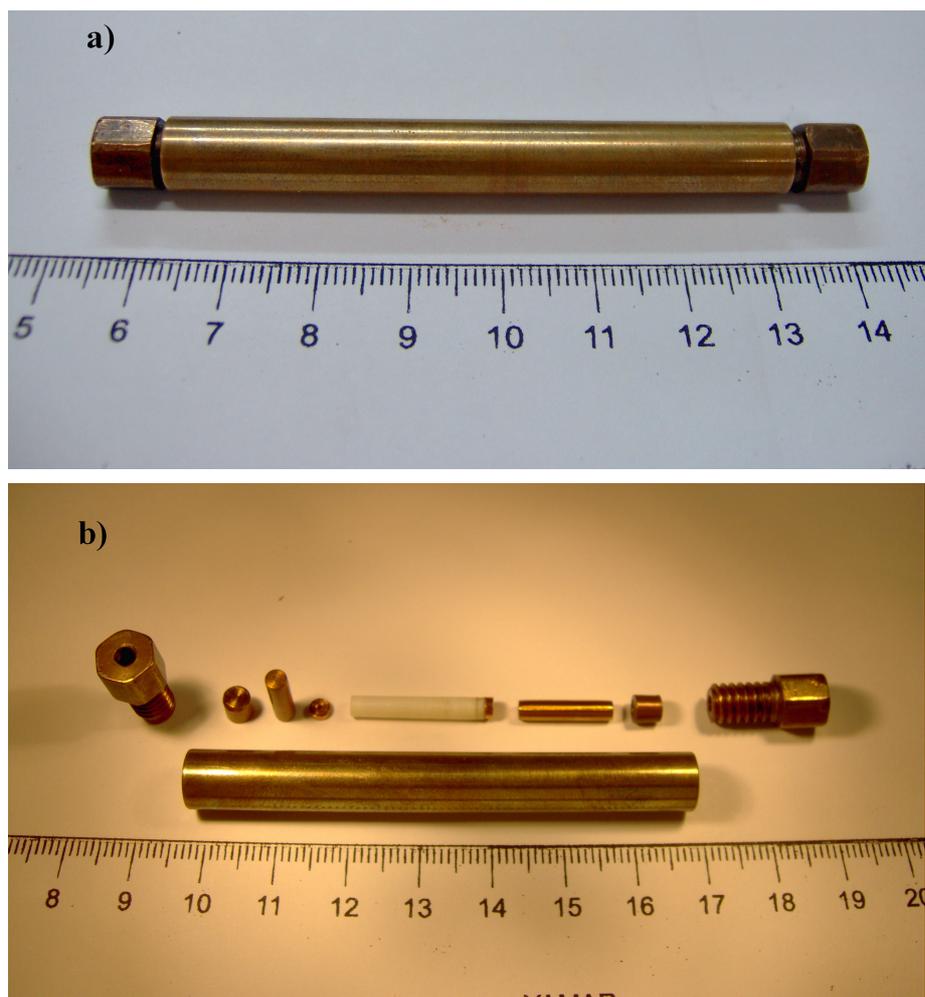


Figura 4.4 – Célula de CuBe utilizada nas medidas de pressão hidrostática. a) Célula montada. b) Célula desmontada mostrando seus componentes internos.

Referências Bibliográficas

- [1] M. P. Pechini. *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to forma a capacitor*. United State Patent Office, n° 3,330,697 (1967).
- [2] R. de Almeida Silva, A. S. S. de Camarco, C. Cusatis, L. A. O. Nunes and J. P. Andreetta. *Growth and characterization of columbite CaNb_2O_6 high quality single crystal fiber*. J. Crystal Growth 262, 246-250 (2004).
- [3] D. Reyes Ardila, J. P. Andreetta, C. T. M. Ribeiro, M. Siu Li. *Improved laser- heated pedestal growth in medium and high isostatic pressure enviroment*. Rev. Sci. Instrum. 70, 4606 (1999).
- [4] A. Fujita, S. Fujieda, K. Fukamichi, H. Mitamura and T. Goto. *Itinerante-electron metamagnetic transition and large magnetovolume effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds*. Phys. Rev. B 65, 014410 (2001).
- [5] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa and K. Fukamichi. *Itinerant-electron transition and large magnetocaloric effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides*. Phys. Rev. B 67, 104416 (2003).
- [6] <http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download.html>.
- [7] J. C. Gallop (Iiolt, Rinehart e Winston, New York, 1976), *SQUIDS, the josephson Effects and Superconducting Eletronics..*
- [8] L. C. Sampaio, F. Garcia, R. C. Cernicchiaro e Armando U. Takeucchi. *Técnicas de Magnetometria*. Rev. Bras. Ens. De Fis. 22, N 3 406-410 (2000).

Capítulo 5 – Resultados e Discussões: Cerâmicas Manganitas

Neste capítulo são apresentados os resultados das análises de raios-X, metalografia óptica e magnetização, realizadas nas cerâmicas manganitas de composição $\text{Tr}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (com Tr – terra-rara e M – alcalino terroso). As amostras estudadas pertencem à três sistemas em que se varia x, ou, equivalentemente, muda-se a razão terra-rara (Tr)/(M). Também é analisado um conjunto de amostras cuja razão, Tr/M, é mantida constante. Primeiramente, são apresentados os resultados de metalografia óptica juntamente com as análises dos refinamentos do tipo Rietveld realizados nos padrões de difração de raios-X. Na segunda parte, apresenta-se os resultados das medidas de magnetização, incluindo o efeito magnetocalórico (EMC) que foi determinado a partir dessas medidas.

5.1– Difração de Raios-X e metalografia óptica

Com a finalidade de verificar a presença de fases indesejadas e a formação da estrutura perovskita, medidas de difração de raios-X foram realizadas no intervalo de 20 a 80 (°) (seção 4.4). O programa DBWS [1] foi utilizado para realizar o refinamento do tipo Rietveld de onde foram extraídos os parâmetros cristalográficos de interesse, tais como: parâmetros de rede e volume da célula unitária.

Os primeiros resultados que serão apresentados aqui são referentes ao acompanhamento, por difração de raios-X, da formação da estrutura perovskita durante a preparação da amostra pelo método convencional de preparação cerâmico (MCPC) e por sol-gel (SG). Em seguida, será apresentada a evolução dos parâmetros cristalográficos em função da concentração x das famílias $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (x = 0,20, 0,35 e 0,40), $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (x = 0,20, 0,40 e 0,50) e $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (x = 0,35, 0,40 e 0,50). Por fim, será avaliado o comportamento do volume da célula unitária e dos parâmetros de rede em função do raio iônico do sítio A, $\langle r_a \rangle$, mantendo-se constante a razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

5.1.1 – Comparação da síntese das amostras por raios-X

No processo de preparação da cerâmica manganita (seção 4.1) utiliza-se muito tempo de fornos em alta temperatura, portanto, empregar um método de síntese que diminua o tempo e a temperatura de sinterização/calcinação é de grande interesse. O ideal é que além desta melhoria instrumental haja melhorias na microestrutura do material, como por exemplo, homogeneidade no tamanho de grãos e menor porosidade. A fim de comprovar em qual dos métodos de síntese pode-se obter uma amostra de boa qualidade e em condições mais otimizadas, ou seja, em menor temperatura e menor tempo de utilização dos fornos, foi realizado um estudo sistemático, por difração de raios-X, monitorando-se a formação da estrutura perovskita após cada calcinação/sinterização durante a preparação das amostras por MCPC e SG.

Quando a amostra é preparada via MCPC percebe-se que a formação da estrutura perovskita é alcançada mediante calcinações/sinterizações em maiores temperaturas do que aquelas utilizadas no processo SG.

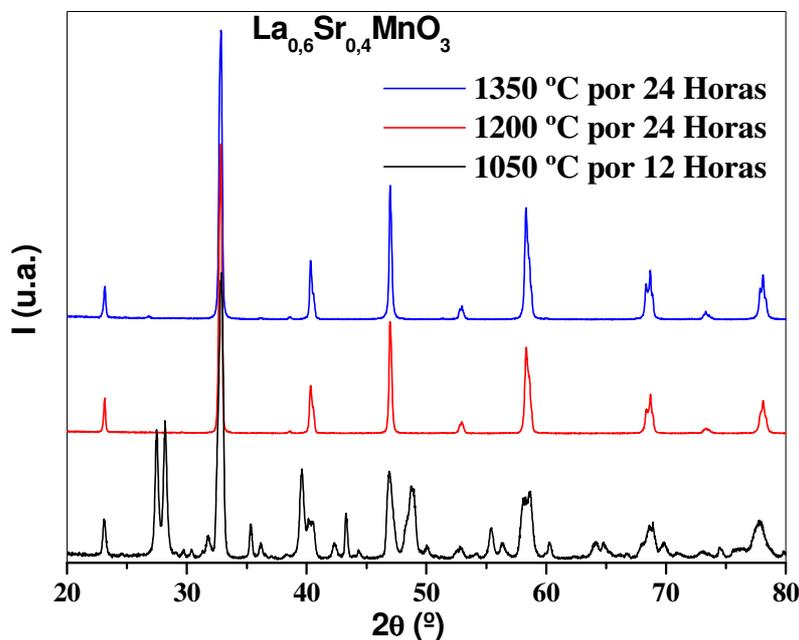


Figura 5.1 - Difratoformas de raios-X mostrando a evolução da formação da estrutura perovskita durante preparação por MCPC da amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$.

A Figura 5.1 apresenta os difratogramas de raios-X após cada processo de calcinação e sinterização durante a preparação da manganita $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ por MCPC. Nota-se que para a calcinação a 1050 °C existe uma grande quantidade de picos que não pertencem à fase perovskita. Isso indica uma heterogeneidade da mistura mesmo utilizando temperaturas altas, quando comparadas às temperaturas utilizadas no método SG. É interessante notar que para esta amostra a sinterização a 1200 °C promove uma eliminação das fases espúrias e têm-se unicamente os picos da fase perovskita.

Com relação ao processo SG, na Figura 5.2 pode-se acompanhar, por difração de raios-X, a formação da estrutura perovskita logo após as duas etapas de calcinação (600 e 800 °C) e de sinterização a 1200 °C da manganita $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$. A diferença mais evidente nos difratogramas apresentados é uma maior largura nos picos quando a amostra é calcinada/sinterizada em menores temperaturas (600 e 800 °C.). À medida que a sinterização acontece em temperaturas maiores o pico vai se estreitando, o que indica um aumento da cristalinidade. Entretanto, o que é mais interessante neste processo é a presença dos picos da fase perovskita já na calcinação a 600 °C, fato que é alcançado no processo cerâmico apenas com sinterizações em temperaturas acima de 1200 °C.

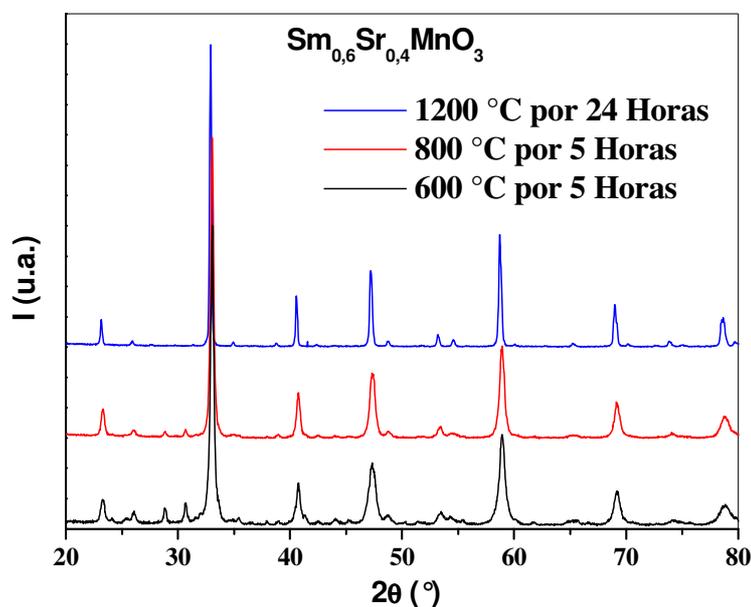


Figura 5.2 – Difratogramas de raios-X mostrando a evolução da formação da estrutura perovskita durante preparação por SG da amostra $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$.

Tendo em vista os resultados apresentados acima, percebe-se nitidamente a grande vantagem em termos de tempo de preparação e temperatura de operação dos fornos, quando as manganitas são preparadas pelo método sol-gel.

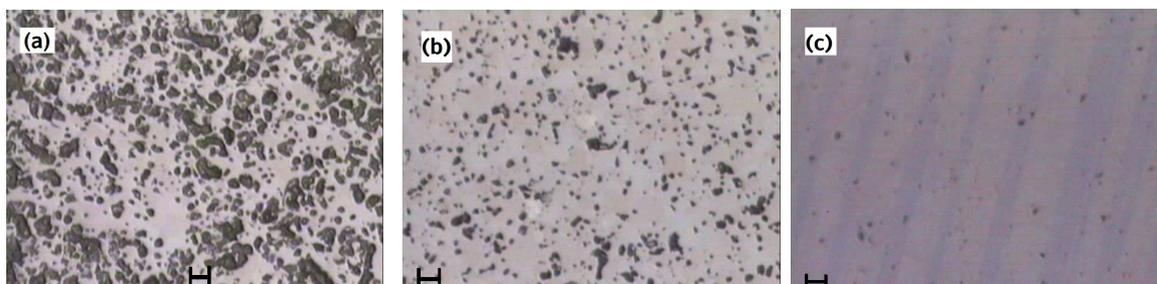


Figura 5.3 – Metalografias ópticas da manganita $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ preparada por: a) MCPC, b) Sol Gel e c) LHPG. (a escala corresponde a 10 μm).

Quanto à produção da manganita pelo método LHPG, vale lembrar que o método utiliza na preparação da amostra o composto com a fase perovskita já formada, ou seja, é necessário preparar o material de “partida” por MCPC ou SG e depois fazer a fusão. Por outro lado, é nítida a vantagem deste método quando se leva em conta a qualidade cristalina e morfológica de amostras preparadas via LHPG. Acima, por exemplo, a Figura 5.3 mostra as imagens metalográficas da superfície de três amostras de composição $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, uma preparada por MCPC, outra por SG e a terceira por LGPG. Estas fotos permitem avaliar as diferentes distribuições e dimensões dos poros existentes na microestrutura das amostras. O processo MCPC é, sem dúvida, o que provoca uma maior quantidade de poros e com maiores dimensões, seguido pelo método SG.

5.1.2 Compostos com variação da razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$

Nesta sub-seção serão apresentados os resultados de difração de raios-X, que permitem averiguar a formação da fase de interesse (perovskita), assim como a presença de fases indesejadas. Outra importante informação é a variação dos parâmetros estruturais (parâmetros de rede e volume da célula unitária) extraídos do ajuste (refinamento) Rietveld

realizados nos difratogramas de raios-X dos sistemas $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20, 0,35$ e $0,40$), $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,20, 0,40$ e $0,50$) e $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,35, 0,40$ e $0,50$). Todas as amostras estudadas aqui foram preparadas pelo método SG.

Sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Medidas de difração de raios-X foram feitas em todas as amostras desta série (Figura 5.4-a). Os parâmetros iniciais para o refinamento Rietveld foram extraídos da referência [3]. Com estes parâmetros gerou-se um difratograma teórico utilizando o programa DBWS, que foi ajustado ao difratograma experimental (Figura 5.4-b).

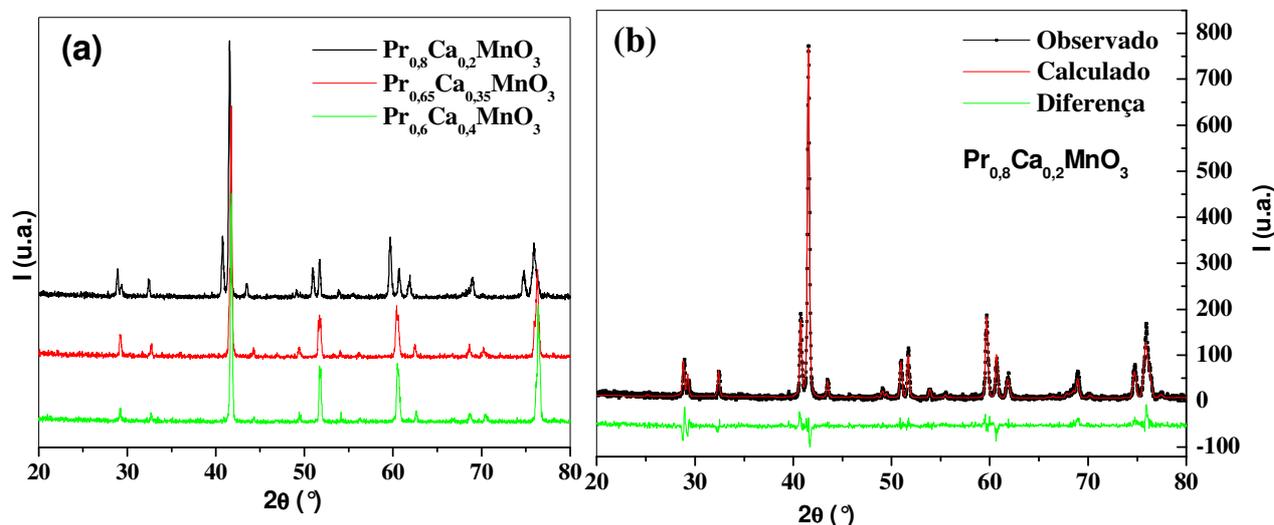


Figura 5.4 – a) Difratogramas das três amostras estudadas do sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. b) Difratograma com refinamento Rietveld do composto $\text{Pr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$.

Os ajustes permitiram verificar que todas as amostras estudadas aqui são monofásicas com estrutura cristalina do tipo ortorrômbica e grupo espacial $\text{Pnma}^{[3]}$ [2]. A evolução dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária em função da quantidade x é mostrada na Figura 5.5, e está em pleno acordo com valores previamente reportados [3]. Note que $b/\sqrt{2} < c < a$, significando que a estrutura é ortorrômbica^[4] do tipo O' .

^[3] Alguns autores utilizam a nomenclatura Pbnm ao invés de utilizar a convencional Pnma ; é importante lembrar que pode-se obter a Pnma da Pbnm mudando os eixos abc para bca

^[4] Adotou-se aqui uma nomenclatura que permite, segundo Z. Jirak [3], identificar mais facilmente as diferentes estruturas formadas com simetria ortorrômbica.

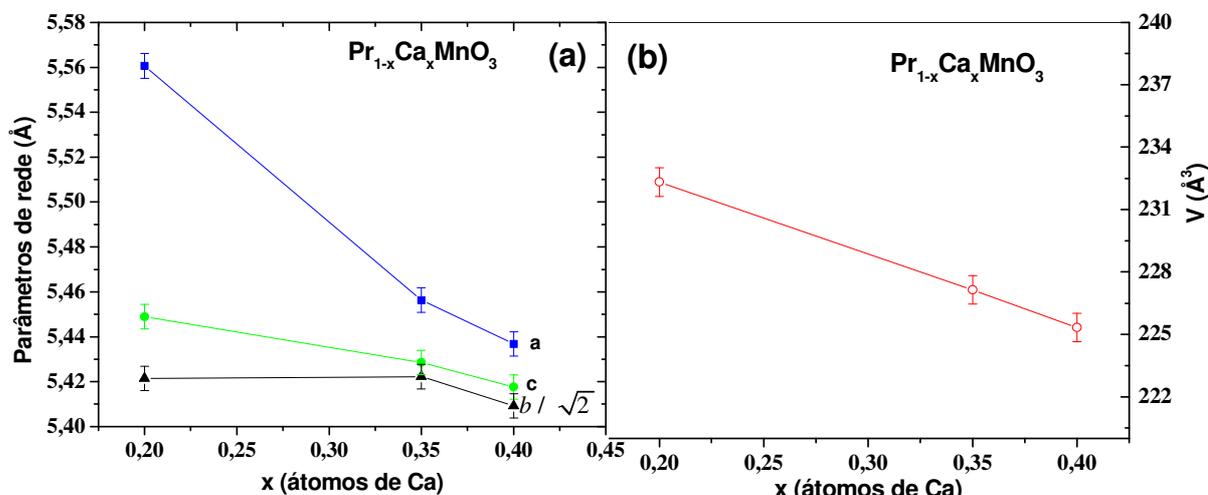


Figura 5.5 – a) Parâmetros de rede e b) Volume da célula unitária em função da quantidade, x , de átomos de Ca para o composto $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

Ainda com relação à Figura 5.5, observa-se uma diminuição nos parâmetros a , b , c , conseqüentemente no volume da célula unitária. Este último com taxa de $dV/dx = - 34,8 \text{ Å}^3/\text{átomos Ca}$. Isto é um fato intrigante tendo em vista que os raios iônicos do Pr^{3+} e Ca^{2+} , em coordenação 9, são 1,18 e 1,179 Å [3], respectivamente, ou seja, são praticamente iguais. Então, era de se esperar que os parâmetros de rede fossem os mesmos à medida que o Pr fosse substituído pelo Ca. Entretanto, a substituição da terra-rara pelo alcalino-terroso gera íons de Mn com diferentes valências, neste caso cria-se Mn^{4+} . Este fato tem conseqüências importantíssimas nas dimensões da fórmula unitária da manganita, pois o raio iônico do Mn^{4+} é 0,53 Å, enquanto que do Mn^{3+} é 0,58 Å. Portanto, com o aumento de x aumenta-se a quantidade de Mn^{4+} que possui raio iônico menor provocando, portanto, uma diminuição no volume da célula unitária [4]. Outra conseqüência, não menos importante, é o fato do Mn^{3+} estar submetido à distorção Jahn-Teller, o que significa uma diminuição do número de íons Jahn-Teller quando se aumenta x . Este fato pode ser verificado com uma simples análise da evolução dos parâmetros de rede. Observe que o parâmetro a decresce mais rápido, com o aumento de x , que os parâmetros b e c . Isto sugere que a distorção do octaedro MnO_6 (efeito Jahn-Teller) estica a célula unitária ao longo do eixo cristalino a [3].

- **Sistema Pr_{1-x}Sr_xMnO₃**

As amostras estudadas desta série foram $x = 0,35, 0,40$ e $0,50$. Os difratogramas de raios-X juntamente com seus respectivos refinamentos Rietveld mostraram que todas as amostras são de fase única e cristalizam com estrutura ortorrômbica com grupo espacial Pnma [5], como a série Pr_{1-x}Ca_xMnO₃. Entretanto, como pode ser visto na Figura 5.6, os valores dos parâmetros de rede não são de uma estrutura tipo O', pois $b/\sqrt{2} < a < c$. Os parâmetros a e c estão invertidos, o que é um resultado inesperado para este sistema, porém está de acordo com o trabalho de K. Knizek e colaboradores [6]. Ainda na Figura 5.6 se vê que os parâmetros b e c decrescem timidamente com o aumento de x enquanto a decresce para as duas primeiras amostras ($x = 0,3$ e $0,4$) e aumenta para $x = 0,5$. Este comportamento do parâmetro a não é verificado no trabalho anteriormente citado. O volume da célula unitária decresce com o aumento de x com taxa de $-16,6 \text{ \AA}^3/\text{átomos Sr}$, que é menor que o valor do sistema Pr_{1-x}Ca_xMnO₃. Isto se deve ao fato do raio iônico do Pr³⁺ ser maior que o do Sr²⁺, $1,179$ e $1,31 \text{ \AA}$, respectivamente. A substituição do Pr pelo Sr causa um aumento no raio iônico médio do sítio A ($\langle r_a \rangle$), mas, observa-se a diminuição no volume da célula unitária. Isto é devido, principalmente, ao efeito de criação de Mn com valência 4+ que, como já discutido acima, possui um raio iônico menor que Mn³⁺ contribuindo, portanto, para a diminuição do volume da célula unitária. Outro efeito da criação do Mn⁴⁺ é novamente à redução do número de octaedros, MnO₆, com distorção do tipo Jahn-Teller. Apesar da Figura 5.6 não mostrar o efeito da rápida redução do parâmetro de rede a com x , no trabalho de K. Knizek e colaboradores [6] este parâmetro é maior que os outros dois para $x < 0,3$, e acima dessa concentração a torna-se menor, sugerindo novamente que a distorção Jahn-Teller provoca o alongamento de a .

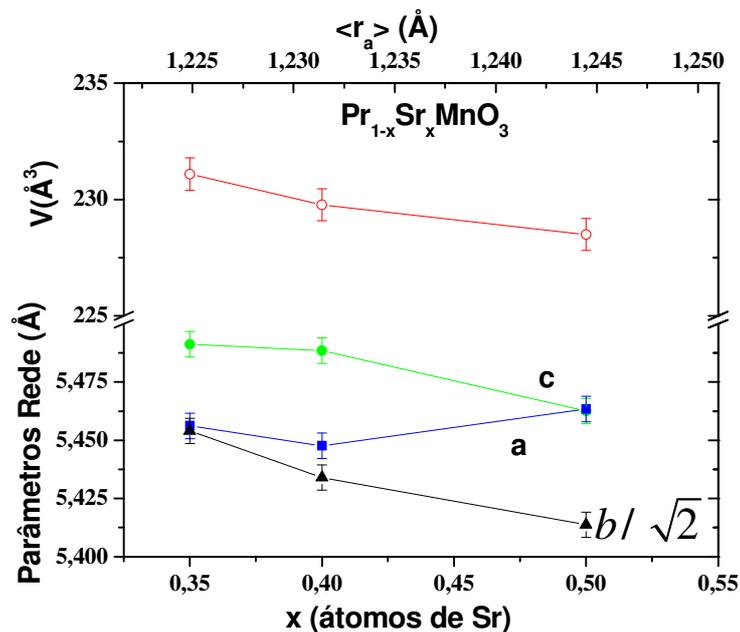


Figura 5.6 – (Topo) Variação do volume da célula unitária e (Base) dos parâmetros de rede, a , b e c em função da quantidade x de átomos de Sr para o sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

- **Sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$**

As amostras estudadas desta série foram $x = 0,20$, $0,40$ e $0,50$. As análises de raios-X com refinamento Rietveld mostraram que todas as amostras apresentam fase única, cristalizando em uma estrutura tipo perovskita ortorrômbica com grupo espacial Pnma para as amostras com $x = 0,2$ e $0,4$, enquanto que para $x = 0,5$ o grupo espacial é Imma [6]. É interessante notar que há um desacordo sobre a qual grupo espacial pertence o composto $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$. Caignaert e colaboradores [7] reportaram como sendo o grupo espacial Imma , que corresponde a um raro tipo de distorção da perovskita cúbica ideal causada pela inclinação do octaedro em relação ao eixo b [8]. Por outro lado, Morimoto e colaboradores [9] utilizaram o grupo espacial Pnma , que também foi assumido por vários outros autores [10,11, 12]. Este grupo espacial é mais comum nas perovskitas e a distorção desta estrutura é proveniente da inclinação do octaedro em relação aos eixos a e b [9], justificando assim a menor simetria deste grupo em comparação ao Imma . No refinamento Rietveld realizado aqui, adotou-se o grupo espacial Imma devido ao trabalho de Eremenko e colaboradores

[7], que, utilizando um monocristal de $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ mostrou, entre outras coisas, que o grupo espacial Imma é mais adequado para este composto.

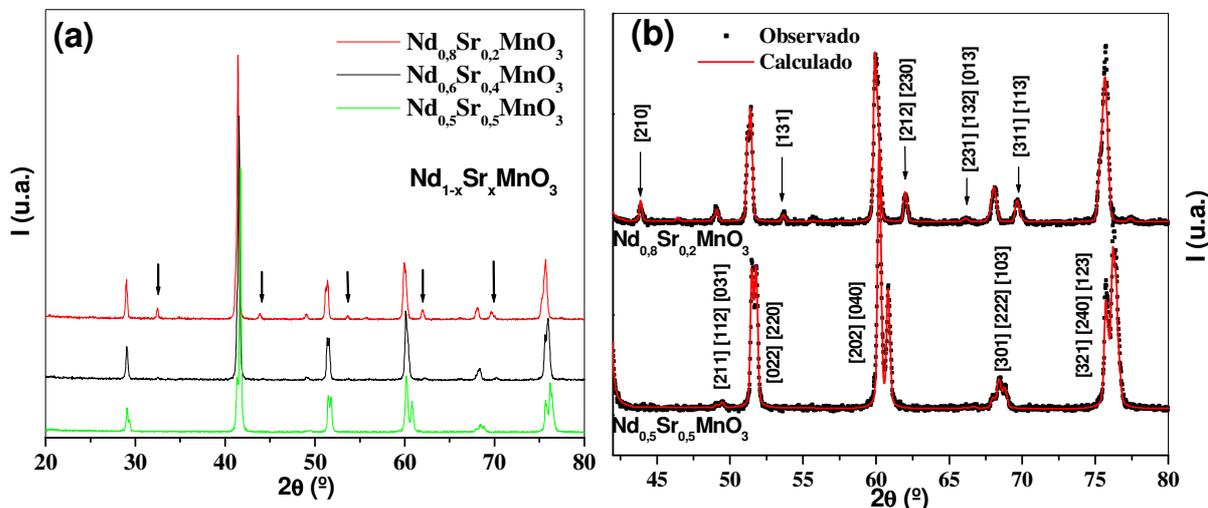


Figura 5.7 – (a) Difratomogramas de raios-X das amostras do sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,2, 0,4$ e $0,5$). (b) Parte dos difratogramas com seus respectivos ajustes Rietveld das amostras com $x = 0,2$ e $0,5$, mostrando os picos com seus respectivos índices de Miller.

A figura (a) acima mostra os difratogramas das três amostras estudadas do sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Os difratogramas são similares exceto pelos picos indicados com flechas que são exclusivos da estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial Pnma . A Figura 5.7-b mostra uma parte ($42 - 80^\circ$) dos difratogramas com os ajustes feitos por Rietveld das amostras com $x = 0,2$ e $0,5$. Note que todos os picos, os quais estão identificados com seus índices de Miller (hkl), existentes na amostra $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ também são encontrados na amostra $\text{Nd}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$. Por outro lado, os picos indicados com setas são unicamente da amostra com $x = 0,2$, o que deixa claro a diferença entre as estruturas das amostras estudadas. A amostra com $x = 0,4$ apresenta os mesmos picos que a amostra com $x = 0,2$, mostrando conseqüentemente que esta pertence ao grupo espacial Pnma .

Exceto pelo parâmetro c todos os outros parâmetros do sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ diminuem com o aumento de x , causando assim uma diminuição do volume da célula unitária com taxa de $-14,9 \text{ \AA}^3/\text{átomos Sr}$ (Figura 5.8). Comparando os valores dos parâmetros de rede, percebe-se que a amostra com $x = 0,5$ apresenta um aumento no valor do parâmetro c tornando-se, inclusive, maior que a e $b/\sqrt{2}$. Este comportamento é

conseqüência das diferentes distorções e rotações que os octaedros desta amostra sofrem pela mudança de simetria. Note que novamente o raio iônico médio do sítio A aumenta com x , pois r_a do Sr^{2+} é maior que o do Nd^{3+} . Entretanto, novamente o volume diminui devido à formação da espécie Mn^{4+} , que por ter um raio iônico menor que o Mn^{3+} , contribui para queda no volume da célula, e também provoca acomodações dos octaedros, fruto da diminuição do número de íons Jahn-Teller, culminando num decréscimo efetivo do volume da célula unitária.

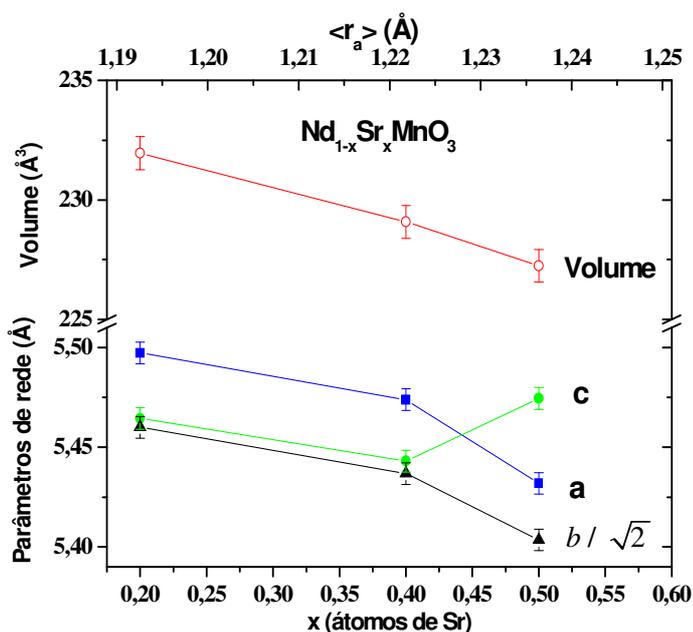


Figura 5.8 – (Topo) Dependência do volume da célula unitária e (Base) dos parâmetros de rede com a quantidade x de átomos de Sr do composto $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

5.1.3 - Compostos com a razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ constante.

Nesta seção serão apresentados os resultados de raios-X do conjunto de amostras onde se manteve a razão de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ constante. Isto é alcançado mantendo a razão terra-rara/alcalino-terroso ($\text{Tr}/\text{M} = 3/2$) constante. As amostras estudadas foram: $\text{Pr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ e $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$. A Figura 5.9 traz os padrões de raios-X das manganitas com estrutura ortorrômbica, onde cada pico é identificado com os índices de Miller referente ao plano cristalográfico. Vê-se que os difratogramas são bem parecidos o que era de se esperar tendo em vista que todas as

amostras, exceto a $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, cristalizam com estrutura ortorrômbica com grupo espacial Pnma.

Nas seções anteriores já foi apresentada a evolução dos parâmetros cristalográficos em função de x para os sistemas $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Agora, serão apresentados os resultados da análise dos outros dois compostos que também cristalizam com estrutura ortorrômbica com grupo espacial do tipo Pnma [13,14]. Essas amostras são o $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ e o $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$.

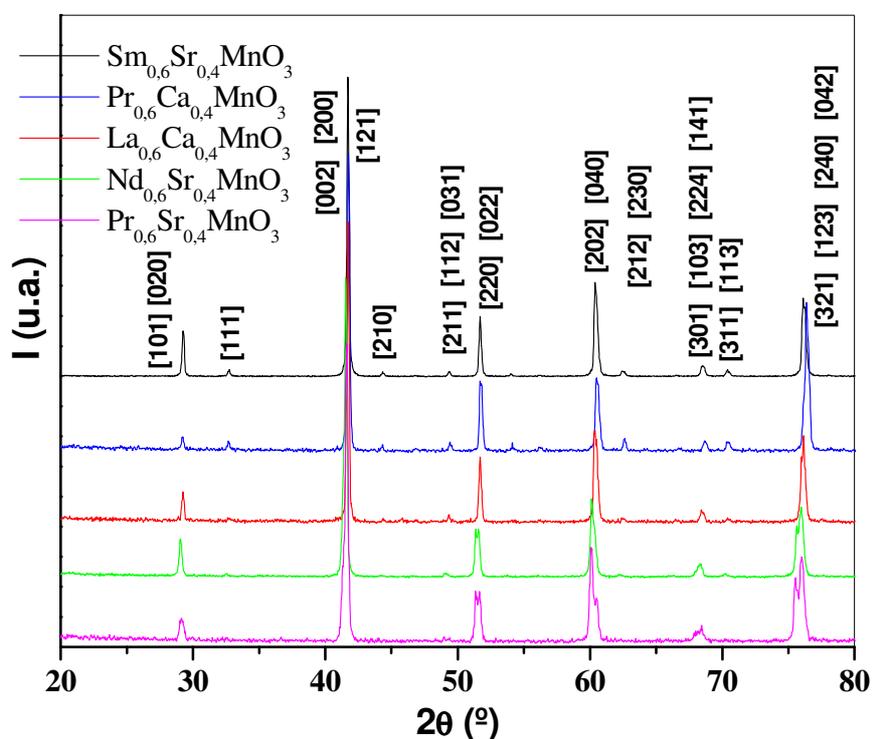


Figura 5.9 – Difratomogramas de raios-X das manganitas $\text{Tr}_{0,6}\text{M}_{0,4}\text{MnO}_3$ (Tr = Sm, Pr, La, Nd; M = Sr e Ca) com estrutura ortorrômbica.

A Figura 5.10 traz os difratogramas de raios-X com os respectivos refinamentos Rietveld das amostras $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ (a) e $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ (b). Todos os picos dos difratogramas experimentais foram reproduzidos pelos difratogramas simulados, o que deixa claro que as duas amostras são monofásicas. A qualidade do refinamento do difratograma apresentado na Figura 5.10 é avaliada pelo número R_{wp} , que neste caso foi 24 e 20 % para $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ e $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, respectivamente, como pode ser constatado

na Tabela 5.1. Esta tabela ainda traz, para todas as amostras listadas na primeira coluna, a estrutura, grupo espacial, parâmetros de rede, volume da célula unitária e por fim, o parâmetro de qualidade do refinamento: o R_{wp} . O número entre parênteses, visto nos parâmetros de rede e no volume da célula unitária, é a incerteza sobre o dígito menos significativo do número que ele acompanha. Note ainda, que os valores do parâmetro de qualidade do refinamento (R_{wp}) são relativamente grandes quando comparados com alguns da literatura: 12.6 % [15] e 9.4 % [16]. Isso tem duas causas aparentes: A primeira é a baixa contagem nas medidas de raios-X (800 a 3000 contagens) provocando um pequeno valor da razão sinal/ruído. A segunda é uma limitação do programa utilizado (DBWS), que usa um polinômio para o ajuste do “background” do difratograma, sendo que outros programas como o GSAS, por exemplo, utilizam funções pré-definidas que ajustam melhor o sinal de fundo (background), diminuindo assim o valor do R_{wp} .

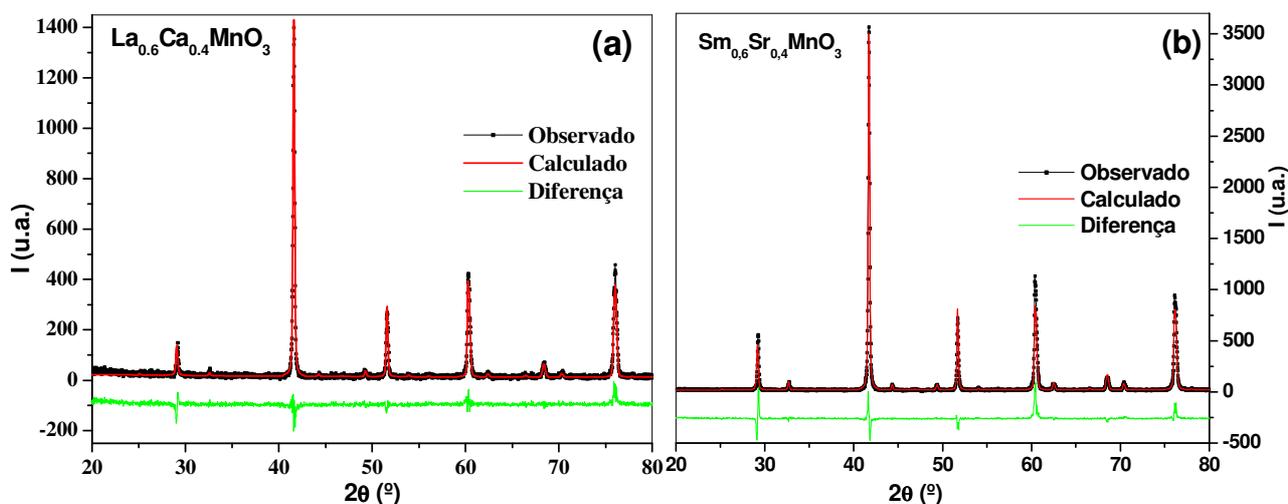


Figura 5.10 – Difratogramas de raios-X com refinamento Rietveld das manganitas (a) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ e (b) $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$

Ainda com relação à Tabela 5.1, na última linha encontram-se listados os dados extraídos do refinamento da única amostra desta série que não apresenta uma estrutura ortorrômbica. Na verdade, esta amostra ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$) cristaliza em uma estrutura tipo perovskita em simetria romboédrica de grupo espacial ($R\bar{3}c$) [17]. Esta estrutura é menos

distorcida que a ortorrômbica, e na Figura 5.11 tem-se o padrão de difração de raios-X com o refinamento Rietveld, cujo parâmetro de confiança R_{wp} é 23 %. A amostra não apresenta nenhuma fase extra, sendo, portanto, monofásica.

Tabela 5.1 – Parâmetros cristalográficos: estrutura, grupo espacial, parâmetros de rede a, b e c, volume da célula unitária (V) e o R_{wp} .

Amostra	Estrutura	Grupo Espacial	a (Å)	b/ $\sqrt{2}$ (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R_{wp} (%)
Sm _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃	Ortorrômbica	Pnma	5,445(4)	5,430(5)	5,443(4)	227,6(5)	20,2
Pr _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃	Ortorrômbica	Pnma	5,447(4)	5,434(5)	5,488(4)	229,8(5)	23,4
Pr _{0,6} Ca _{0,4} MnO ₃	Ortorrômbica	Pnma	5,437(4)	5,409(5)	5,417(4)	225,3(5)	24,5
La _{0,6} Ca _{0,4} MnO ₃	Ortorrômbica	Pnma	5,443(4)	5,435(5)	5,456(4)	228,3(5)	24,3
Nd _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃	Ortorrômbica	Pnma	5,474(3)	5,437(4)	5,443(2)	229,1(5)	17,1
La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃	Romboédrica	R $\bar{3}c$	5,477(3)	5,477(3)	13,476(6)	350,0(5)	23,1

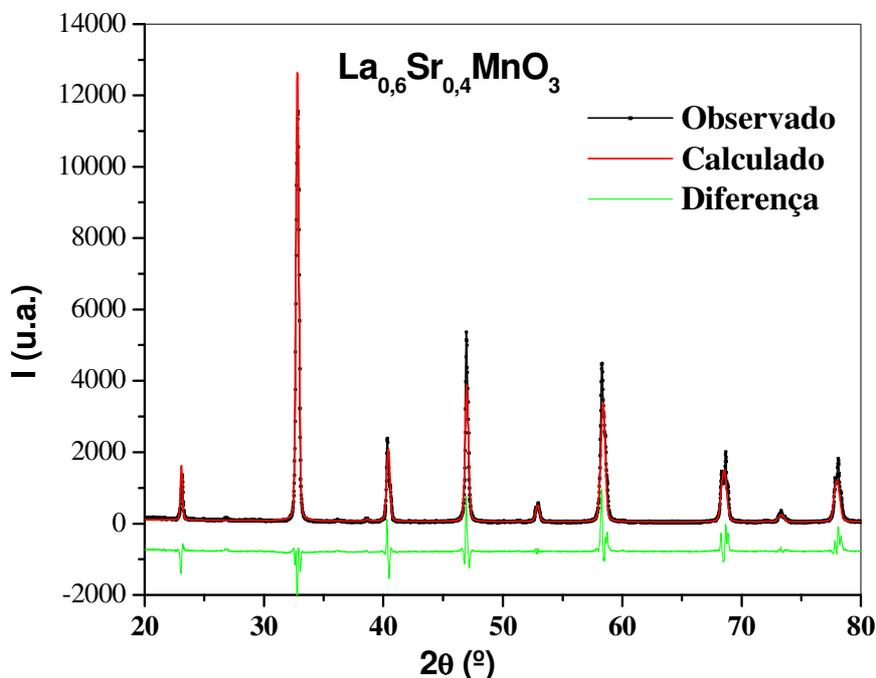


Figura 5.11 – Difratoograma de raios-X com refinamento Rietveld da amostra La_{0,6}Sr_{0,4}MnO₃.

Com os dados apresentados na Tabela 5.1 foi construído um gráfico da dependência do volume da célula unitária das amostras com estrutura ortorrômbica em função do raio iônico médio do sítio A ($\langle r_a \rangle$). Como pode ser visto na Figura 5.12, o volume da célula unitária apresenta uma tendência de aumento de $\langle r_a \rangle$. Vale mencionar que neste grupo de amostras a razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ é mantida constante, ou seja, o único mecanismo que pode ser responsável por este aumento é a variação de $\langle r_a \rangle$. E de fato, a ocupação do sítio A por um íon pequeno favorece uma rotação e inclinação do octaedro a fim de reduzir o espaço ao redor deste sítio A [47], culminando na diminuição do volume da célula unitária quando o raio iônico médio do sítio A diminui. Para essas amostras, a distorção Jahn-Teller não deve contribuir de forma tão eficaz na variação do volume, tendo em vista o número constante de íon Jahn-Teller Mn^{3+} . Este é um resultado muito interessante, pois ele permite concluir que as deformações na rede das manganitas têm uma dependência muito grande da razão entre os átomos de Mn tetravalentes (Mn^{4+}) e trivalentes (Mn^{3+}). É razoável esperar que propriedades magnéticas e o EMC sejam igualmente dependentes, o que poderá ser avaliado nas análises das próximas seções.

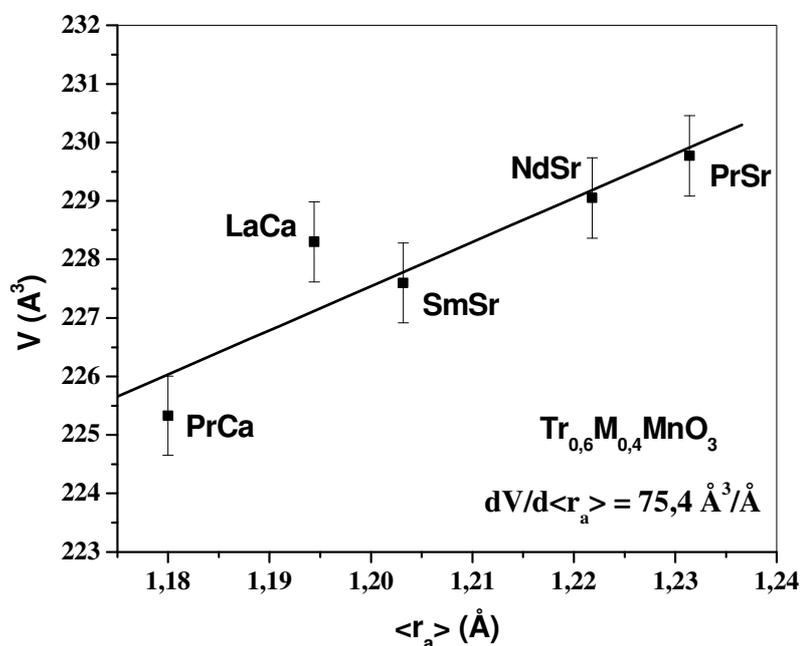


Figura 5.12 – Dependência do volume da célula unitária com o raio iônico médio do sítio A das amostras com estrutura ortorrômbica.

5.2– Caracterização Magnética.

Esta seção ocupa-se da apresentação dos resultados das análises magnéticas das amostras. Primeiramente, será mostrada a variação de T_C e EMC em função da relação terra-rara/alcalino-terroso para três sistemas diferentes. A variação desta razão permite estudar a influência da razão Mn^{3+}/Mn^{4+} nas propriedades magnéticas. Em seguida, a razão Mn^{3+}/Mn^{4+} será mantida em 3/2 e a mudança acontecerá apenas no valor do raio iônico médio do sítio A ($\langle r_a \rangle$).

5.2.1 – Série variando-se a razão Mn^{3+}/Mn^{4+}

Aqui, avalia-se a variação da temperatura de ordenamento magnético (T_C , T_N) e, na medida do possível, do efeito magnetocalórico (EMC) em função da variação do raio iônico médio do sítio A, e principalmente em função do nível de dopagem de buracos no orbital e_g do Mn^{4+} , em outras palavras, em função de x . Vale lembrar que a principal região composicional onde a magnetorresistência colossal se manifesta é com $x < 0,5$ [5], ou seja, na região dopada com buracos. Por este motivo, as amostras estudadas são as seguintes: $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0,20, 0,35$ e $0,40$), $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0,20, 0,40$ e $0,50$) e $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0,35, 0,40$ e $0,50$)

- **Sistema $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$**

A série $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ é muito interessante do ponto de vista da física básica, pois apresenta um rico diagrama de fases com uma variedade de estruturas magnéticas, elétricas e cristalográficas [18,3]. Isto é devido ao fato deste composto alojar no sítio A dois íons (Pr^{3+} e/ou Ca^{2+}) com raios iônicos praticamente idênticos e de valores pequenos, quando comparados aos outros íons estudados. Isso faz com que esta família exiba uma estrutura altamente distorcida, favorecendo conseqüentemente a localização de cargas e culminando no arranjo ferromagnético apenas em baixa temperatura e em uma estreita região composicional ($0,15 < x < 0,4$), como pode ser verificado na Figura 5.13.

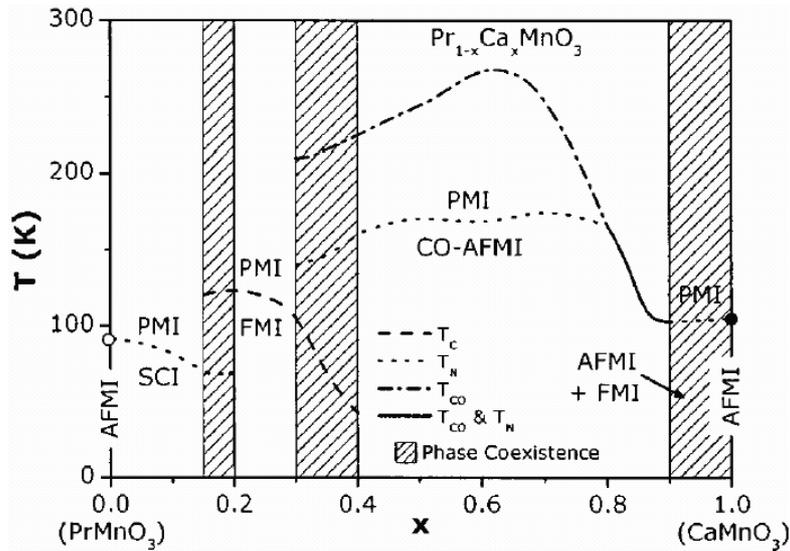


Figura 5.13 – Diagrama de fases elétricas e magnéticas do sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, mostrando os limites de existência das fases: PMI-paramagnética isolante, SCI-*spin-canted* isolante, FMI-ferromagnética isolante, CO-AFMI-antiferromagnética com ordenamento de cargas (reproduzido de [19]).

Observe ainda nesta figura uma variedade de fases magnéticas como *spin-canted* isolante (SCI) existente em baixa temperatura ($T < 100$ K) para $x < 0,15$ [19,20]. A região hachurada indica a coexistência de fases; por exemplo, no intervalo de $0,15 < x < 0,2$ há a coexistência da fase ferromagnética isolante (FMI) com a SCI [21] em uma faixa de temperatura, sendo que acima de $x = 0,2$ apenas o arranjo ferromagnético sobrevive até $x = 0,3$. E volta a coexistir com uma fase antiferromagnética tipo A com cargas ordenadas (CO-AFM) entre $x = 0,3$ e $0,4$. O arranjo antiferromagnético tipo A é aquele onde se tem planos (camadas) com ordenamento ferromagnético, com as camadas acopladas antiferromagneticamente entre si. Este tipo de ordenamento se estabelece no grande intervalo de $0,4 < x < 0,9$ em baixas temperaturas (< 170 K), e coexiste com um estado de cargas ordenadas que surge, ainda na fase paramagnética isolante (PI), para valores de temperatura abaixo de 210 K ($x = 0,30$) e 170 K ($x = 0,80$).

As amostras investigadas desta série são aquelas com $x = 0,2$, $0,35$ e $0,4$. E nesta investigação utilizou-se o aparelho PPMS (seção 4.5). Observe que as localizações das amostras no diagrama da Figura 5.13 são em posições localizadas na fronteira das regiões com coexistência de fases ($x = 0,2$ e $0,4$), enquanto a amostra com $x = 0,35$ encontra-se “dentro” de uma destas regiões.

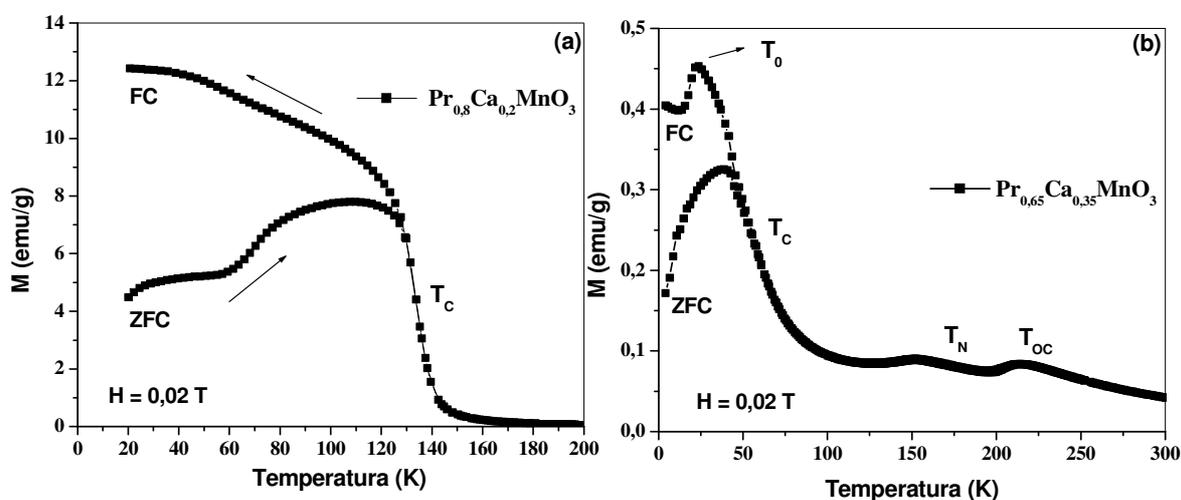


Figura 5.14 – Curva da magnetização vs temperatura com campo de 0,02 T das amostras $\text{Pr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ (a) e $\text{Pr}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{MnO}_3$ (b).

A Figura 5.14 mostra a dependência da magnetização com a temperatura, em um campo de 0,02 T, das amostras com $x = 0,2$ e $0,35$. A primeira delas mostra uma curva relativamente simples apresentando, em ~ 134 K, uma transição de um estado paramagnético isolante em alta temperatura para o estado de coexistência de duas fases: ferromagnética isolante e paramagnética também isolante. Na curva medida no regime ZFC existe, em torno de 70 K, uma queda gradual da magnetização que não se repete na curva FC. Apesar de estar localizada na temperatura que, segundo o diagrama de fases, marca o início de um estado de spin-canted, a referida queda na magnetização tem origem desconhecida. A curva mostrada na Figura 5.14-b, referente à amostra com $x = 0,35$, apresenta uma estrutura magnética mais complexa, pois se vê nitidamente uma variação na magnetização em torno de 217 K (T_{OC}) relacionada ao ordenamento de cargas que acontece no estado paramagnético. Por volta de 160 K, há uma transição do estado paramagnético de cargas ordenadas para o estado antiferromagnético também de cargas ordenadas, marcada pela temperatura de Néel (T_N). O estado ferromagnético começa a surgir na temperatura de 80 K, porém coexistindo com o estado antiferromagnético. A temperatura T_0 marca o estado em que a fase ferromagnética atinge a máxima existência, como previamente mostrado por Gomes e colaboradores [22]. A curva de $M(T)$ da amostra com $x = 0,4$,

também foi medida e é similar à amostra com $x = 0,35$. As temperaturas de ordenamentos estão listadas na tabela abaixo.

Tabela 5.2 – Valores das temperaturas críticas dos ordenamentos antiferro e ferromagnético, de ordenamento de cargas e valores de T_0 para as amostras da série $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

x	T_C (K)	T_N (K)	T_{OC} (K)	T_0 (K)
0,20	134	-	-	
0,35	56	160	217	22
0,40	40	177	238	17

Ainda com relação à Figura 5.14, nota-se que as curvas medidas no regime zero field cooling (ZFC) e field cooling (FC), se separam logo abaixo de T_C , gerando uma histerese na magnetização. Este fato foi previamente atribuído à frustrações de spins, culminando, portanto, num comportamento tipo vidro de spin (spin-glass). Maignan e colaboradores [23], em um estudo do sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, em que avaliaram a dependência da temperatura de congelamento (ou temperatura de vidro spin, T_{VS} ou T_g) em função da frequência de oscilação do campo magnético em medidas de suscetibilidade ac, encontraram um deslocamento de T_{VS} em direção a altas temperaturas à medida que aumentava-se a frequência de oscilação do campo. Esta dependência pode ser ajustada pela equação [26]:

$$T_{VS} = T_C [1 + (\tau_0 f^{1/z\nu})] \quad (5.1)$$

onde T_C é a temperatura de ordenamento magnético, $(z\nu)$ é o expoente crítico e τ_0 é da ordem 10^{-3} s. No trabalho de Greedan e colaboradores [24] foi mostrado que em algumas manganitas, com estado de vidro de spin, o expoente crítico apresenta valores em torno de 7,8. Sundaresan e colaboradores encontraram um valor de 7,4 para a manganita $(\text{La},\text{Y})_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [25]. De Teresa e colaboradores não quantificaram o expoente crítico, entretanto, viram variações de T_{VS} com a frequência para o sistema $(\text{Tb-La})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ [26].

A fim de avaliar o estado de vidro de spin no sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, fez-se medidas de suscetibilidade ac (χ_{ac}) com campo ac de 0,4 mT (4 Oe) para monitorar o possível deslocamento da T_{VS} em função da frequência. A Figura 5.15 traz as curvas de χ_{ac} em função da temperatura para três frequências diferentes: 10, 30 e 150 Hz. No detalhe da figura, é fácil observar a invariância de T_{VS} com a frequência, contrariamente ao observado por Maignan e colaboradores [24]. Na figura abaixo, se observa unicamente uma diminuição da intensidade do valor de χ_{ac} com o aumento da frequência de campo ac, como esperado experimentalmente.

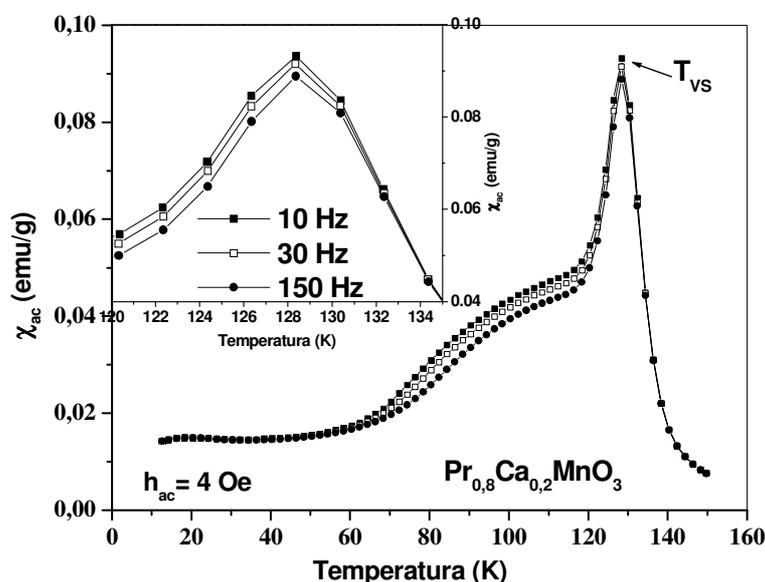


Figura 5.15– Curvas da suscetibilidade ac, χ_{ac} , em função da temperatura para frequências de 10, 30 e 150 Hz do composto $\text{Pr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$.

A amostra com $x = 0,35$ também foi caracterizada por χ_{ac} e novamente não observou-se qualquer variação do pico, que supostamente marcaria o término/início do estado de vidro de spin. É interessante notar que segundo Maignan e colaboradores [24], esta composição também é provida de um estado de vidro de spin avaliada por medidas de χ_{ac} .

Tendo em vista os argumentos acima, propõe-se que a histerese em magnetização das curvas ZFC e FC abaixo de T_C (Figura 5.14) está relacionada ao fenômeno de separação de fases, que é intrínseco as manganitas e se manifesta-se como uma coexistência

de fases magnéticas, onde domínios ferromagnéticos metálicos convivem com domínios antiferromagnéticos ou paramagnéticos [27,28,29]. Recentemente, muitos trabalhos experimentais [30] e teóricos [31] mostram a convivência de fases em manganitas, sugerindo que este fenômeno explica a magnetorresistência colossal apresentada por estes materiais.

A magnetização em função do campo magnético aplicado, de 0 a 8 T, em baixa temperatura (4 K), também foi avaliada. A Figura 5.16 traz duas dessas curvas para as amostras com $x = 0,2$ e $x = 0,35$. Observe que o momento de saturação das duas concentrações são próximos: 108 e 112 emu/g, para $x = 0,2$ e $0,35$, respectivamente. Estes valores concordam muito bem com resultados já reportados [32]. Entretanto, o que mais chama a atenção na figura abaixo é o comportamento da curva referente à amostra com $x = 0,35$. Observe na curva medida aumentando-se o campo, um aumento discreto da magnetização até 5 T com uma posterior transição metamagnética de um estado antiferromagnético para ferromagnético. Note que há uma histerese magnética, pois a medida diminuindo o campo segue um outro caminho. Por outro lado, na curva de $x = 0,2$ observa-se uma curva típica de um material puramente ferromagnético. Apesar de Reis e colaboradores [19] encontrarem uma curva diferente com indícios de coexistência de fases, deve-se lembrar que esta amostra encontra-se, segundo o diagrama da Figura 5.13, na fronteira de regiões com e sem coexistência de fases, ou seja, mínimas variações de estequiometria são suficientes para sair/entrar nestas regiões.

Como já mencionado, o efeito magnetocalórico (EMC) é calculado através das medidas magnéticas, ou melhor, através das curvas da magnetização em função da temperatura a campo constante (isocampos) ou, equivalentemente, da magnetização em função do campo a temperatura constante (isotermas). Este segundo processo é preferido pelo fato da extração da magnetização ser feita em temperatura e campo constantes, já que os magnetômetros fixam o campo antes de realizar a extração do momento. A outra grande vantagem é que em curvas de M vs H não há o problema da divergência da derivada em T_C , que geralmente acontece em cálculos do EMC utilizando curvas da magnetização em função da temperatura (seção 1.1).

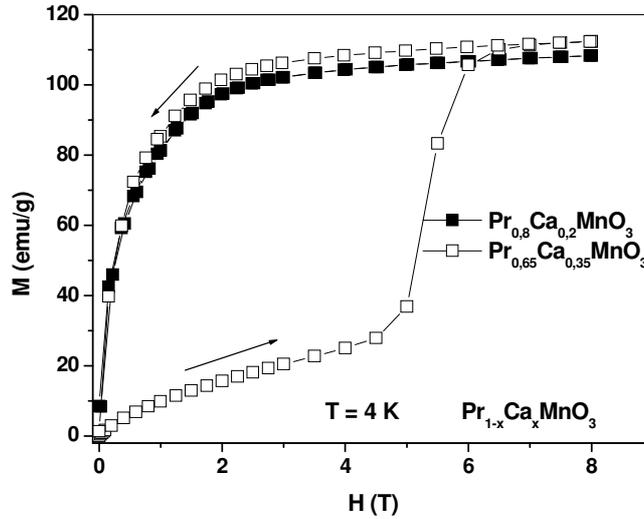


Figura 5.16 – Magnetização em função do campo magnético aplicado com temperatura de 4 K das amostras com $x = 0,20$ e $0,35$ (a linha contínua sobre os quadrados abertos é apenas uma guia para os olhos).

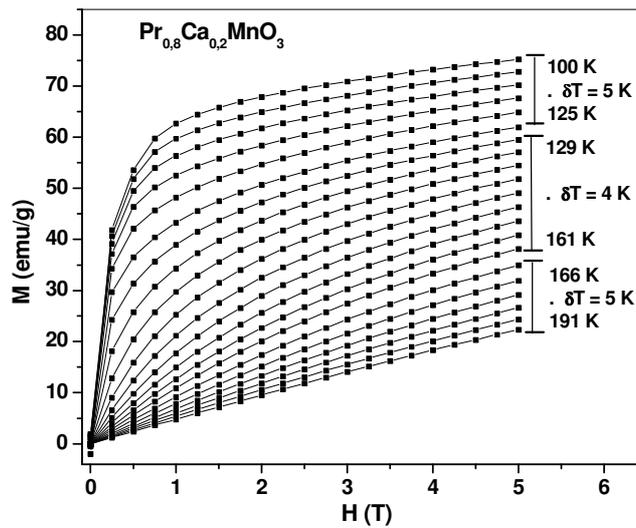


Figura 5.17 – Curvas da magnetização versus campo magnético aplicado com temperatura constante (isotermas) da amostra $\text{Pr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$.

A Figura 5.17 traz as curvas da magnetização em função do campo magnético aplicado em temperaturas ao redor da transição magnética da amostra $\text{Pr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$. Observe que antes da transição, no intervalo de 100 a 125 K, o passo em temperatura é de 5 K. Ao redor de T_C , 129 a 161 K, o passo é menor, $\Delta T = 4$ K, e mais distante da transição volta a ser $\Delta T = 5$ K. Veja que as curvas antes da transição ($T < 129$ K) são típicas de

ordenamento ferromagnético, onde se observa um aumento rápido da magnetização até 1 T com uma posterior tendência à saturação em maiores campos. Após a transição, $T > 135$ K, as curvas passam a apresentar comportamento típico de material paramagnético, ou seja, um aumento linear da magnetização com o campo, com curvas menos inclinadas à medida que se afasta da transição.

Utilizando as curvas da Figura 5.17 e a equação 1.16 (seção 1.1) calculou-se o EMC. É válido lembrar que o valor do efeito é proporcional às áreas entre curvas subsequentes da magnetização em função do campo.

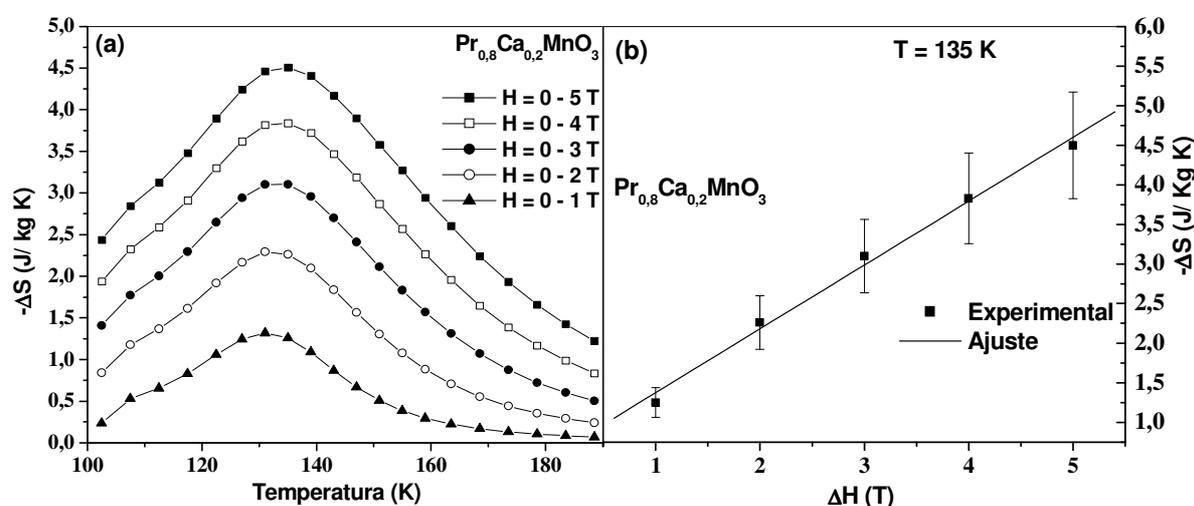


Figura 5.18 – (a) Variação da entropia em função da temperatura para variações de campos magnéticos de 1, 2, 3, 4 e 5 Tesla. (b) Valor do pico da variação da entropia em função de ΔH .

A Figura 5.18-a traz as curvas representativas do EMC, neste caso, a variação da entropia para variações do campo magnético de 1, 2, 3, 4 e 5 T. As curvas apresentam o máximo valor em torno de 135 K, o que já era esperado tendo em vista que o máximo do EMC se dá em torno da transição magnética (para o $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ acontece em ~ 134 K (Tabela 5.2)). O valor^[5] de $-3,8$ J/kg.K para $\Delta H = 4$ T está em ótimo acordo com o valor encontrado em trabalhos anteriores [19], e é considerado EMC convencional. A Figura 5.18-b mostra uma dependência linear do valor do pico do EMC em função de ΔH . A taxa encontrada pelo ajuste linear é de $-0,8$ (J/kg.K)/T.

^[5] Note que os valores do EMC (ΔS) são negativos, por isso foi construído o gráfico de $-\Delta S \times T$ com a finalidade de melhorar a visualização dos picos.

- Sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

O sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ apresenta um diagrama de fases magnéticas mais simples do que aquele do sistema anteriormente discutido ($\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$). Isto se deve, principalmente, ao fato do Sr^{2+} possuir um raio iônico maior que o Pr^{3+} , fazendo com que a distorção causada pelo baixo valor do $\langle r_a \rangle$ seja minimizada. A redução da distorção é refletida no fator de tolerância do sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, que é 0,95 para $x = 0,4$, contra 0,92 do $\text{Pr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$. A consequência desse fato é, quando comparado ao $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, o estabelecimento do ferromagnetismo em temperaturas maiores e em um intervalo maior de concentração dentro da região dopada com buracos ($0 < x < 0,5$). Por exemplo, enquanto em $x = 0$ o sistema possui uma estrutura antiferromagnética do tipo A (camadas) abaixo de 91 K [33] e para $x = 0,1$ de *spin-canted* abaixo de 85 K, em $x = 0,2$ o ferromagnetismo existe desde baixa temperatura até 180 K [6], demonstrando o fato da redução da distorção melhorar a condução via o alinhamento da ligação Mn-O-Mn.

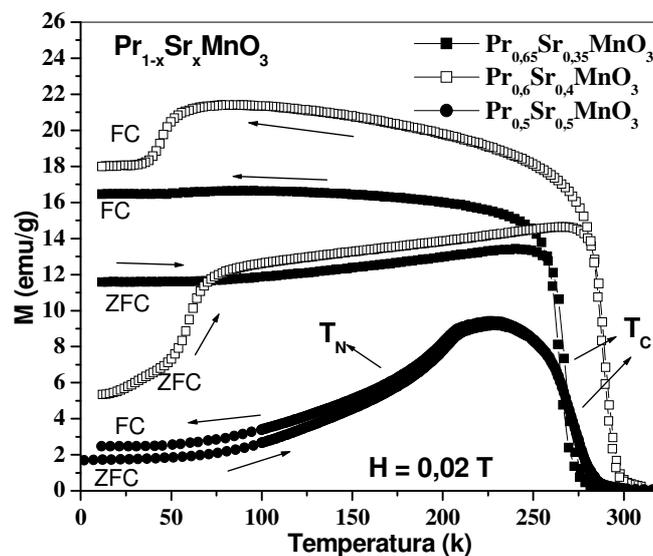


Figura 5.19 – Magnetização em função da temperatura com $H = 0,02$ T das amostras com $x = 0,35, 0,4$ e $0,5$.

A magnetização em função da temperatura com campo de $0,02$ T foi medida para as três amostras desta série: $x = 0,35, 0,4$ e $0,5$. Nestas medidas foi utilizado o aparelho PPMS (seção 4.5). A Figura 5.19 traz as referidas curvas medidas em regime ZFC e FC. Assim como aconteceu com as amostras do sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, há uma histerese em

magnetização das curvas ZFC e FC abaixo de T_C . Medidas de χ_{ac} novamente não mostraram mudanças significativas da posição do pico da possível transição vidro de spin (T_{vs}) com a frequência de oscilação do campo magnético, o que permite descartar a possibilidade da existência de estado de vidro de spin. Da mesma forma que para o $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, a referida histerese na magnetização do sistema $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ é devido ao fenômeno de separação de fases.

As curvas mostradas na Figura 5.19 são marcadas por uma variação brusca da magnetização na temperatura de transição magnética. Os valores de T_C 's foram determinados a partir do mínimo da derivada dM/dT , que para $x = 0,35, 0,40$ e $0,5$ são 263 K, 280 K e 270 K, respectivamente. Não se observou histerese térmica nas referidas curvas. A curva da amostra com $x = 0,35$ é a mais simples, mostrando apenas uma transição do estado paramagnético para o ferromagnético. A amostra com $x = 0,4$ apresenta um valor de T_C maior que o 243 K reportado por Chen e colaboradores [34]. Knizek e colaboradores [6] também encontraram um valor de 243 K, entretanto, neste trabalho Knizek apresenta duas amostras com $x = 0,4$. Uma delas tem seu T_C acontecendo em 297 K, porém esta amostra contém uma quantidade de oxigênio diferente das outras estudadas no trabalho, sendo que na verdade ela tem menos oxigênio em sua composição do que os três átomos esperados por fórmula unitária. A quantidade de oxigênio presente é 2,984. Observe que é muito próximo do nominal (0,5 % menor), no entanto, é suficiente para causar um deslocamento de 54 K na temperatura de transição, o que mostra a grande sensibilidade das temperaturas críticas com o conteúdo de oxigênio presente na microestrutura do material. Isto sugere a ausência da quantidade ideal de oxigênio na amostra com $x = 0,4$ estudada nesta seção. Esta deficiência de oxigênio deve-se, na maioria das vezes, a efeitos de contorno de grãos, pois nestas regiões tem-se uma má formação da estrutura cristalina causando fugas da estequiometria nominal. Ainda com relação à amostra $Pr_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ observa-se uma segunda transição em baixa temperatura atribuída por Ritter e Radaelli [35] a uma transição estrutural de ortorrômbica para monoclinica. A transição acontece em 58 K na medida aumentando a temperatura e 44 K diminuindo, ou seja, a transição é acompanhada por uma histerese de 14 K.

Com relação à dependência da magnetização com a temperatura da amostra com $x = 0,5$, é interessante notar que este material apresenta uma curva com um máximo logo

abaixo de T_C seguido por um patamar até aproximadamente 200 K, onde há diminuição gradual da magnetização. Esta estranha queda na curva da $M(T)$ é devido ao estabelecimento de um estado antiferromagnético tipo A (tipo camadas) que foi previamente reportado [11]. A forma da curva apresentada na figura acima é diferente daquela mostrada no trabalho de Tomioka e colaboradores [36], onde os autores estudaram um monocristal crescido por zona flutuante e tratado por 35 h em fluxo de O_2 . No referido trabalho a transição do estado ferromagnético para antiferro tipo A (T_N) acontece em 140 K e é mais abrupta que aquela mostrada na Figura 5.19. Já a temperatura de ordenamento ferromagnético, T_C , coincide com a encontrada para o monocristal. Ainda é interessante notar que no trabalho de Argyriou [37] é mostrada uma curva da amostra $Pr_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ muito similar à apresentada acima. Por outro lado, há trabalhos aonde a curva da magnetização não chega a apresentar a transição T_N , sugerindo que o estado antiferromagnético não é estabelecido em baixas temperaturas [38]. Todas estas considerações apresentadas acima são para mostrar a grande sensibilidade das propriedades magnéticas das manganitas em relação a defeitos da rede, ausência de oxigênio e perda da estequiometria que, dependendo do método de síntese, podem ser intensificados. Vale ressaltar que neste trabalho procurou-se preparar as amostras pelo mesmo método de síntese, o sol-gel, e com procedimentos padrões para todas as amostras, na tentativa de evitar diferenças drásticas no que diz respeito à fuga da estequiometria e perda ou excesso de oxigênio.

As curvas da magnetização versus campo magnético à 4 K das amostras desta série são mostradas na Figura 5.20. Todas apresentam magnetização de saturação de 93 emu/g. Este valor é menor que aquele do sistema $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$. Com relação à forma das curvas, nota-se que as amostras com $x = 0,35$ e $0,4$ são características de compostos ferromagnéticos, ou seja, um aumento rápido da magnetização com o campo, até a saturação em aproximadamente 1 T, de onde segue saturada até 8,5 T. Por outro lado, a amostra com $x = 0,5$ mostra um comportamento diferente do das outras duas amostras. Sendo que na curva medida aumentando-se o campo há um rápido aumento da magnetização até 0,4 T, de onde a curva passa a ter uma pequena taxa de aumento de M com H , até a saturação no campo de 7,5 T. A medida diminuindo o campo segue um outro caminho mostrando uma histerese magnética.

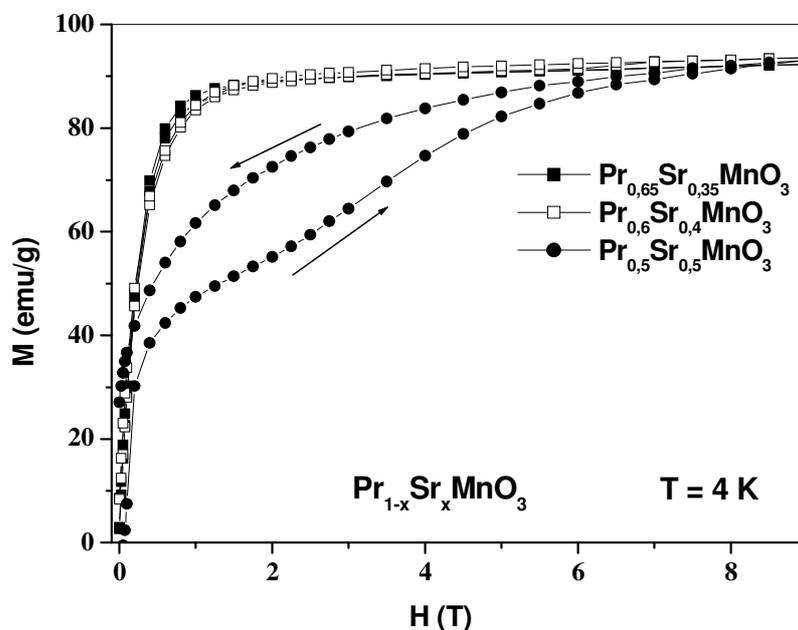


Figura 5.20 – Magnetização em função do campo magnético aplicado com $T = 4 \text{ K}$ para as amostras do sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Das curvas da magnetização em função do campo magnético, $M(H)$, com temperaturas constantes, pode-se gerar as curvas de $M(T)$, as quais, para a amostra $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, são apresentadas na Figura 5.21 (topo). Essas curvas foram medidas sempre aquecendo a amostra e aumentando o campo até 5 T. Note que há duas transições nas curvas. A de mais alta temperatura é referente ao ordenamento ferromagnético (T_C) e a de mais baixa refere-se à transição do estado ferromagnético para o antiferromagnético (T_N). Utilizando as curvas de M vs H e a equação (1.16), calculou-se a curva da variação da entropia em função da temperatura (Figura 5.21 - baixo). Observe o máximo em torno de 266 K relacionado à transição ferromagnética e um mínimo, em aproximadamente 104 K, vinculado à transição antiferromagnética.

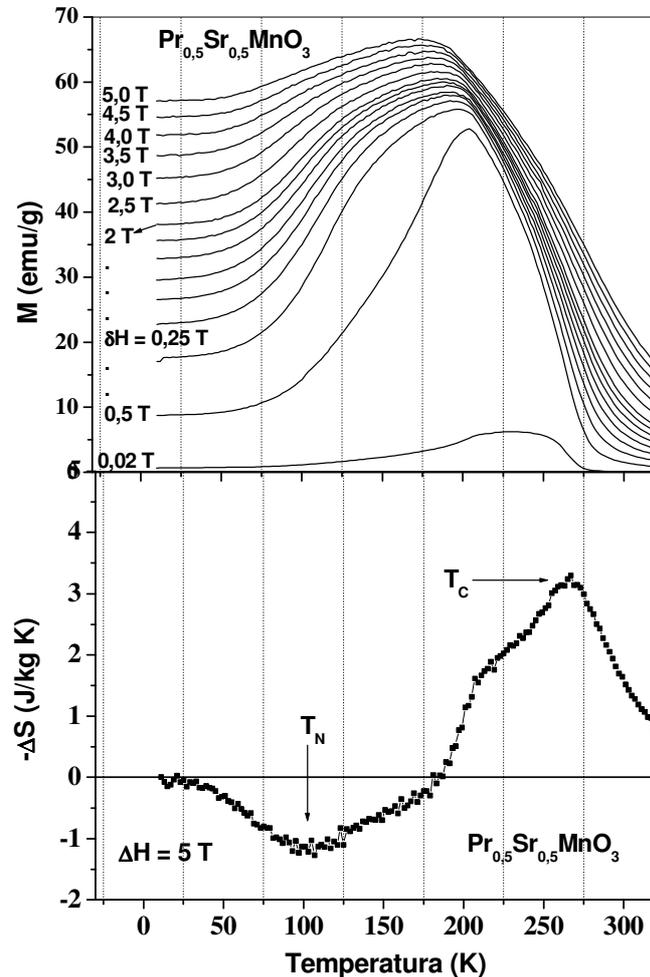


Figura 5.21 – (figura ao alto). Curvas da magnetização em função da temperatura em vários campos desde 0,02 T até 5 T. (figura abaixo) Variação da entropia versus temperatura com variação de campo de 5 T calculado a partir das curvas $M(H)$.

O EMC da transição antiferromagnética é anômalo, pois o pico é positivo ($-\Delta S = -1,22$ J/kg.K). Isto é claro, já que as inclinações das curvas de $M \times T$ responsáveis por esta parcela do EMC são positivas. Porém, a implicação do valor positivo do pico vai mais além do que uma simples mudança de sinal no EMC. ΔS positivo significa o resfriamento do material magnético quando submetido ao campo externo, e um aquecimento quando da retirada do campo H . Esta dinâmica do ciclo de refrigeração é contrária ao comumente observado nos materiais com transição ferromagnética. Outro detalhe interessante é o fato do EMC relacionado à T_C ser maior que aquele apresentado em torno de T_N . Porém, no

trabalho de Chen [30], o EMC relacionado à T_N é mais que 2,5 vezes maior que o efeito associado à transição ferromagnética. A diferença nos resultados apresentados aqui pode ser explicada pela forma alargada da transição antiferromagnética observada na Figura 5.19, originada dos defeitos estruturais já discutidos acima.

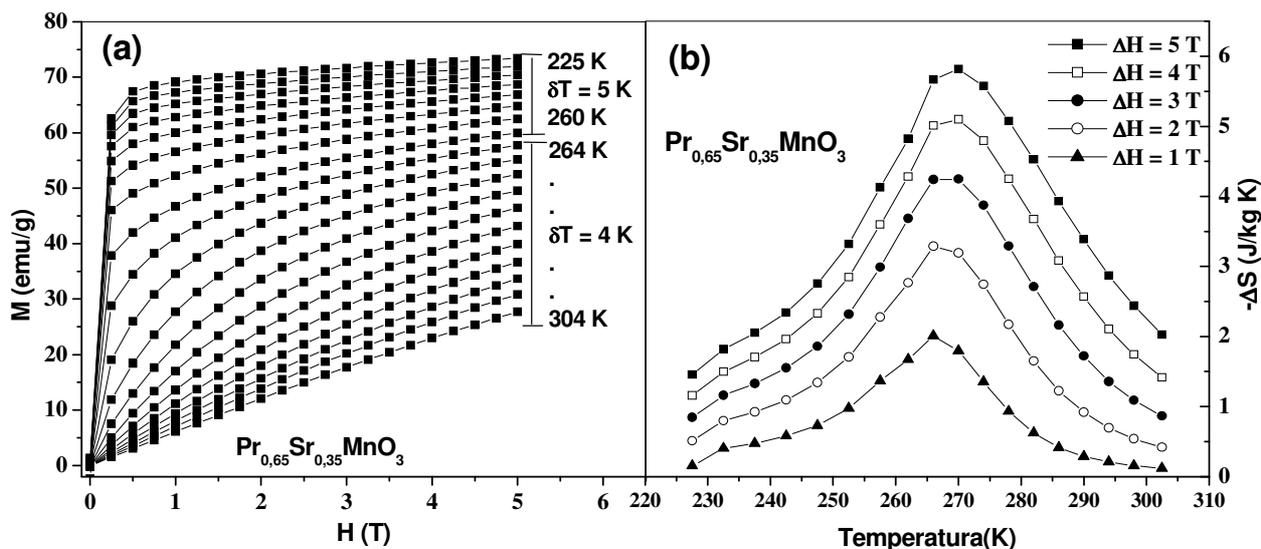


Figura 5.22 – a) Magnetização em função de H em temperaturas constantes (isotermas). b) Variação da entropia magnética (EMC) determinada a partir das curvas $M(H)$ da amostra com $x = 0,35$.

A Figura 5.22-a traz as curvas de $M \times H$ em temperaturas constantes para a amostra $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ em campos de 0 – 5 T. As curvas foram extraídas em temperaturas em torno da transição ferromagnética, sendo que antes da transição, $T < 263$ K, o incremento em temperatura é de 5 K, ao passo que durante e depois da transição o incremento é de 4 K. Observe novamente o comportamento ferromagnético das curvas antes da transição e paramagnético após T_C . Com as curvas $M \times H$ determinou-se as curvas representativas do EMC (ΔS) para variações de campo de 1, 2, 3, 4 e 5 T (Figura 5.22-b). O máximo valor do EMC está centrado em torno de T_C . A dependência de ΔS com o ΔH é mostrada na figura abaixo (Figura 5.23-a). Note que em baixas variações de campo ($\Delta H < 2$ T) o valor do EMC cresce mais rapidamente com o campo, que em variações de campo maiores ($\Delta H > 3$

T). Isto é reflexo de uma característica das manganitas de serem facilmente saturadas em baixos valores de campos (Figura 5.22-a).

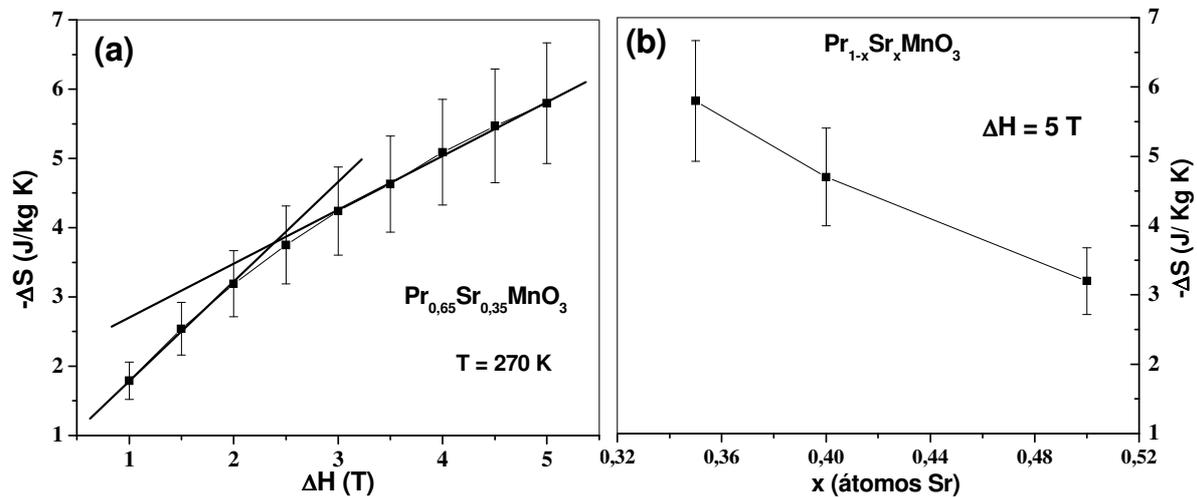


Figura 5.23 – a) Dependência do pico de ΔS com a variação do campo magnético aplicado para a amostra $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$. b) Valores do pico da variação de entropia magnética relacionados à T_C das três amostras do sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

O valor do pico do EMC está graficado em função de x na figura acima (b). Percebe-se uma queda do valor à medida que aumenta-se a quantidade de Sr. Os valores de ΔS encontrados acima, exceto para $x = 0,5$, estão em bom acordo com a literatura [30]. Lá, o valor do EMC para $x = 0,5$ é maior que o das outras duas amostras ($x = 0,35$ e $0,40$), contrariamente ao resultado apresentado acima, onde ΔS para $x = 0,5$ é o menor valor dentre as amostras.

- **Sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$**

O diagrama de fases magnéticas, no intervalo de $0,3 < x < 0,8$, do sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ reproduzido da referência [9] é apresentado na Figura 5.24. Note que o estado fundamental do ordenamento de spins muda de ferromagnético (FM) metálico ($0,3 < x < 0,48$) para antiferromagnético (AFM) tipo CE de cargas ordenadas, o qual existe apenas em uma estreita faixa composicional ($0,48 < x < 0,5$). Na verdade, Ritter e colaboradores [39] encontraram coexistência de fases elétricas e magnéticas em baixas temperaturas no

composto $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$. Segundo os autores em 125 K o sistema é composto por três fases magnéticas: a majoritária (~59 %) é a AFM de cargas ordenadas do tipo CE. A fase AFM tipo A (camadas) está presente em 21,6 %, do volume, enquanto mostra 19% da FM. Na região composicional de $0,51 < x < 0,61$ a estrutura magnética é do tipo AFM-A. Em torno de $x = 0,62$ há a possibilidade da existência de um estado ordenado AFM com spin-canted. Acima da composição correspondente a $x \sim 0,62$ o estado fundamental do ordenamento dos spins torna-se AFM tipo-C existindo até $x = 0,8$. O diagrama de fases descrito acima (Figura 5.24) é mais complexo do que aquele descrito na seção anterior referente ao sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, devido ao número de fases magnéticas presentes. Isto talvez pode ser entendido verificando o grau de distorção da estrutura, que é quantificado pelo valor do fator de tolerância da série que é, por exemplo, 0,945 para $x = 0,4$. Este valor é menor que o do $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, $t = 0,95$. Esta diminuição em t deve-se à substituição da terra-rara Pr pelo Nd, sendo que este último possui um menor raio iônico [4].

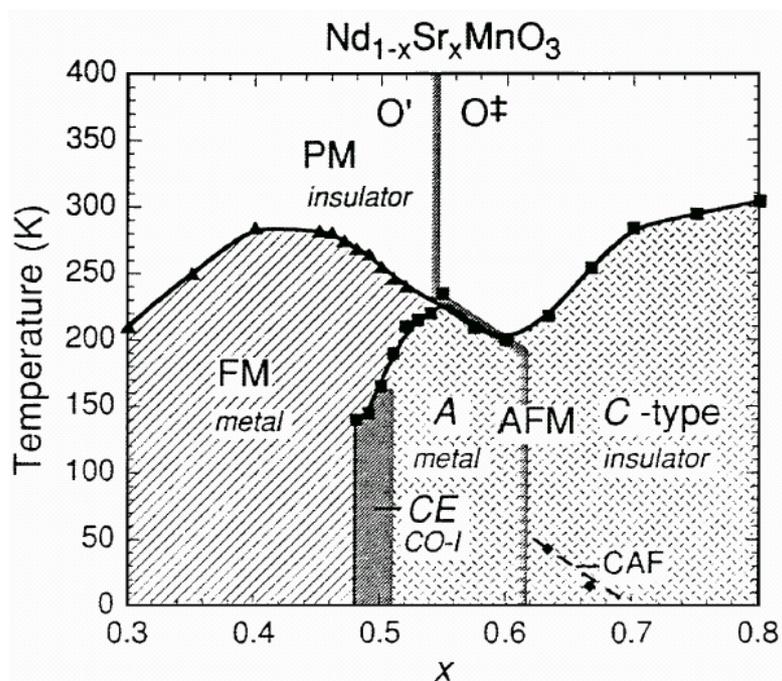


Figura 5.24 – Diagrama de fases magnéticas do sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (reproduzido da ref. [9]).

As amostras estudadas desta série são aquelas com $x = 0,2, 0,4$ e $0,5$. Suas curvas da magnetização em função da temperatura em baixo campo (0,02 T) são mostradas na Figura

5.25. As temperaturas que marcam a transição do estado paramagnético para ferromagnético (T_C) determinadas por dM/dT são: 139 K, 262 K e 251 K para $x = 0,2, 0,4$ e $0,5$, respectivamente. Não foi observada histerese térmica das curvas medidas no regime ZFC e FC. Os valores encontrados estão em bom acordo com aqueles mostrados no diagrama previamente reportado (Figura 5.25). Um diagrama mais completo, com $0 < x < 0,8$, pode ser encontrado na referência [40] onde se pode novamente confirmar o bom acordo dos T_C 's . As curvas ZFC e FC mostram o mesmo comportamento observado nos outros sistemas estudados nas seções anteriores, ou seja, a presença da histerese em magnetização abaixo de T_C . Novamente medidas de χ_{ac} não mostraram variações com a frequência do campo oscilante. Este fato novamente leva à hipótese do comportamento observado na Figura 5.25 ser devido ao fenômeno de separação de fases.

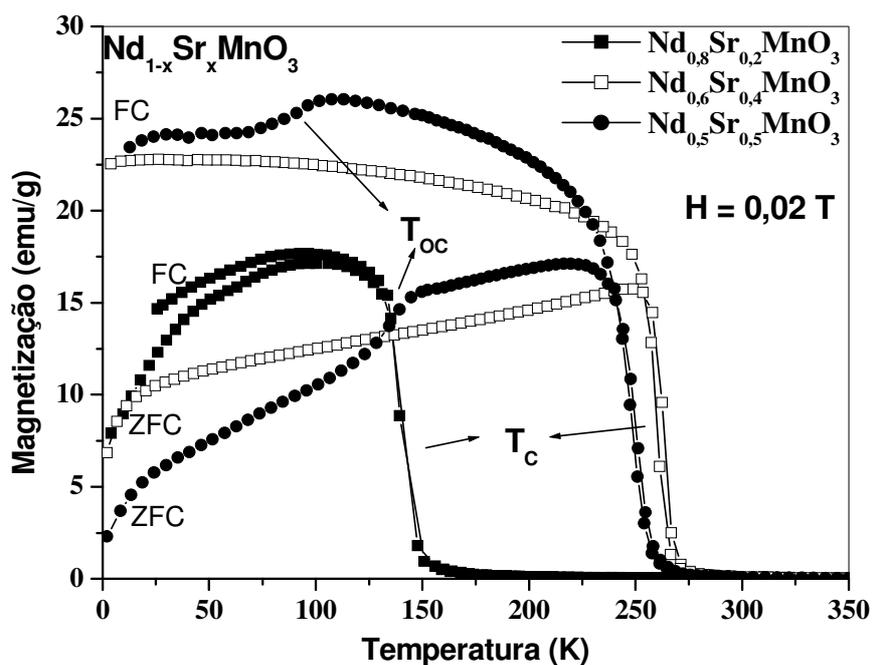


Figura 5.25 – Curvas da magnetização em função da temperatura sob campo magnético de 0,02 T para o sistema $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$.

Note na Figura 5.25 uma segunda transição em baixa temperatura (~130 K) na curva da amostra com $x = 0,5$. A variação na magnetização marcada por “ T_{CO} ” é devido à mudança de um estado ferromagnético para outro com coexistência de três fases (já

mencionadas acima) com predominância da fase com ordenamento antiferromagnético tipo CE de cargas ordenadas. A inclinação da transição associada à T_{CO} é bem maior na curva mostrada por Chen e Du [41]. Novamente, a discrepância na forma da curva está associada à defeitos na rede, como a criação de vacâncias e carência ou excesso de oxigênio causando a mudança da quantidade de Mn^{4+} . Vale lembrar que os estados de cargas ordenadas são extremamente sensíveis à valência dos Mn's [42], e por este motivo geralmente a forma e o valor da transição do estado FM para o AFM tipo CE apresenta discrepâncias drásticas quando comparadas com transições de amostras preparadas em diferentes condições de síntese.

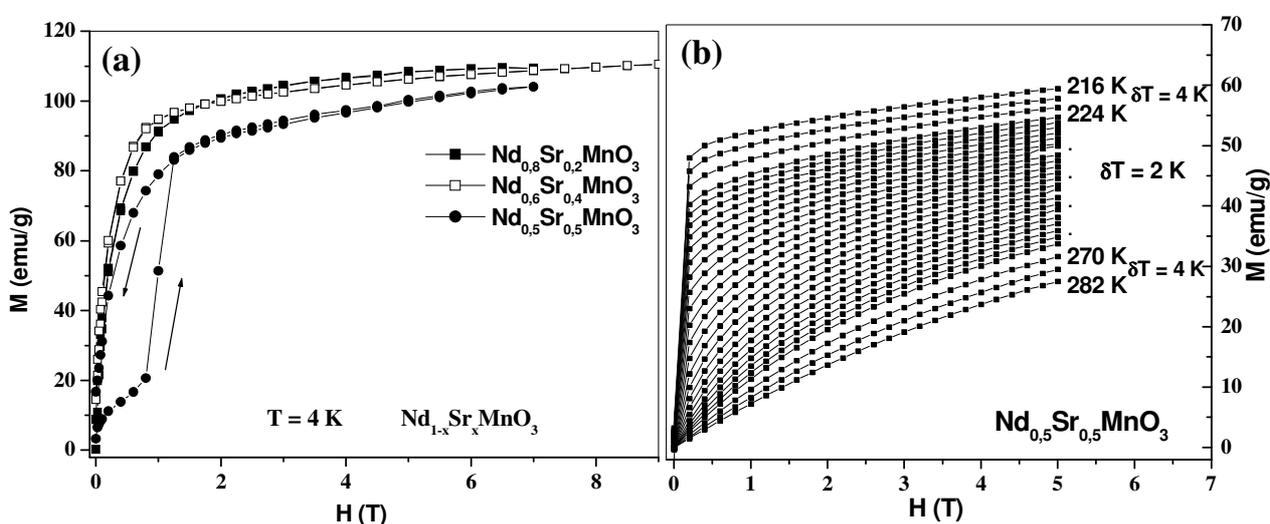


Figura 5.26 – a) Curvas da magnetização versus campo magnético aplicado em temperatura de 4 K do sistema $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$. b) Magnetização em função do campo magnético em temperaturas ao redor de T_C da amostra $Nd_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$.

A Figura 5.26-a traz as curvas da magnetização em função do campo magnético em temperatura de 4 K. As curvas das amostras com $x = 0,2$ e $0,4$ mostram comportamentos típicos de materiais ferromagnéticos com magnetização de saturação de aproximadamente 109 emu/g. Já a amostra com $x = 0,5$ tem um comportamento diferente, ou seja, na curva medida aumentando-se o campo, nota-se um aumento da magnetização até 1 T, em seguida um salto de M para um valor de 87 emu/g, e a partir de 1,3 T o sistema caminha de forma contínua para um valor de saturação de 103 emu/g. Este comportamento pode ser atribuído à coexistência de fases existentes neste sistema, de forma que até 1 T há um aumento de M

em virtude da resposta ao campo dos domínios da fase ferromagnética. A partir deste valor a fase antiferromagnética sofre uma transição para o estado ferromagnético. Possivelmente o menor valor da magnetização de saturação das amostras com $x = 0,5$ ocorre em virtude de domínios antiferromagnéticos tipo A residuais que sobrevivem mesmo em altos campos (~ 6 T), como determinado por Ritter [35]. Note novamente a presença da histerese magnética.

A Figura 5.26-b traz as curvas de M vs H em temperaturas em torno de T_C . Com essas curvas foi possível calcular as curvas representativas do EMC da amostra $Nd_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ (Figura 5.27-a) para variações de campo magnético de 1, 2, 3, 4, e 5 T.

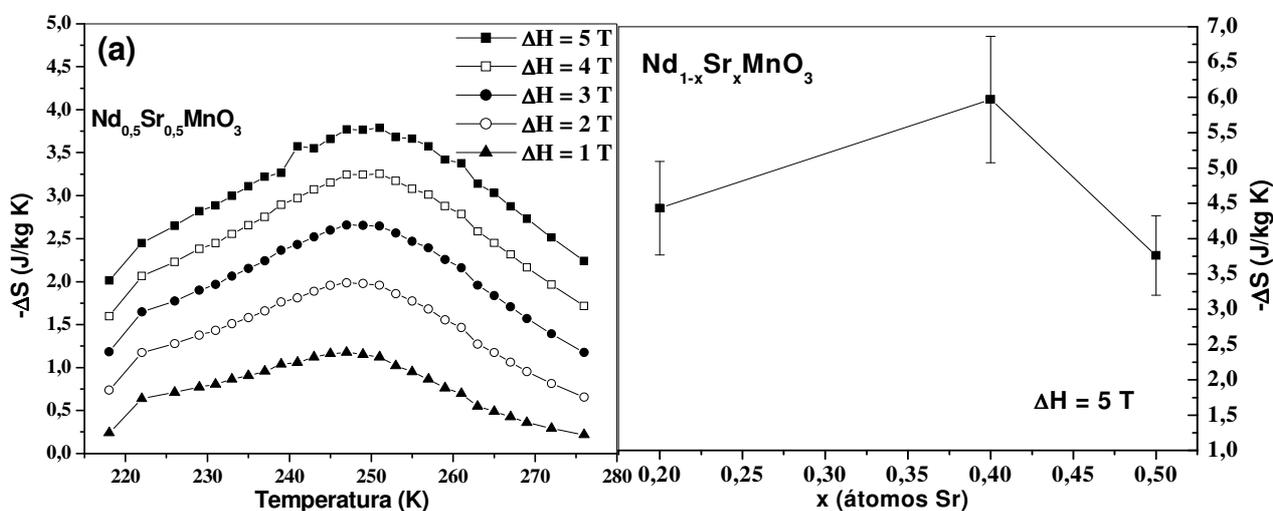


Figura 5.27 – a) Variação da entropia magnética em função da temperatura para ΔH de 1, 2, 3, 4 e 5 T da amostra $Nd_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$. b) Valores do pico da variação da entropia para $\Delta H = 5$ T para as amostras com $x = 0,2$, $0,4$ e $0,5$ (a linha contínua é um guia para os olhos).

Acima são apresentadas as curvas da variação da entropia em função da temperatura com variações de campo de 1, 2, 3, 4 e 5 T para a amostra com $x = 0,5$. Em 5 T, o valor de ΔS é $-3,8$ J/kg.K, ou seja, é o menor dentre as três amostras estudadas deste sistema, como pode ser verificado na Figura 5.27-b. Nesta figura é fácil notar também que a amostra que apresenta o maior valor é a $Nd_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$. Entretanto, levando-se em conta o erro associado ao valor do EMC pode-se dizer que os valores são muito próximos (diferença $< 10\%$). Vale ressaltar que o valor do EMC da amostra com $x = 0,5$ encontrado por Chen e

colaboradores [37] é bem diferente do resultado apresentado aqui. O valor para $\Delta H = 1 \text{ T}$ é $-2,63 \text{ J/kg.K}$ no trabalho de Chen, enquanto aqui foi encontrado $-1,16 \text{ J/kg.K}$, ou seja, 2,3 vezes menor. Por outro lado, Sande e colaboradores [43] encontraram $-0,9 \text{ J/kg.K}$, concordando, dentro do erro, com o valor apresentado no presente trabalho. As diferenças nos valores descritos acima, infelizmente, são comuns nas manganitas, havendo casos onde os valores diferem em até 7 vezes [55]. As dificuldades na comparação dos resultados destes compostos estão no fato dos diagramas de fases serem muito complexos, e como já mencionado, pequenas mudanças na composição química, incluindo deficiência de oxigênio, devem ser responsáveis pelas discrepâncias observadas. Vale lembrar novamente que as amostras estudadas nesta tese foram preparadas pelo mesmo método de síntese, o sol-gel, e sempre sob as mesmas condições de preparação, garantindo, portanto, uma grande semelhança do ponto de vista de defeitos estruturais, deficiência de oxigênio, etc.

5.2.2 – Série com razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ constante

As seções anteriores trazem os resultados referentes ao conjunto de amostras (sistemas), onde a substituição da terra-rara pelo alcalino-terroso, além de alterar o raio iônico do sítio a ($\langle r_a \rangle$), também mudava a razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, o que causava uma mudança drástica das propriedades magnéticas e elétricas, culminando em ricos e complexos diagramas de fases. Agora, será analisada apenas a influência da variação de $\langle r_a \rangle$ nas propriedades magnéticas e conseqüentemente no EMC. Portanto, as amostras estudadas, nesta seção, são aquelas com a razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ constante com valor de 3/2.

Os compostos estudados estão listados na Tabela 5.3. Além da composição, a tabela também traz a estrutura, o raio iônico médio do sítio A ($\langle r_a \rangle$) e o fator de tolerância. Note que o aumento de $\langle r_a \rangle$ é acompanhado por um aumento também no fator de tolerância, ou seja, à medida que aumenta-se $\langle r_a \rangle$ a estrutura torna-se menos distorcida. De fato, pode-se observar que o composto $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, cujo valor de t é o maior, é o único com estrutura romboédrica.

Todas as amostras listadas na Tabela 5.3 tiveram suas curvas de magnetização em função da temperatura extraídas em um campo de 0,02 T. Alguns exemplos destas curvas estão mostrados na Figura 5.28, referente aos compostos $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$. Exceto pela primeira delas as outras duas mostram curvas simples com

apenas a transição do estado ferromagnético para o estado paramagnético em temperaturas de 260 K e 345 K, respectivamente. Já a amostra $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, além de apresentar um ordenamento ferromagnético acontecendo em 120 K, mostra um pico em torno de 30 K atribuído ao estabelecimento do estado antiferromagnético abaixo dessa temperatura [15]. Maiores detalhes sobre o diagrama de fases magnéticas para outras composições destas séries podem ser encontrados nas referências [44,5]

Tabela 5.3 – Estrutura, raio iônico médio do sítio a ($\langle r_a \rangle$) e fator de tolerância, t, dos compostos com razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ constante.

Composto	Estrutura	$\langle r_a \rangle$ (Å)	t
$\text{Pr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$	Ortorrômbica	1,1794	0,9305
$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$	Ortorrômbica	1,2016	0,9385
$\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	Ortorrômbica	1,2032	0,9391
$\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	Ortorrômbica	1,2218	0,9458
$\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	Ortorrômbica	1,2319	0,9493
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	Romboédrica	1,2536	0,9573

A temperatura de ordenamento magnético (T_C) foi determinada como sendo o mínimo da curva dM/dT . Os valores de T_C em função de $\langle r_a \rangle$ e do fator de tolerância são mostrados na Figura 5.29. Percebe-se nitidamente uma redução da temperatura de ordenamento ferromagnética à medida que $\langle r_a \rangle$ e t diminuem. Esta diminuição é reflexo de uma inclinação e rotação do octaedro MnO_6 a fim de reduzir o espaço ao redor do sítio A, produzindo conseqüentemente uma estrutura mais distorcida. Este efeito culmina em uma diminuição do ângulo de ligação Mn-O-Mn, reduzindo, portanto, a largura de banda do elétron delocalizado e_g , e conseqüentemente T_C [5,47].

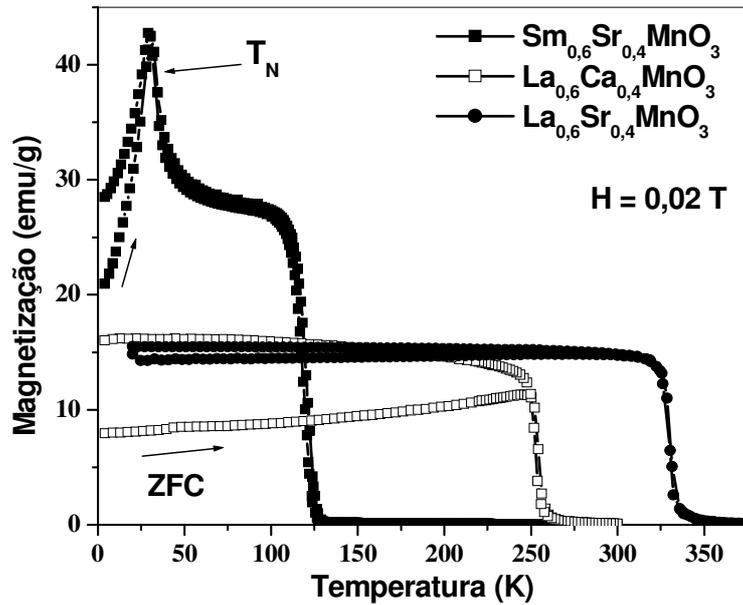


Figura 5.28 – Curvas da magnetização vs temperatura em baixo campo das amostras $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$.

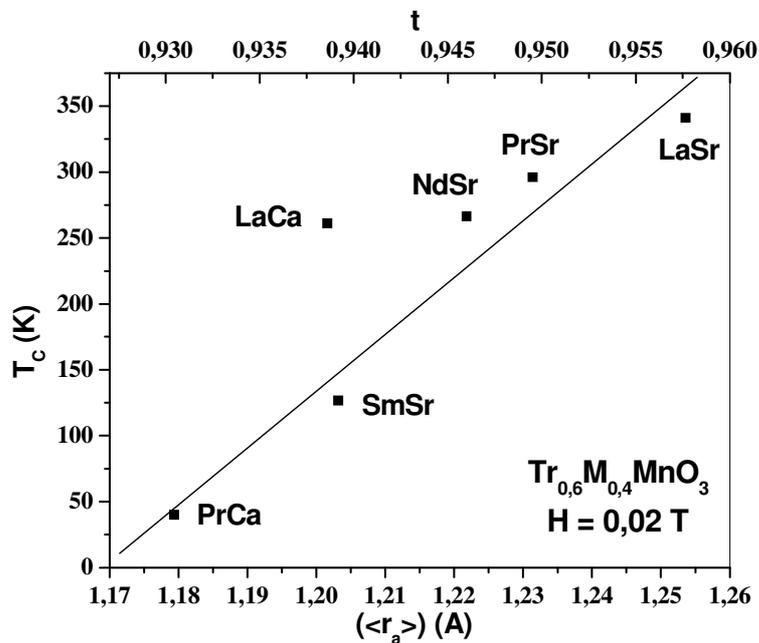


Figura 5.29 – Variação de T_C com o raio iônico médio do sítio A ($\langle r_a \rangle$) e com o fator de tolerância para as amostras $\text{Tr}_{0,6}\text{M}_{0,4}\text{MnO}_3$ (Tr = terra-rara e M = alcalino-terroso).

Com a finalidade de avaliar o EMC das amostras listadas na Tabela 5.3 as curvas da magnetização em função do campo magnético em temperaturas ao redor da transição magnética foram medidas. A Figura 5.30 mostra as referidas curvas para as amostras $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ e $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ com campos de até 5 T. Apesar da medida ser feita em intervalos de temperatura de 2 K, na Figura 5.30-a são mostradas as curvas com intervalos de 4 K para facilitar a visualização do formato das curvas. Note que as curvas referente à amostra $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ é parecida com aquelas mostradas anteriormente para os compostos $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, ou seja, um típico comportamento ferromagnético antes da transição com rápido aumento da magnetização em campos de até aproximadamente 1 T, seguido de um aumento mais discreto com uma tendência à saturação. Após a transição, na região paramagnética, se vê curvas com aumento quase linear da magnetização com o campo. Já as curvas da Figura 5.30-b, referente à amostra $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, mostram um comportamento totalmente diferente de todas as outras amostras. Observe que as duas primeiras curvas, de menores temperaturas, apresentam um comportamento do estado FM, porém, com um aumento muito mais abrupto da magnetização com o campo atingindo um estado de completa saturação. Nas curvas seguintes observa-se transições do estado paramagnético para o ferromagnético induzidas pelo campo (transições metamagnéticas). Até que em temperaturas mais altas tem-se curvas características de um estado paramagnético. Curvas de $M \times H$ em regime isotérmico com transições metamagnéticas (Figura 5.30) são características de sistemas com transições magnéticas acopladas com mudanças cristalográficas: transição estrutural ou simplesmente mudanças nos parâmetros de rede. O GdGeSi [45] e MnAS [46], por exemplo, ambos apresentam transições magnéticas ocorrendo junto com transições estruturais, o que leva à observação de transições metamagnéticas nas curvas isotermas de M vs H . A consequência deste fato é que os referidos compostos apresentam EMC ditos gigantes, pois alcançam valores de aproximadamente - 30 J/kg.K para variações de campos de 2 T [47].

Utilizando as curvas da Figura 5.30 e a equação adequada, o EMC ($-\Delta S$) das amostras foi calculado. As curvas da variação da entropia em função da temperatura são mostradas na Figura 5.31. A forma do EMC da amostra $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ é muito parecida com aquelas anteriormente mostradas (Figura 5.22 e Figura 5.27), com o máximo posicionado muito próximo à T_C e um pequeno deslocamento do pico com o campo. Por

outro lado, os valores de $-\Delta S$ da amostra $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ (Figura 5.31-b) são muito diferentes de todas as outras amostras estudadas até aqui. Percebe-se nitidamente uma assimetria da curva à medida que aumenta-se a variação do campo magnético, sugerindo que algo está sendo induzido por ΔH . Vale notar que este tipo de comportamento também é observado nos sistemas MnAs , GdGeSi e LaFeSi , que, como já mencionado anteriormente, apresentam transições magnéticas acopladas à estruturais, ou seja, transições de primeira ordem.

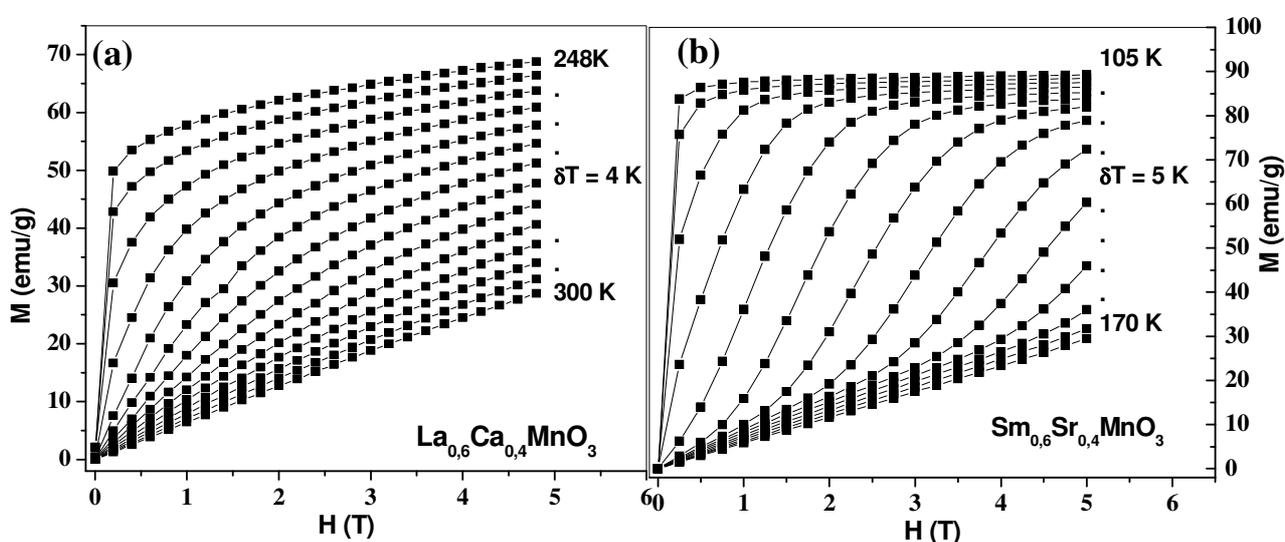


Figura 5.30 – Magnetização função do campo magnético aplicado para temperaturas constantes e ao redor de T_C das amostras a) $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ e b) $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$.

Outra característica interessantíssima da curva do EMC da amostra $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ é a grande dependência do pico do EMC com a variação de campo. Como pode ser visto na Figura 5.32, o EMC cresce muito rápido até 2 T e após este valor o crescimento é mais tímido. Este comportamento já era observado em algumas manganitas apresentadas anteriormente, porém de forma bem mais sutil.

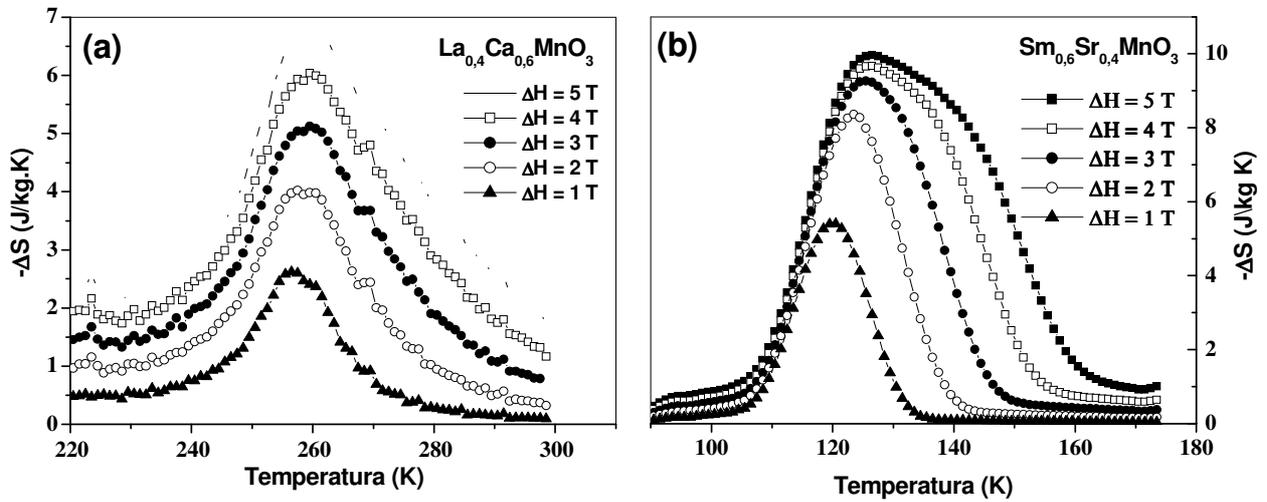


Figura 5.31 – Variação da entropia magnética em função da temperatura para variações de campo de 1, 2, 3, 4 e 5 T para as amostras a) $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ e b) $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$.

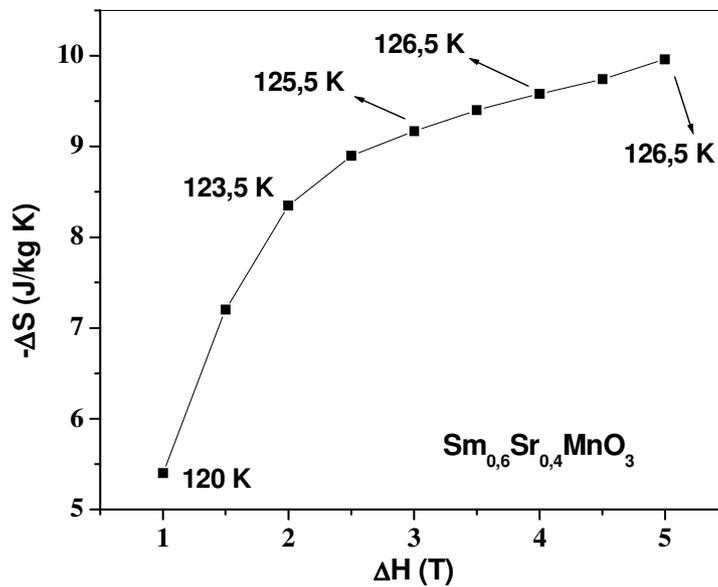


Figura 5.32 – Valor do pico do EMC em função da variação do campo magnético para a amostra $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$. Note o deslocamento em temperatura do valor do pico.

A figura acima também mostra que a posição do pico se desloca com ΔH . Para variações de campo de 1 T o pico está localizado em 120 K, enquanto que para 5 T o pico está em 126,5 K.

O EMC da amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ também foi calculado com as curvas isotermas de $M \times H$. A forma das curvas é parecida com aquelas mostradas pelo $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ na Figura 5.30, assim como a forma da curva do EMC. O valor do EMC, em variações de campo de 5 T, da amostra $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ e de todas as outras manganitas estudadas nesta seção são mostrados na Figura 5.33.

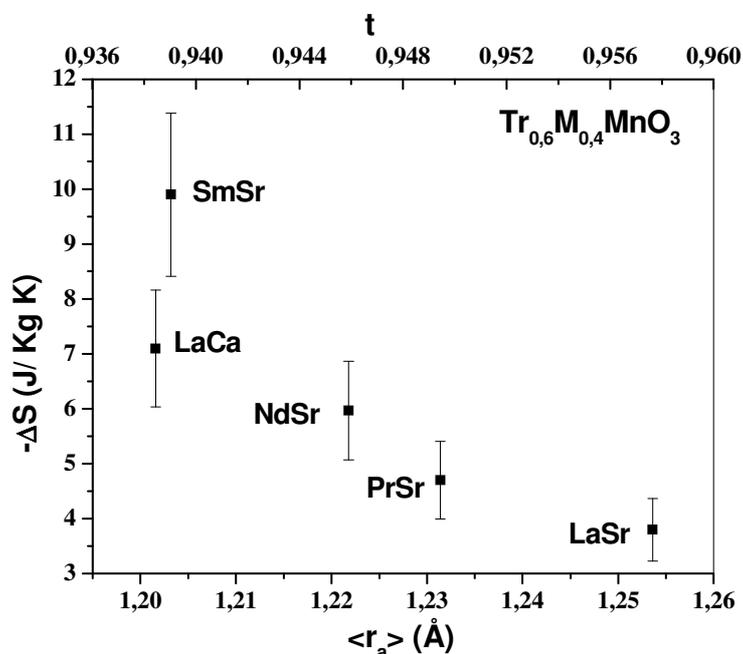


Figura 5.33 – Variação da entropia magnética dos compostos $\text{Tr}_{0,6}\text{M}_{0,4}\text{MnO}_3$ em função do raio iônico médio do sítio A e do fator de tolerância (eixo horizontal superior).

Há, sem dúvida alguma, um aumento do valor do pico do EMC à medida que $\langle r_a \rangle$, e conseqüentemente t , diminuem. Inclusive, a amostra com valor de EMC maior é a $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, seguida pelo composto $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$. Na primeira delas medidas de expansão térmica e magnetostricção mostraram grandes variações em torno da temperatura de transição magnética [15]. Na expansão térmica, por exemplo, foi observada uma variação de volume, $\Delta V/V$, de 0,1 %. É claro que uma transição magnética acompanhada

por variações de volume produz uma transição mais abrupta e com caráter de primeira ordem, aumentando conseqüentemente o EMC. O outro sistema, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, também mostrou, em medidas de expansão térmica e de difração de raios-X síncrotron em função da temperatura, variações do volume na temperatura de transição [48,49]. Estas evidências sugerem, portanto, um forte acoplamento dos elétrons e da sub-rede de spins com a rede cristalina. Porém, este acoplamento não é tão forte em algumas manganitas, sendo que o sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, por exemplo, não apresenta variações de volume em torno de T_C , como mostrado por Martin e colaboradores [50]. Tendo em vista os argumentos apresentados acima, pode-se dizer que a Figura 5.33 mostra um aumento do acoplamento entre spin e rede (EMC) à medida que os parâmetros $\langle r_a \rangle$ e t diminuem. De fato, Hwang e colaboradores [51] mostram (sugerem) que a inserção de átomos pequenos no sítio A promove uma contração das ligações Mn – O, acarretando uma inclinação (tilt) e uma rotação do octaedro para reduzir o espaço em torno do sítio A. Esta configuração proporciona um arranjo que pode ser mais sensível ao ordenamento de spins, provocando assim rotações do octaedro perto de T_C [52]. É interessante lembrar que o forte acoplamento com a rede sugere a existência de transições de primeira ordem. A fim de avaliar a ordem das transições das amostras estudadas nesta seção, será utilizado o princípio de Banerjee [53]

O princípio de Banerjee já foi utilizado em vários trabalhos [54,55,56] com a finalidade de avaliar a natureza da transição magnética (ou magneto-estrutural): transições de primeira ou de segunda ordem. Este critério, discutido com mais detalhes na seção 1.2, investiga a inclinação das curvas do gráfico de H/M vs M^2 . Caso haja em qualquer uma das curvas alguma extensão com inclinação negativa, a transição é de primeira ordem, caso todas as curvas em toda sua extensão apresentarem uma inclinação positiva, a transição é de segunda ordem. É lógico que o ideal é investigar as isotermas em temperaturas ao redor da transição. E foi assim que se procedeu, portanto a Figura 5.34 traz os gráficos de H/M vs M^2 das amostras $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$, $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$. Nota-se claramente que a única amostra com regiões de inclinações negativas é a $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$. Sendo assim, segundo o critério de Banerjee esta amostra é a única com transição de primeira ordem, explicando assim, seu maior EMC. Por outro lado, o valor do EMC do composto $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ é, considerando o erro experimental, 5 % menor que o

do $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, mas não apresenta transição magnética de primeira ordem, o que também foi sustentado, com medidas de calor específico, por Bohigas e colaboradores [57]. Inclusive, no referido trabalho é apresentado o EMC do $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$, que por sinal está em ótimo acordo com os valores reportados aqui.

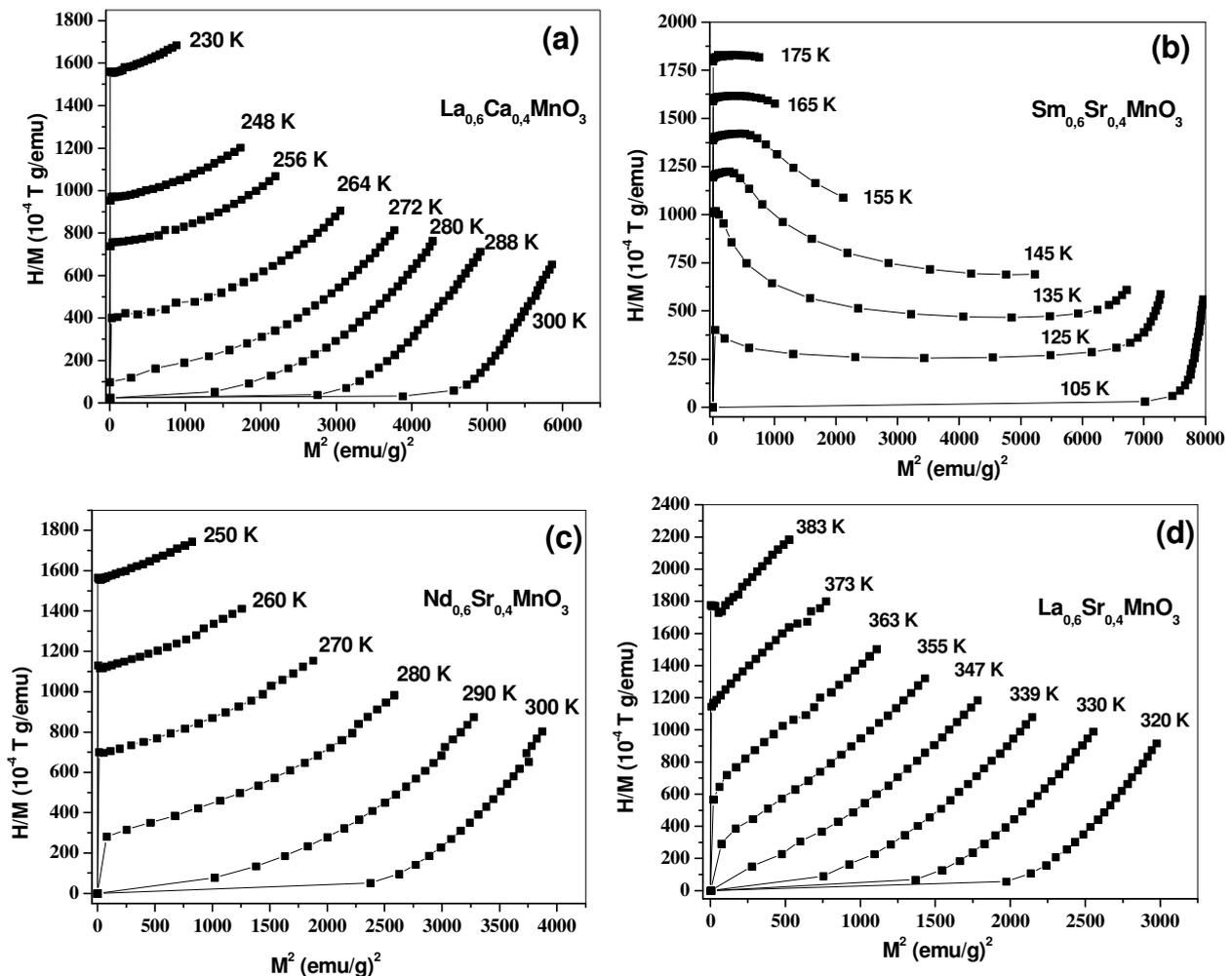


Figura 5.34 – Gráficos de H/M em função de M^2 das amostras: a) $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$, b) $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, c) $\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ e d) $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$.

O sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ é bem intrigante, pois, apesar de algumas composições da série ($x = 0,25, 0,35$ e $0,5$) mostrarem variações do volume em T_C , o caráter de primeira ordem da transição é extremamente sensível a defeitos da rede. Hou e colaboradores [51],

por exemplo, mostraram a dependência da natureza da transição magnética com a quantidade de vacâncias no sítio do La no composto $\text{La}_{0,67-x}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$. Lá, concluíram que com $x = 0,02$ a transição é de primeira ordem, segundo o critério de Banerjee, e de segunda ordem para as outras quantidades ($x = 0, 0,06$ e $0,10$). O EMC para $x = 0,02$ também é o maior, $-2,78 \text{ J/kg.K}$, enquanto que para $x = 0,10$ é $-1,99 \text{ J/kg.K}$. O aumento no EMC foi justificado pelo aumento no acoplamento spin-rede vindo da mudança das distâncias Mn-O quando os níveis de vacâncias são modificados. Outro trabalho interessante é o de Huesso e colaboradores [58], que avaliaram a natureza da transição, via critério de Banerjee, e o EMC do composto $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ com diferentes tamanhos de grãos. Observaram uma mudança na natureza da transição de primeira para segunda ordem, e conseqüentemente no EMC, à medida que se aumenta o tamanho de grãos. Os argumentos acima expostos mostram que com pequenas variações de composição e de morfologia pode-se mudar a ordem da transição no sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

Até agora a comparação do EMC para as diversas amostras foi realizada utilizando o valor do máximo da variação da entropia como grandeza representativa. Porém, a comparação mais adequada para se encontrar um bom material refrigerante é a *capacidade refrigerante* (q), que é dada por [55]:

$$q(\Delta T)_{\Delta H} = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta S_T(T)_{\Delta H} dT \quad (5.2)$$

onde $\Delta S_T(T)_{\Delta H}$ é a variação isotérmica da entropia, T_1 é a temperatura da fonte fria e T_2 da fonte quente. Note que a capacidade de refrigeração (q) é a área sob a curva dos gráficos da variação da entropia versus temperatura, e está relacionada com máxima quantidade de calor que pode ser transferida da fonte fria para a fonte quente. Esta grandeza é importante, pois leva em conta o intervalo de temperatura que o material refrigerante deve operar.

A Tabela 5.4 traz os valores da posição do pico do EMC juntamente com o valor da temperatura de transição, o valor do pico de ΔS para $\Delta H = 5 \text{ T}$, a largura a meia altura do pico e a capacidade refrigerante das manganitas listadas na primeira coluna da referida tabela. Observe que a posição do pico do efeito acontece praticamente na mesma temperatura que o T_C , o qual foi determinado pela curva de M vs T em baixos campos ($0,02 \text{ T}$). É exceção a amostra $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ cujo pico acontece em $126,5 \text{ K}$ e o T_C é 120 K . A capacidade refrigerante acompanha a tendência do EMC, ou seja, os maiores q 's pertencem

às amostras com maiores valores de ΔS . Um detalhe interessante é o aumento da largura a meia altura com o decréscimo do pico do EMC. Vale lembrar que um grande valor da largura a meia altura é desejado, pois em um ciclo de Ericsson ideal é necessário que ΔT seja constante no intervalo de temperatura de operação do regenerador magnético [59].

Tabela 5.4 – Valores da posição do pico do EMC (ΔS) juntamente com o T_C , da largura a meia altura do pico e da capacidade refrigerante (q) dos compostos.

Composto	Pico EMC/ T_C (K)	ΔS (J/kg.K) (H = 0- 5 T)	Largura Meia Altura, δ (K)	q (J/kg)
$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$	259,5/260	7,09	39	274
$\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	126,5/120	9,96	36	357
$\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	266/266	5,96	42	260
$\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	296/296	4,71	56	261
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	345/346	3,79	60	186

5.3 – Estudo do composto $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ sob pressão hidrostática.

Acima foi avaliado o efeito de pressões químicas nas propriedades magnéticas e do EMC de algumas manganitas. Aqui será mostrado um estudo avaliando a evolução da transição magnética e do EMC sob pressões hidrostáticas do monocristal de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ crescido por LHPG.

A Figura 5.35-a mostra a curva da magnetização em função da temperatura em pressão ambiente e campo de 0,02 T da amostra $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$. Observam-se duas transições bem definidas, uma em mais alta temperatura atribuída à transição do estado ferromagnético para o paramagnético. A posição desta transição torna este composto de grande interesse, pois o T_C está localizado em 302 K, o que permite o uso do material na refrigeração magnética operando em torno da temperatura ambiente. A outra transição acontece em 117 K (ZFC) e 105 K (FC), ou seja, com histerese de 12 K. Esta transição é atribuída por B. Dabrowski e colaboradores [60] à mudança de uma estrutura romboédrica

existente em alta temperatura ($T > 117$ K) para uma estrutura distorcida ortorrômbica em temperaturas mais baixas ($T < 105$ K).

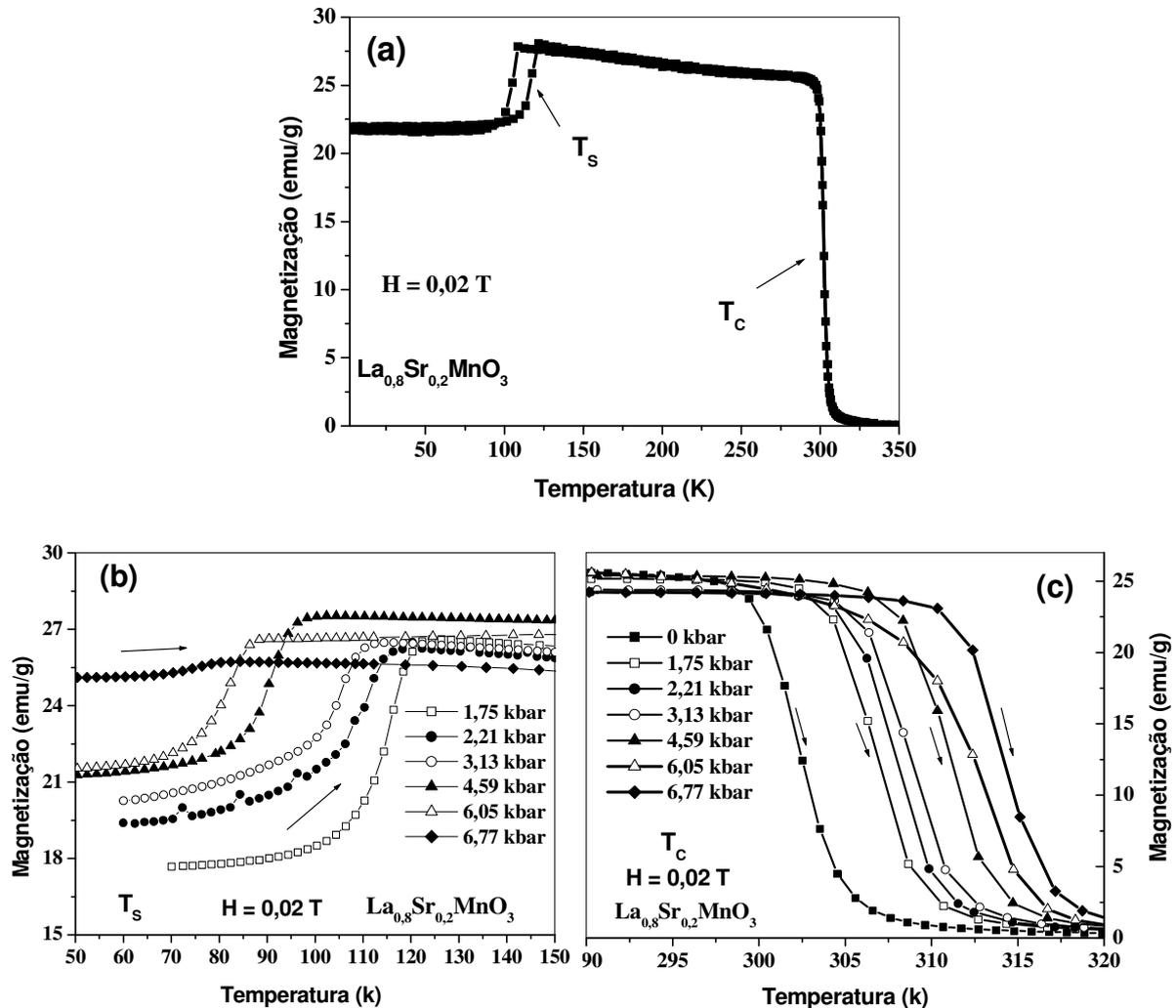


Figura 5.35 – a) Magnetização em função da temperatura para $H = 0,02$ T da amostra $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$. b) Curva $M(T)$ mostrando o deslocamento da transição estrutural em diferentes pressões hidrostáticas. c) Curva $M(T)$ mostrando o deslocamento de T_c com a pressão.

Utilizando a célula de pressão descrita na seção 4.5 monitorou-se a evolução das transições magnética e estrutural em pressões da ambiente até aproximadamente 7 kbar. A Figura 5.35-b mostra o comportamento da transição estrutural, medida aumentando-se a temperatura, em função da pressão. Nota-se claramente um deslocamento para baixas temperaturas e uma queda na amplitude da magnetização à medida que a pressão é aumentada. A taxa de queda de T_s com a pressão é $-6,9$ K/kbar. Já a temperatura de

transição ferromagnética se desloca para maiores temperaturas com o aumento da pressão. A taxa é de 1,4 K/kbar, ou seja, caminha mais lentamente que a transição estrutural, refletindo um maior acoplamento entre os spins e a rede da transição estrutural. A velocidade de deslocamento de T_C está em bom acordo com a encontrada por Itoh e colaboradores [61]. Este aumento de T_C com a pressão está relacionado à diminuição da distorção da rede, aumentando, conseqüentemente, o ângulo da ligação Mn – O – Mn e diminuindo a distância Mn – O, o que provoca um aumento da condução eletrônica entre os orbitais e_g dos íons de Mn's, havendo, portanto, a estabilização do ferromagnetismo em mais altas temperaturas. Esta conclusão está em pleno acordo com a queda na amplitude da magnetização da transição estrutural, pois como já dito, a pressão está provocando uma menor distorção na rede, que se reflete como uma mudança da estrutura distorcida ortorrômbica em uma menos distorcida romboédrica à medida que se aumenta a pressão.

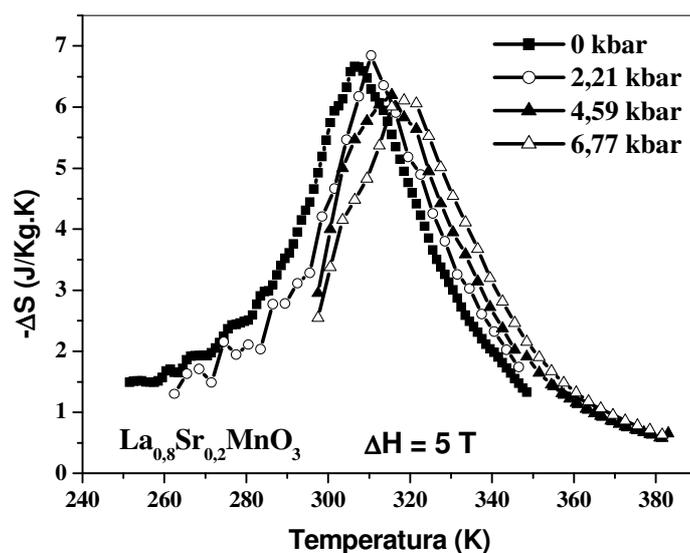


Figura 5.36 – Variação da entropia magnética em função da temperatura da amostra $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ em pressões de 0, 2,21, 4,59 e 6,77 kbar.

O EMC também foi avaliado em função da pressão. Apenas a transição ferromagnética foi investigada devido à baixa amplitude da transição estrutural. A Figura 5.36 traz as curvas de $-\Delta S$ versus a temperatura em várias pressões e para variações de campo de 5 T. A intensidade do pico do EMC varia muito pouco com a pressão, e

considerando o erro, pode-se dizer que o valor é praticamente o mesmo. Há um deslocamento apenas na posição do pico, seguindo a tendência do T_C , ou seja, deslocando para maiores temperaturas à medida que a pressão aumenta. O mesmo comportamento do EMC com a pressão foi verificado também na manganita monocristalina $\text{La}_{0,69}\text{Ca}_{0,31}\text{MnO}_3$ [62].

Referências Bibliográficas:

- [1] <http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download.html>.
- [2] Z. Jiráček, S. Kupická, Z. Simsa, M. Dlouhá and S. Vratislav. *Neutron diffraction study of $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ perovskites*. J. Magn. Magn. Mat. 53, 153-166 (1985).
- [3] R. D. Shannon. *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Acta Crystallog. Sect. A. 32, 151 (1976).
- [4] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu and B. Raveau. *Magnetic phase diagrams of $La_{1-x}A_xMnO_3$ manganites ($L=Pr,Sm$; $A=Ca,Sr$)*. Phys. Rev. B 60, 12191 (1999).
- [5] K. Kineczk, Z. Jiráček, E. Pollert, F. Zounová and S. Vratislav. *Structure and Magnetic Properties of $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ Perovskites*. J. Solid Stat. Chem 100, 292-300 (1992).
- [6] V. Eremin, S. Gnatchenko, N. Makedonska, Yu. Shabakayeva, M. Shvedun, J. Fink-Finowicki, K. V. Kamenev, G. Balakrishnan and Mck Paul. *X-ray study of $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ manganite structure above and below the ferromagnetic metal-antiferromagnetic insulator spontaneous phase transition*. Low Temp. Phys. 27, 11 930-934 (2001).
- [7] V. Caignaert, F. Millange, M. Hervieu, E. Suard, B. Raveau. *The manganite $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$: A rare distortion of the perovskite*. Solid Stat Commun. 99, 173 (1996).
- [8] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano, H. Kuwahara, Y. Tokura, K. Ohayama and M. Ohashi. *Hole-concentration-induced transformation of the magnetic and orbital structures in $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$* . Phys. Rev. B 60, 9506 (1999).
- [9] Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tomioka, Y. Tokura. *Pressure effects on charge-ordering transitions in Perovskite manganites* Phys. Rev. B 55, 7549 (1997).
- [10] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara and Y. Tokura. *Magnetic Ordering and Relation to the Metal-Insulator Transition in $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ and $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ with $x \leq 1/2$* . Phys. Rev. Lett. 78, 4253 (1997).
- [11] T. Akimoto, Y. Maruyama, Y. Moritomo, A. Nakamura, K. Hirota, K. Ohoyama and M. Ohashi. *Antiferromagnetic metallic state in doped manganites*. Phys. Rev. B 57, R5594 (1998).
- [12] H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, R. M. Kumai and Y. Tokura. *Spin-charge-lattice coupled phase transitions in bandwidth-controlled systems: $(Nd,Sm)_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$* Phys. Rev. B 56, 9386 (1997).

- [13] P. G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H. Y. Hwang, S-W. Cheong, J. K. Jorgensen and D. N. Argyriou. *Structural effects on the magnetic and transport properties of perovskite $A_{1-x}A_xMnO_3$ ($x=0.25,0.30$)*. Phys. Rev. B 56, 8265 (1997).
- [14] A. I. Abramovich, A. V. Michurin, O. Yu. Gorbenko and A. R. Kaul. *Giant Magnetocaloric Effect near the Curie Temperature in the $Sm_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ Manganite*. Phys. Sol. Stat. 43, 715-717 (2001).
- [15] M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco and J. García. *Large Magnetovolume Effect in Yttrium Doped La-Ca-Mn-O Perovskite*. Phys. Rev. Lett. 75, 3541 (1995).
- [16] J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, C. D. Potter, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen and S. D. Bader. *Structural phase diagram of $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ Relationship to magnetic and transport properties*. Phys. Rev. B 54, 6172 (1996).
- [17] V. S. Gaviko, A. V. Korolev, V. E. Arkhipov, N. G. Bebenin and Ya. M. Mukovskii. *X-ray Studies of the (La,Sr)MnO₃ Perovskite Manganite Structure*. Phys. Sol. Stat. 47, n 7 1299-1305 (2005).
- [18] M. S. Reis, V. S. Amaral, J. P. Araújo, P. B. Tavares, A. M. Gomes, I. S. Oliveira. *Magnetics entropy change of $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ manganites ($0.2 < x < 0.95$)*. Phys. Rev. B 71, 144413 (2005).
- [19] Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Moritomo and M. Kasai. *Origins of colossal magnetoresistance in perovskite-type manganese oxides* J. App. Phys. 79, 5288 (1996).
- [20] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo and Y. Tokura. *Magnetic-field-induced metal-insulator phenomena in $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ with controlled charge-ordering instability*. Phys. Rev. B 53, R1689 (1996).
- [21] M. S. Reis, V. S. Amaral, P. B. Tavares, A. M. Gomes, A. Y. Takeuchi, A. P. Guimarães, I. S. Oliveira and P. Panissod. *NMR evidence for an inhomogeneous transition between the ferromagnetic and antiferromagnetic ground states in $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ manganites*. Phys. Rev. B (2003).
- [22] A. M. Gomes, F. Garcia, A. P. Guimarães, M. S. Reis and V. S. Amaral. *Field-tuned magnetocaloric effect in metamagnetic manganite system*. App. Phys. Lett. 85, N. 21 4974-4976 (2004).

- [23] A. Maignan, C. Martin, F. Damay and B. Raveau. *Complex competition between ferromagnetism and antiferromagnetism in the CMR manganites $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$* . Z. Phys. B. 104, 21-26 (1997).
- [24] J. E. Greedan, N. P. Raju, A. Maignan, Ch. Simon, J. S. Pedersen, A. M. Niraimathi, E. Gmelin and M. A. Subramanian. *Frustrated perovskite oxides, $Y_2Mn_2O_7$, $Ho_2Mn_2O_7$, and $Yb_2Mn_2O_7$: Bulk magnetism and magnetic microstructure*. Phys. Rev. B. 54, N 10 (1996).
- [25] A. Sundaresan, A. Maignan and B. Raveau. *Effect of A-site cation size mismatch on charge ordering and colossal magnetoresistance properties of perovskite manganites*. Phys. Rev. B 56, N 9 5092 (1997).
- [26] J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, J. García, J. Blasco, C. Ritter, P. A. Algarabel, C. Marquina and A. del Moral. *Spin-Glass Insulator State in $(Tb-La)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ Perovskite*. Phys. Rev. Lett. 76, N 18 3392 (1996).
- [27] Y. Murakami, J. H. Yoo, D. Shindo, T. Atou e M. Kikuchi. *Magnetization distribution in the mixed-phase state of hole-doped manganites*. Nature 423, 965-968 (2003).
- [28] L. Zhang, C. Israel, A. Biswas, R. L. Greene e A. de Lozanne. *Direct Observation of Percolation in a Manganite Thin Film*. Science 298, 805-807 (2002).
- [29] E. Dagotto, T. Hotta and A. Moreo. *Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation*. Phys. Rep. 344, 1-153 (2001).
- [30] M. fath, S. Freisem, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, J. A. Mydosh. *Spatially inhomogeneous Metal-Insulator Transition in Doped Manganites*. Science 285, 1540-1542 (1999).
- [31] E. Dagotto, J. Burgy e A. Moreo. *Nanoscale phase separations in colossal magnetoresistance materials: lessons for the cuprates?*. Solid State communications 126, 9-22 (2003).
- [32] A. M. Gomes, F. Garcia, A. P. Guimarães, M. S. Reis, V. S. Amaral and P. B. Tavares. *Magnetocaloric effect of the $(Pr,Ca)MnO_3$ manganite at low temperatures*. J. Magn. Mater. 290, 694-696 (2005).
- [33] S. Quezel-Ambrunaz. Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallogr. 91, 339 (1968)
- [34] P. Chen, Y. W. Du and G. Ni. *Low-field magnetocaloric effect in $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$* . Erophys. Lett. 52, 589-593 (200).

- [35] C. Ritter, P. G. Radaelli, M. R. Lees, J. Barratt, G. balakrishnan and D. McK. Paul. *A New Monoclinic Perovskite allotype in $Pr_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$* . J. Sol. Stat. Chem. 127, 276-282 (1996).
- [36] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara and Y. Tokura. *Collapse of a Charge-Ordered State under a Magnetic Field in $Pr_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$* . Phys. Rev. Lett. 74, N 25 5108-5111 (1995).
- [37] D. N. Argyriou, D. G. Hinks, J. F. Mitchell, C. D. Potter, A. J. Schultz, D. M. Yyoung, J. D. Jorgensen ad S. D. Bader. *The Room Temperature Crystal Structure of the Perovskite $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$* . J. Sol. Stat. Chem. 124, 381-384 (1996).
- [38] N. Chau. N. D. Tho, N. H. Luong, B. H. Giang and B. T. Cong. *Spin Glass-like state, charge ordering, phase diagram and positive entropy chane in $Nd_{0.5-x}Pr_xSr_{0.5}MnO_3$ perovskites*. J. Magn. Mater. (in press) (2006).
- [39] C. Ritter, R. Mahendiram, M. R. Ibarra, L. Morellon, A. Maignan, B. Raveau and C. N. R. Rao. *Direct evidence of phase segregation and magnetic-fild-induced structural transition in $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ by neutron diffraction*. Phys. Rev. B 61, N 14 R9229-R9232 (2000).
- [40] R. Moezono, S. Ishihara and N. Nagaosa. *Orbital polarization in manganese oxides*. Phys. Rev. B 57, N 22 R13993-R13996 (1998).
- [41] P. Chen and Y.-W. Du. *Large Magnetocalori Effect in $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$* . Chin. J. Phys. 39, N 4 357-362 (2001).
- [42] P. M. Woodward, K. E. Cox, T. Vogt, C. N. R. Rao and A. K. Cheetham. *Effect of compositional fluctuations on the phase transitions in $(Nd_{1/2}Sr_{1/2})MnO_3$* . Chem. Mater. 11, 3528-3538 (1999).
- [43] P. Sande, L. E. Hueso, D. R. Miguéns, J. Rivas, F. Rivadulla and M. A. López-Quintela. *Large magnetocaloric effect in manganites with charge order*. App. Phys. Lett. 79, N 13 (2001).
- [44] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao and S.-W. Cheong. *Low Temperatura Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* . Phys. Rev. Lett. 75, N 18 (1995).
- [45] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner. *Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$* . Phys. Rev. Lett. 78, 4494-4497 (1997).

- [46] H. Wada and Y. Tanabe. *Giant magnetocaloric effect of $MnAs_{1-x}Sb$* Appl. Phys. Lett 79, 3302-3304 (2001).
- [47] E. Bruck. *Developments in magnetocaloric refrigeration*. J. Phys. D: Appl. Phys. 38, R381-R391 (2005).
- [48] P. Dai, J. Zhang, H. A. Mook, S.-H. Liou, P. A. Dowben and E. W. Plummer. *Experimental evidence for the dynamic Jahn-Teller effect in $La_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$* . Phys. Rev. B 54, 3694 (1996).
- [49] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, S-W. Cheong, P. E. Schiffer and A. P. Ramirez. *Simultaneous Structural, Magnetic, and Electronic Transitions in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ with $x = 0.25$ and 0.5* . Phys. Rev. Lett. 75, N 24 (1995).
- [50] M. C. Martin, G. Shirane, Y. Endoh, K. Hirota, Y. Moritomo and Y. Tokura *Magnetism and structural distortion in the $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ metallic ferromagnet*. Phys. Rev. B 53, 14258 (1996).
- [51] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio and B. Batlogg. *Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped $LaMnO_3$* . Phys. Rev. Lett. 75, N 5 914-917 (1995).
- [52] Z. B. Guo, W. Yang, Y. T. Shen and Y. W. Du. *Magnetic entropy change in $La_{0.75}Ca_{0.25-x}Sr_xMnO_3$ perovskites*. Sol. Stat. Commun. 105, N 2 89-92 (1998).
- [53] S. K. Banerjee. *On a generalised approach to first and second order magnetic transitions*. Phys. Lett. 12, N 1 (1964).
- [54] J. Mira, J. Rivas, F. Rivadulla, C. Vázquez-Vázquez and M. A. Lopez-Quintela. *Change from first- to second-order magnetic phase transition in $La_{2/3}(Ca,Sr)_{1/3}MnO_3$ perovskites*. Phys. Rev. B 60, N 5 (1999).
- [55] D. L. Hou, Y. Bai, J. Xu, G. D. Tang and X. F. Nie. *Magnetic entropy change in $La_{0.67-x}Ca_{0.33}MnO_3$* . J. All. Comp. 384, 62-66 (2004).
- [56] S.-B. Tian, M.-H. Phan, S.-C. Yu and N. H. Hur. *Magnetocaloric effect in a $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ single crystal*. Phys. B 327, 221-224 (2003).
- [57] X. Bohigas, J. Tejada, M. L. Marínez-Sarrión, S. Tripp and R. Black. *Magnetic and calorimetric measurements on the magnetocaloric effect in $La_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$* . J. Magn. Mat. 208, 85-92 (2000).

- [58] L. E. Hueso, P. Sande, D. R. Miguéns, J. Rivas, F. Rivadulla and M. A. López-Quintela. *Tuning of the magnetocaloric effect in $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3-\delta}$ nanoparticles synthesized by sol-gel techniques*. J. App. Phys. 91, N 12 9943 (2002).
- [59] K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky and A. O. Pecharsky. *Recent developments in magnetocaloric materials*. REP. PROG. IN PHYS. 68, 1479-1539 (2005).
- [60] B. Dabrowski, X. Xiong, Z. Bukowski, R. Dubzinski, P. W. Klamut, J. E. Siewenie, O. Chamissem, J. Shaffer, C. W. Kimball, J. D. Jorgensen and S. Short. *Structure-properties phase diagram for $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0.1 < x < 0.2$)*. Phys. Rev. B 60, N 10 7006-7017 (1999).
- [61] M. Itoh, K. Nishi, J. Ding Yu, Y. Inaguma. *Annealing and pressure effects on structural and ferromagnetic transitions of $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ single crystals*. Phys. Rev. B 55, N 21 (1997).
- [62] Y. Sun, J. Kamarad, Z. Arnold, Z.-q. Kou and Z.-h Cheng. *Tuning of magnetocaloric effect in a $La_{0.69}Ca_{0.31}MnO_3$ single crystal by pressure*. App. Phys. Lett. 88, 102505/01-03 (2006).

Capítulo 6 – Resultados e Discussões: Sistema La-Fe-Si

Os resultados referentes à síntese do sistema metálico La-Fe-Si são apresentados neste capítulo. Como já discutido anteriormente, propõe-se na literatura que a preparação deste sistema seja através da fusão por forno a arco com um posterior tratamento térmico das amostras em volume para eliminar a indesejada presença de α -Fe. Abaixo será mostrado que utilizando apenas este procedimento não é possível obter amostras monofásicas, devido à presença de um intervalo de imiscibilidade. Também será avaliada a extensão desta região imiscível no diagrama ternário La-Fe-Si. E por fim, apresentam-se os resultados referentes à proposta de um método de síntese que se mostrou o mais adequado para a obtenção dessas amostras em forma monofásica.

6.1 – Descoberta da Imiscibilidade.

Serão apresentadas aqui evidências da imiscibilidade do sistema La-Fe-Si. Estas evidências estão baseadas nas medidas de metalografia óptica, microsonda eletrônica, difração de raios-X com refinamento Rietveld e medidas de magnetização. Aqui se analisou uma única amostra de composição nominal $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ (ou $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$). É importante notar que essa imiscibilidade tem sua origem no diagrama binário La-Fe, que certamente apresenta uma pequena região de imiscibilidade líquida na região rica em Fe [1].

6.1.1 – Metalografia óptica e microsonda eletrônica.

A Figura 6.1 traz uma foto da superfície do botão da amostra $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ (composição nominal) como fundida. Nesta imagem já fica claro que após a fusão em forno a arco há a formação de dois líquidos, que se separam durante o resfriamento da amostra. Um dos líquidos, o de coloração dourada, parece que é mais denso, pois ele está localizado

na região que estava em contato com o cadinho, ou seja, a parte de baixo da amostra (*base*). A região mais escura é a parte de cima da amostra e será chamada de "*topo*".

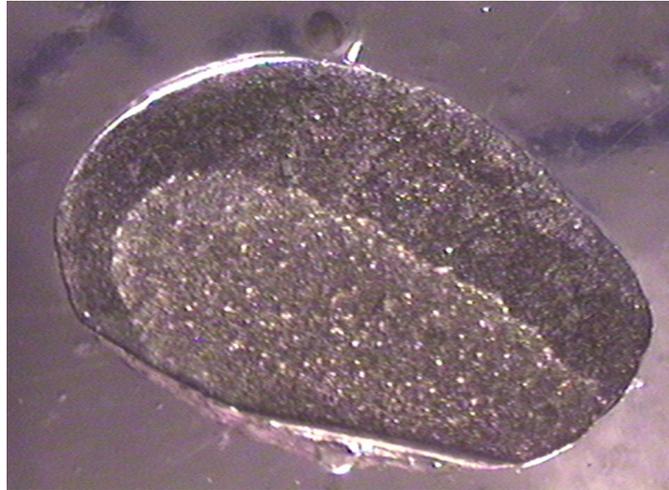


Figura 6.1 – Foto capturada por um microscópio tipo lupa da secção transversal do botão da amostra LaFe_{11,44}Si_{1,56} como fundida.

Na Figura 6.1 é fácil notar uma interface muito bem definida entre os dois líquidos formados durante a solidificação. Imagens feitas com um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) mostram muito bem que as microestruturas dessas regiões são diferentes. A Figura 6.2-a traz uma imagem obtida com o MEV mostrando a morfologia das fases presentes no líquido solidificado no topo e na base da amostra. Note que a morfologia das fases formadas na base é mais "fina", ou seja, o tamanho (extensão) das fases presentes são menores do que as encontradas no topo. A Figura 6.2-b mostra uma imagem com maior aumento de uma região do topo da amostra. Não é difícil ver uma fase cinza escuro presente em maior quantidade (identificada com o número 1) rodeada por três outras regiões (fases): uma com coloração cinza menos escuro do que a primeira delas (2), outra cinza mais claro do que a segunda (3) e finalmente uma outra fase branca identificada como a fase 4. É interessante notar que o número e a composição das fases da região da base são as mesmas encontradas no topo, ou seja, encontram-se as mesmas quatro fases na base, porém com morfologias diferentes.

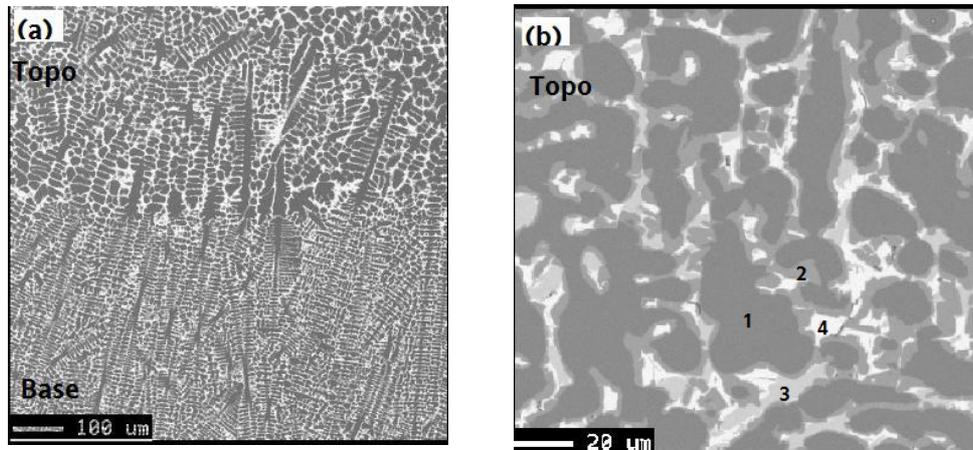


Figura 6.2 – a) Imagem obtida com o MEV, mostrando a microestrutura da amostra na interface entre os dois líquidos solidificados da amostra como fundida b) Imagem com maior aumento da região do topo, mostrando a existência de quatro fases, as quais estão numeradas.

Tabela 6.1 – Porcentagem atômica de cada elemento em cada uma das quatro fases obtidas em três diferentes regiões da amostra.

Topo da amostra					
Fases	Elementos	La (% at)	Fe (% at)	Si (% at)	Composição Identificação
Fase 1	Medida 1	0,26	92,84	6,90	
	Medida 2	0,31	93,17	6,52	
	Medida 3	0,27	93,26	6,47	
	Média	0,28	93,09	6,63	La_{0,04}Fe₁₄Si
Desvio Padrão		0,02	0,02	0,18	α-(Fe,Si)
Fase 2	Medida 1	7,38	79,81	12,81	
	Medida 2	7,51	79,40	13,09	
	Medida 3	7,60	79,10	13,30	
	Média	7,50	79,44	13,07	LaFe_{10,6}Si_{1,74}
Desvio Padrão		0,08	0,08	0,17	La(FeSi)₁₃
Fase 3	Medida 1	32,07	36,86	31,07	
	Medida 2	33,67	33,79	32,53	
	Medida 3	33,60	33,70	32,70	
	Média	33,12	34,78	32,10	LaFe_{1,05}Si_{0,96}
Desvio Padrão		0,70	0,70	0,69	LaFeSi
Fase 4	Medida 1	62,47	2,22	35,31	
	Medida 2	61,57	3,64	34,79	
	Medida 3	61,69	3,73	34,59	
	Média	61,91	3,20	34,90	La_{1,78}Fe_{0,09}Si
Desvio Padrão		0,37	0,37	0,28	La₂Si

A análise realizada pela microsonda permitiu identificar a composição das quatro fases presentes tanto no material solidificado no topo quanto no solidificado na base. A Tabela 6.1 traz os valores, em porcentagem atômica, das concentrações de cada elemento nas fases 1, 2, 3 e 4. Mediu-se três pontos diferentes para cada fase que estão indicados na tabela como "medida 1, 2 e 3". Note que os valores das três medidas para os elementos, em suas respectivas fases, não diferiram mais que 10 %. Isto mostra uma distribuição homogênea das fases no volume da amostra. Com a média dos valores da porcentagem atômica de cada elemento fez-se uma identificação composicional de cada fase. A última coluna da Tabela 6.1 traz a estequiometria de cada fase e um nome de identificação que será utilizado para referenciá-las. A fase 1 apresenta uma composição de aproximadamente um átomo de Si para cada catorze de Fe, ou seja, é uma fase rica em Fe (Fe_{14}Si). Em muitos dos trabalhos reportados até o presente momento [2,3], esta fase sempre é referenciada como sendo ferro puro ($\alpha\text{-Fe}$), mas na verdade esta fase, presente mesmo após longos tempos de tratamento, deve ser descrita como $\alpha\text{-(Fe,Si)}$ como sugerido por X. B. Liu e colaboradores [4]. Aqui será usada a nomenclatura $\alpha\text{-(Fe,Si)}$ para a fase 1. A fase 2 tem composição $\text{LaFe}_{10,6}\text{Si}_{1,74}$, ou melhor, $\text{La(Fe}_{0,81}\text{Si}_{0,13})_{13}$. E se vê que é muito próxima da composição nominal, se conclui, portanto, que a fase 2 é a de interesse e ela será referenciada no decorrer do texto como La(Fe,Si)_{13} . A terceira fase identificada apresenta praticamente a mesma porcentagem atômica dos três elementos, de forma que esta fase será identificada como LaFeSi . Ela também é identificada por X. B. Liu e colaboradores [4] em amostras como fundidas. A última fase descrita (fase 4) aqui é a mais rica em La, e na verdade há aproximadamente dois átomos de La para um de Si. Chamar-se-á esta fase de La_2Si . É interessante notar que até o presente momento não há registros na literatura da presença desta fase nos compostos La-Fe-Si. Este fato pode ser entendido analisando uma imagem obtida pelo MEV da amostra tratada por vinte e oito dias a 1050 °C (Figura 6.3). Na imagem da Figura 6.3-a se vê a permanência da interface entre os dois líquidos mesmo após o longo tempo de tratamento, sendo que continua havendo uma diferença na forma das fases presentes no topo e na base da amostra. A Figura 6.3-b traz uma imagem com maior aumento de uma região do topo, e lá nota-se claramente a presença apenas das fases $\alpha\text{-(Fe,Si)}$ (1), La(Fe,Si)_{13} (2) e LaFeSi (3), ou seja, a fase La_2Si foi eliminada com o tratamento. Na verdade se observou que sete dias são suficientes para se eliminar esta fase.

A observação mais interessante na Figura 6.3 é o grande crescimento da fase de interesse $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$. Ressalte-se que na amostra como fundida a predominância é da fase α -(Fe,Si). Apesar de sua drástica diminuição ela ainda continua presente mesmo após 28 dias de tratamento, como pode ser visto na Figura 6.3. Já a fase LaFeSi é quase toda eliminada com o tratamento. Seria interessante agora quantificar as fases antes e após o tratamento para acompanhar suas evoluções.

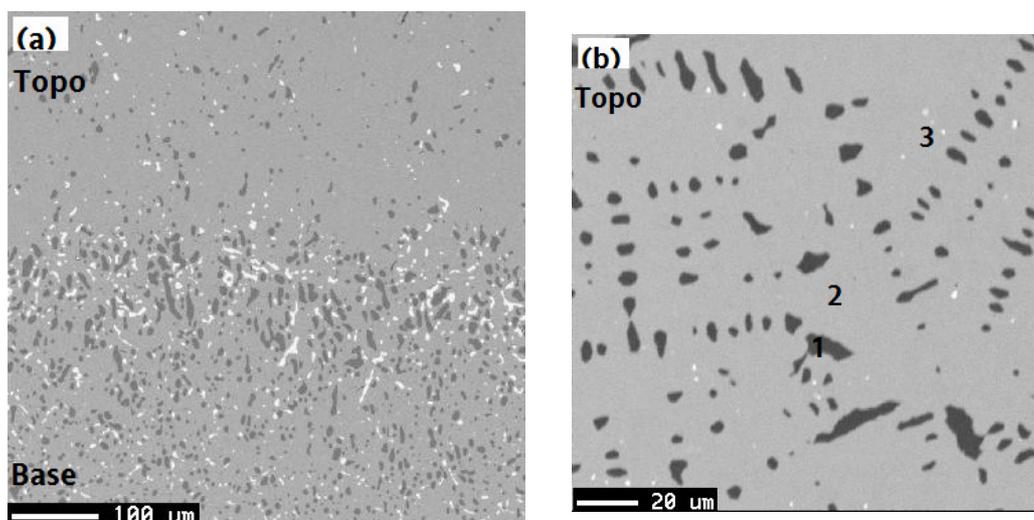


Figura 6.3 – a) Imagem feita pelo MEV da amostra $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ tratada 28 dias, mostrando a interface entre os líquidos. b) Imagem de uma região do topo ampliada mostrando a presença das fases 1, 2 e 3.

6.1.2 – Difração de raios-X com análises Rietveld

A técnica de difração de raios-X juntamente com a análise do tipo Rietveld serão utilizados na quantificação das fases identificadas pela microsonda. A Figura 6.4 traz o padrão de difração da amostra como fundida $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ (composição nominal) com seu respectivo ajuste do tipo Rietveld. O fator de qualidade do ajuste, R_{wp} , é 14 %, o que é muito bom quando se está utilizando o programa DBWS, como já discutido na seção 5.1.3. Os picos acompanhados com uma flecha são da fase α -(Fe,Si) (1), enquanto aqueles acompanhados por um asterisco pertencem à fase 3 (LaFeSi). Pode-se ver que a fase rica

em Fe (fase 1) é predominante, tendo em vista a intensidade de seus picos, o que está em ótimo acordo com a Figura 6.2-b, que já mostrava uma grande quantidade desta fase quando comparada com as outras três fases.

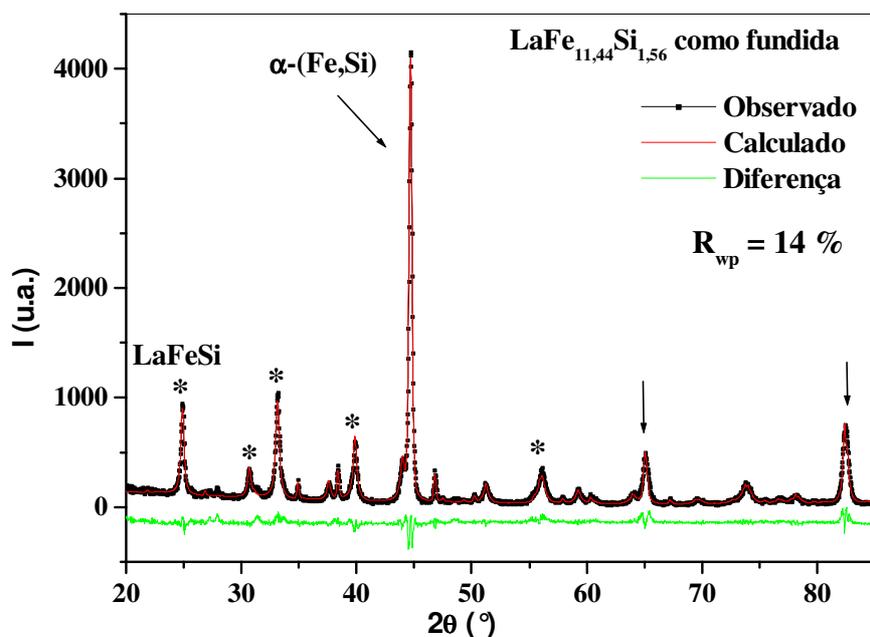


Figura 6.4 – Difratograma de raios-X com refinamento Rietveld da amostra como fundida de composição nominal LaFe_{11,44}Si_{1,56}. As flechas indicam picos da fase α -(Fe,Si), enquanto os asteriscos indicam os picos da fase LaFeSi.

Tabela 6.2 – Estrutura, valores dos parâmetros de rede, densidade e quantidade das fases presentes na amostra como fundida LaFe_{11,44}Si_{1,56}. Dados extraídos do refinamento Rietveld.

Fases	Estrutura	Parâmetros de Rede			Densidade (g/cm ³)	Quantidade (% massa)
		a (Å)	b (Å)	b (Å)		
1) α -(Fe,Si)	Cúbica	2,862(3)	2,862(3)	2,862(3)	7,9	60,6(6)
2) La(FeSi) ₁₃	Cúbica	11,463(5)	11,463(5)	11,463(5)	7,3	7(3)
3) LaFeSi	Hexagonal	4,108(2)	4,108(2)	7,162(4)	6,2	33,2(8)
4) La ₂ Si	Não foi possível refiná-la: presente em muito pequena quantidade (< 2 %)					

Do refinamento Rietveld foi possível constatar que de fato a fase α -(Fe,Si) é a predominante com aproximadamente 60 %, enquanto que a LaFeSi está presente em 33,3 % do volume do material. Lamentavelmente, apenas 7 % da fase de interesse $[\text{La}(\text{FeSi})_{13}]$ é formada na fusão. A fase 4 (La_2Si), por estar presente em pequena quantidade ($< 2 \%$), não foi possível refiná-la. Estes dados podem ser encontrados na Tabela 6.2. Lá também encontram-se a estrutura de cada fase, os parâmetros de rede e a densidade.

Para verificar as diferenças composicionais entre o topo e a base, fez-se o difratograma e o refinamento de cada região em questão separadamente. A Figura 6.5 traz os difratogramas com os refinamentos Rietvelds do topo e da base da amostra $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ tratada 28 dias. A flecha que aparece nos dois difratogramas está identificando o pico da fase α -(Fe,Si), os quais são bem menores do que aqueles apresentados na Figura 6.4. Na Figura 6.5-b notam-se picos (acompanhados de asterisco), pertencentes à fase LaFeSi, que não estão presentes no difratograma referente à região do topo da amostra. Apesar da imagem apresentada na Figura 6.3-a mostrar sua presença na região do topo e da base, a quantidade presente no topo é pequena o suficiente a ponto de não ser sensível para a técnica de raios-X.

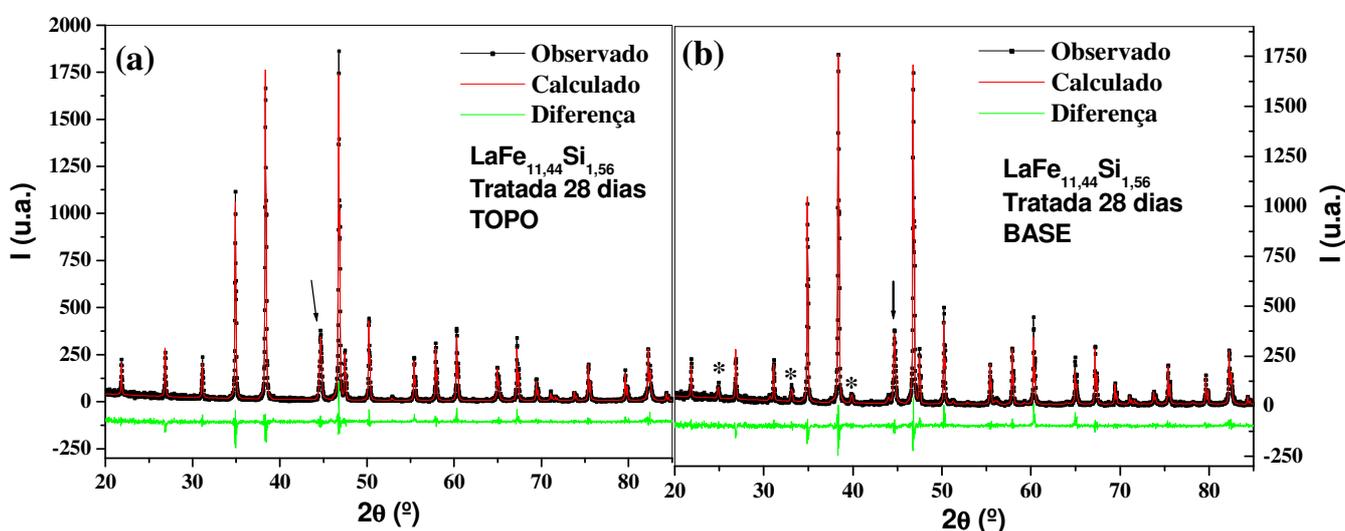


Figura 6.5 – a) Difratograma de raios-X com o refinamento Rietveld do topo da amostra $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ tratada 28 dias. b) Difratograma e refinamento da base da amostra, os asteriscos são os picos da fase LaFeSi, enquanto que a flecha é da α -(Fe,Si).

A informação mais relevante tirada das análises Rietveld dos difratogramas apresentados na Figura 6.5 é que, apesar do topo e da base conterem as mesmas fases, há, com certeza, uma maior quantidade da fase LaFeSi na base do que no topo (Tabela 6.3).

Tabela 6.3 – Valores das quantidades das fases presentes no topo e na base da amostra LaFe_{11,44}Si_{1,56} tratada 28 dias.

Fases	α -(Fe,Si) (% massa)	La(FeSi) ₁₃ (% massa)	LaFeSi (% massa)
Topo	11,2(8)	88,7(4)	0
Base	11,3(8)	85,8(4)	3(2)

6.1.3 – Magnetização.

Medidas da magnetização em função da temperatura para campos de 0,02 T e também de M vs H para T = 4 K foram medidas para as regiões do topo e da base da amostra LaFe_{11,44}Si_{1,56} tratada 28 dias a temperatura de 1050 °C. A idéia é avaliar se há grandes diferenças entre a temperatura de transição magnética (T_C) e magnetização de saturação da fase de interesse [La(Fe,Si)₁₃] formada na base e no topo. As Figura 6.6 traz as curvas de MxT e MxH. Vê-se que o T_C é 207 K para as duas regiões. O que deixa claro que a fase de interesse formada na base é a mesma formada no topo, como já tinha sido constatado pelas medidas de microsonda. Note que o momento magnético acima da transição não apresenta um valor próximo do zero, o que seria esperado se o material fosse monofásico e estivesse no estado paramagnético. Isto é devido à presença da fase α -(Fe,Si) cuja temperatura de ordenamento é aproximadamente 770 K, ou seja, apesar da fase La(Fe,Si)₁₃ se encontrar em um estado paramagnético, ainda há a contribuição da fase α -(Fe,Si) que está no estado ferromagnético, tendo, portanto, uma magnetização diferente de zero. É interessante notar que curvas de MxT podem ser úteis na avaliação da presença da fase indesejada α -(Fe,Si). Com relação às curvas da magnetização em função do campo magnético aplicado, é possível ver que a magnetização de saturação é 179 emu/g e 175 emu/g para a região da base e do topo, respectivamente. Os valores são praticamente os

mesmos, diferindo em apenas 2 %. Observe que, pelo fato da medida estar sendo realizada a 4 K, se está medindo a contribuição da fase de interesse e também da fase α -(Fe,Si).

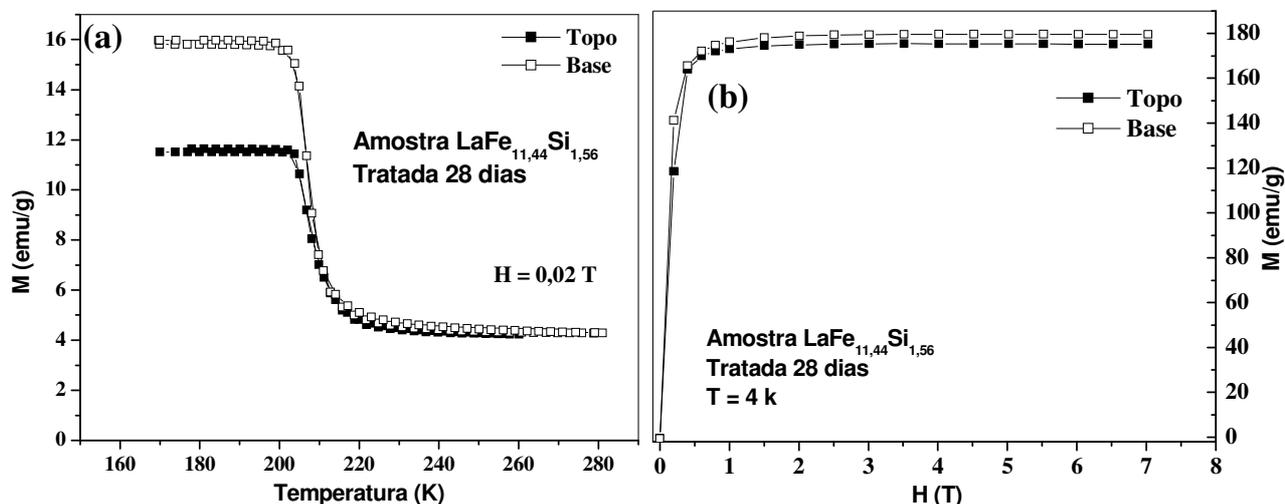


Figura 6.6 – a) Magnetização vs temperatura em campo de 0,02 T e b) curvas de $M \times H$ em $T = 4$ K da região do topo e da base da amostra $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ tratada 28 dias.

6.2 – Avaliação da Extensão do Intervalo de Imiscibilidade.

Nas seções anteriores mostrou-se a imiscibilidade entre dois líquidos formados durante a fusão da amostra $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$. O mais impressionante é a presença das fases indesejadas mesmo após 28 dias de tratamento. Aqui se pretende avaliar a extensão, no diagrama de fases ternário La-Fe-Si, da imiscibilidade deste composto. Para fazer esta avaliação se produziu quatro conjuntos de amostras com composições que "caminham" sobre linhas em diferentes direções do diagrama de fases (Figura 4.3 da seção 4.1). O primeiro conjunto de amostras produzido é aquele em que a razão La/Si é mantida constante e igual à unidade (Tabela 4.4 da seção 4.1). Em outro conjunto manteve-se a quantidade de Si constante e igual a 1 átomo ($\text{La}_x\text{Fe}_{13-x}\text{Si}$). Também se produziu um conjunto com La igual à unidade [$\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_x)_{13}$]. Estas últimas, inclusive, já foram muito estudadas na literatura [5, 6,7], principalmente, por Fujita e colaboradores [8,9] os únicos que clamam obtê-las em forma monofásica. O último conjunto é com um número fixo de átomos de Fe, doze. Todas as linhas composicionais referentes aos quatro conjuntos de amostras podem ser encontradas na Figura 4.3 do capítulo 4.

6.2.1 – Metalografia óptica e Microsonda eletrônica.

As imagens obtidas com as técnicas de metalografia e de microsonda eletrônica de varredura tiveram a finalidade de verificar a presença da separação dos líquidos, o que caracterizaria a imiscibilidade. Todas as amostras foram analisadas com uma das técnicas citadas anteriormente.

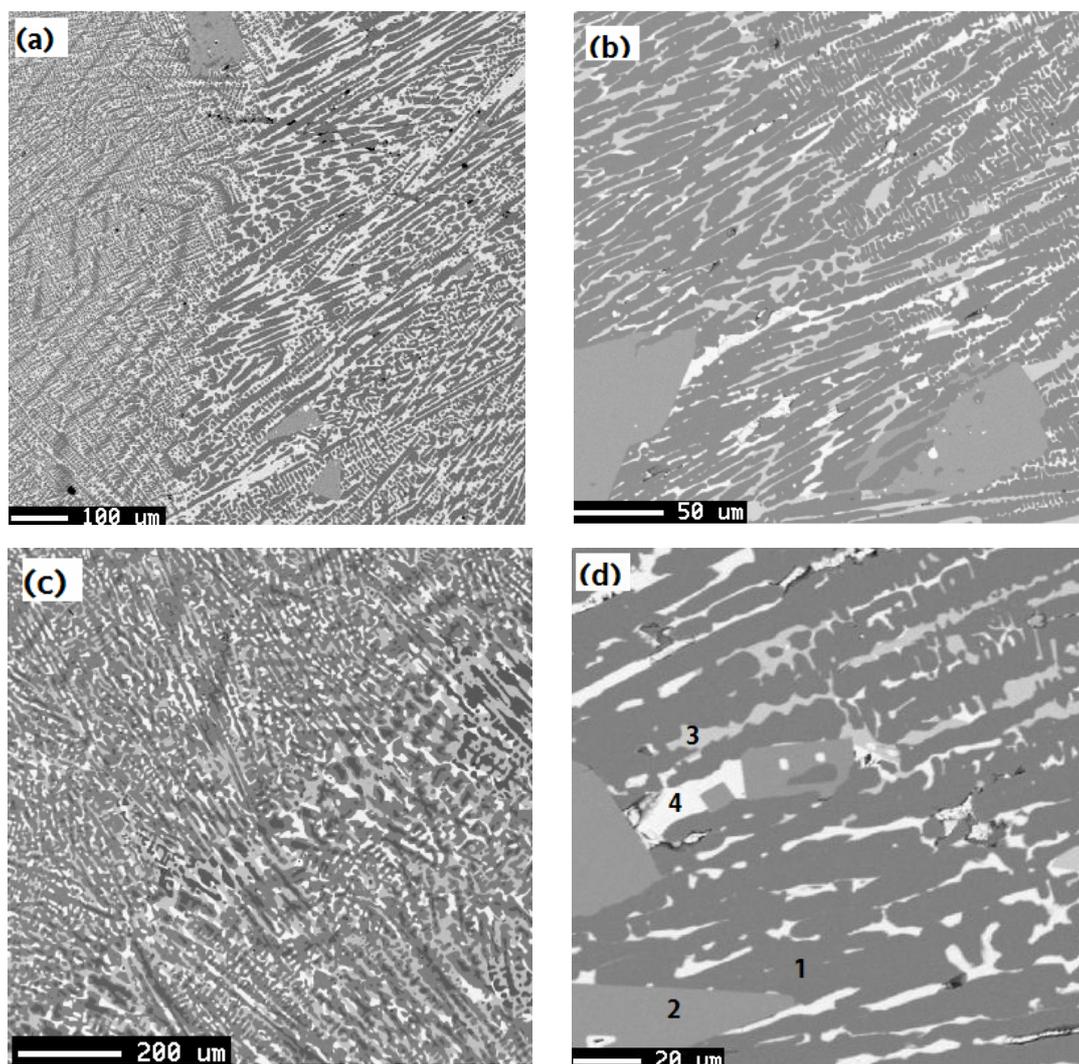


Figura 6.7 – Imagens obtidas com o MEV das amostras a) $\text{LaFe}_{12}\text{Si}$ b) $\text{La}_{1,5}\text{Fe}_{11}\text{Si}_{1,5}$, c) $\text{La}_2\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ e d) $\text{La}_{1,5}\text{Fe}_{11}\text{Si}_{1,5}$ com maior resolução mostrando a presença das três fases já mencionadas acima.

A Figura 6.7 traz as imagens obtidas com o MEV de algumas amostras do conjunto com razão La/Si = 1 tratadas por 7 dias. Percebe-se nitidamente nas imagens a, b e c, que correspondem às amostras $\text{LaFe}_{12}\text{Si}$, $\text{La}_{1,5}\text{Fe}_{11}\text{Si}_{1,5}$ e $\text{La}_2\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$, respectivamente, a presença de uma interface separando duas regiões com diferentes morfologias das fases, o que indica a separação de dois diferentes líquidos, que na figura, evidentemente, encontram-se solidificados, pois as imagens são realizadas em temperatura ambiente. Note que as diferentes fases existentes em uma das regiões (base/topo) estão presentes na outra (topo/base). A Figura 6.7-d mostra uma imagem mais ampliada da superfície da amostra $\text{La}_{1,5}\text{Fe}_{11}\text{Si}_{1,5}$. Lá se pode ver claramente a presença de quatro fases que estão identificadas e, inclusive, são as mesmas encontradas na amostra $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ (Figura 6.2). Estas mesmas fases são encontradas nas amostras dos quatro conjuntos estudados. As composições das fases também são as mesmas já identificadas na amostra $\text{LaFe}_{11,44}\text{Si}_{1,56}$ (Tabela 6.1). Por este motivo os dados das composições e as outras imagens, capturadas com o MEV e com o microscópio óptico, não serão mostrados aqui. Desse conjunto de dados, em que foram analisadas, principalmente, quais composições apresentavam a separação dos líquidos, foi possível mapear o intervalo de existência da imiscibilidade do sistema La-Fe-Si na região rica em Fe do diagrama de fases. O gráfico da Figura 6.8 mostra as amostras que apresentaram a separação dos líquidos, aquelas acompanhadas com um círculo hachurado. Observe que todas as amostras pertencentes à linha $\text{La} = 1$ [$\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$], que são aquelas largamente estudadas na literatura [8], apresentam a imiscibilidade.

Um detalhe muito interessante verificado em todas as amostras do sistema La-Fe-Si está relacionado à composição da fase de interesse [$\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$] medida com a microsonda. A Tabela 6.4 traz os valores da concentração dos átomos de La, Fe e Si na fase $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ de seis amostras. Quando se normalizam as concentrações de La, Fe e Si pelo valor da concentração de La, de forma a se obter La igual a 1 na fórmula, e soma-se o valor encontrado para o Fe e para o Si, esperava-se que o valor fosse 13. Porém, a quinta e sexta colunas da Tabela 6.4 mostram os valores encontrados para as concentrações de Fe e Si normalizados, e nenhuma das seis amostras apresentam um valor igual a 13. Na verdade, quase todas apresentam valores menores que 12,5. Este fato leva à conclusão de que a estrutura cúbica, 1:13, é estabilizada por meio de vacâncias na rede, numa razão de aproximadamente uma para cada 26 sítios equivalentes de Si e Fe.

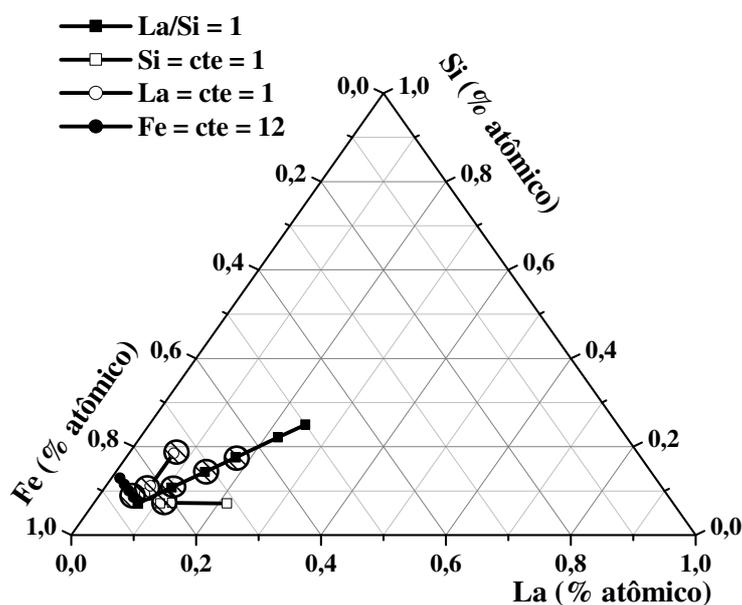


Figura 6.8 – Diagrama de fases mostrando a possível extensão do intervalo de imiscibilidade do sistema La-Fe-Si.

Tabela 6.4 – Valores da porcentagem atômica de La, Fe e Si presentes na fase $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ em seis amostras diferentes.

Amostra	La (% at) $\pm 0,1$	Fe (% at) $\pm 0,3$	Si (% at) $\pm 0,2$	$\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_x$	x (átomos Fe+Si)
1	7,70	80,9	11,4	$\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{12,1}$	12,1
2	7,45	83,7	8,6	$\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{12,4}$	12,4
3	7,50	84,0	8,0	$\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{12,3}$	12,3
4	7,50	83,2	9,1	$\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{12,3}$	12,3
5	7,45	83,8	8,8	$\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{12,4}$	12,4
6	7,35	79,8	13,5	$\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{12,6}$	12,6

6.2.2 - Magnetização

As medidas de magnetização das amostras dos quatro conjuntos (Tabela 4.4) não permitiram tirar grandes conclusões. A Figura 6.9 traz as curvas da magnetização em

função da temperatura das amostras do conjunto com razão La/Si igual à unidade. Percebe-se nitidamente que todas as amostras apresentam uma variação da magnetização em torno de 175 K, que é atribuída à transição magnética da fase de interesse $[\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}]$. Esta observação está de acordo com as medidas de microsonda, que mostram que em todas as amostras fundidas há a presença da fase de interesse. Note que para algumas curvas a amplitude da transição é maior, o que indica a formação de maior quantidade da fase em questão. Todas as curvas apresentam uma magnetização diferente de zero acima da transição, na região paramagnética, devido à presença da fase indesejada α -(Fe,Si).

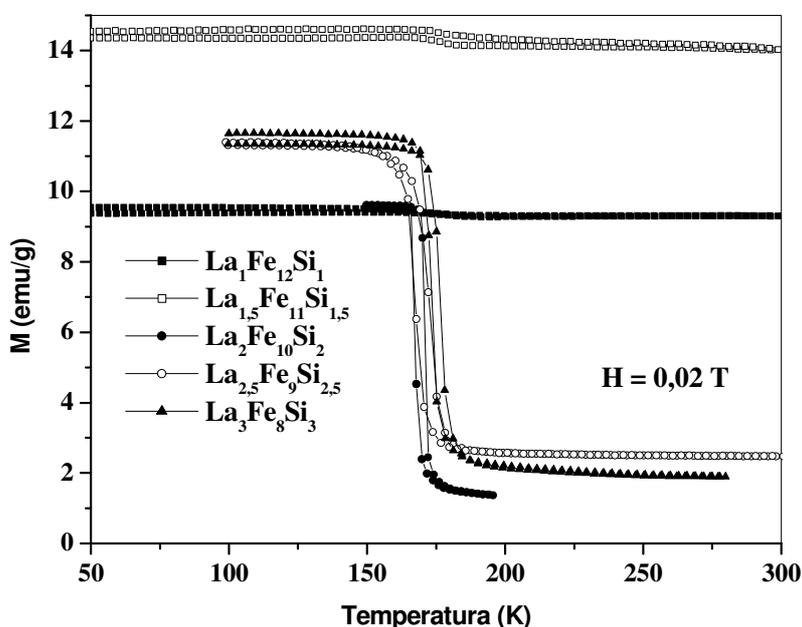


Figura 6.9 – Curvas da magnetização versus a temperatura para $H = 0,02$ T das amostras do conjunto com razão $\text{La/Si} = 1$.

6.3 – Proposta de um Método para a Preparação do Material.

Tendo em vista os resultados apresentados nas seções anteriores, é razoável concluir que devido ao intervalo de imiscibilidade existente no sistema ternário, La-Fe-Si, não é possível obter uma amostra monofásica simplesmente fundindo a amostra e a tratando em volume, como sugerido na literatura [8,9]. A consequência deste procedimento é a estabilização parcial das fases de cada um dos líquidos separadamente. Sendo assim,

propõe-se uma nova metodologia na preparação destas amostras que consiste na fusão em forno a arco com uma posterior moagem global da amostra em pó bem fino a fim de misturar a região do topo e da base. Depois de misturar este pó de forma homogênea, se faz a prensagem e o tratamento térmico em atmosfera inerte por longo tempo (10 dias) para se obter a homogeneização total da amostra. Um detalhe importantíssimo neste procedimento é a utilização de composições obtidas das medidas de microsonda (Tabela 6.4). Observe que os valores das composições apresentados na Tabela 6.4 sugerem que sempre se deve colocar uma quantidade menor de átomos de Fe/Si, em outras palavras, deve-se usar sempre um excesso de La, quando comparada à composição nominal da liga (1:13). As composições das amostras preparadas seguindo esta nova proposta são mostradas na Tabela 6.5. Note que a segunda linha traz a soma dos valores do Fe e Si, e pode-se ver que três das quatro amostras preparadas têm quantidades de Fe + Si menores que 13.

Tabela 6.5 – Composições das amostras preparadas com excesso de La.

Composição	LaFe _{6,77} Si _{0,70}	LaFe _{10,4} Si _{1,4}	LaFe _{11,24} Si _{1,17}	LaFe _{11,44} Si _{1,56}
Composição com Fe + Si	La(FeSi) _{7,47}	La(FeSi) _{11,8}	La(FeSi) _{12,41}	La(FeSi) ₁₃

6.3.1 – Microsonda Eletrônica.

As análises realizadas com a microsonda tiveram a finalidade de avaliar as fases formadas nas quatro amostras que foram preparadas via moagem global com posterior tratamento térmico a 1050 °C. As Figura 6.10-a e b mostram imagens obtidas com o MEV da superfície polida da amostra La(FeSi)_{11,8}. É possível ver claramente nestas figuras uma fase de cor cinza (fase 2) predominante. Esta é a fase de interesse, La(FeSi)₁₃, que se forma com duas outras fases identificadas como 1 e 5. A fase 1 é aquela rica em Fe identificada anteriormente. Porém, aparece uma outra fase até agora não verificada nas amostras estudadas até aqui, identificada como 5, que é um óxido ou hidróxido de La formado pelo ataque do O₂ ou do H₂O do ar durante a manipulação do pó. O círculo na Figura 6.10-b mostra um poro formado pela extração de um pequeno bloco do material durante o processo de lixamento da amostra. As Figura 6.10-c e d são imagens da amostra com menor quantidade de Fe e Si [La(FeSi)_{7,47}]. Nestas figuras se vê novamente a presença dos poros

(regiões negras) e também a presença de duas fases identificadas como 2 e 3. A fase 2 é majoritária e é a $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$, enquanto a 3 corresponde aquela já identificada em outras amostras, a LaFeSi . O mais impressionante na Figura 6.10-d é a ausência da indesejada fase $\alpha\text{-(Fe,Si)}$, que sempre é relatada como presente, exceto nos trabalhos de Fujita e colaboradores [8,9].

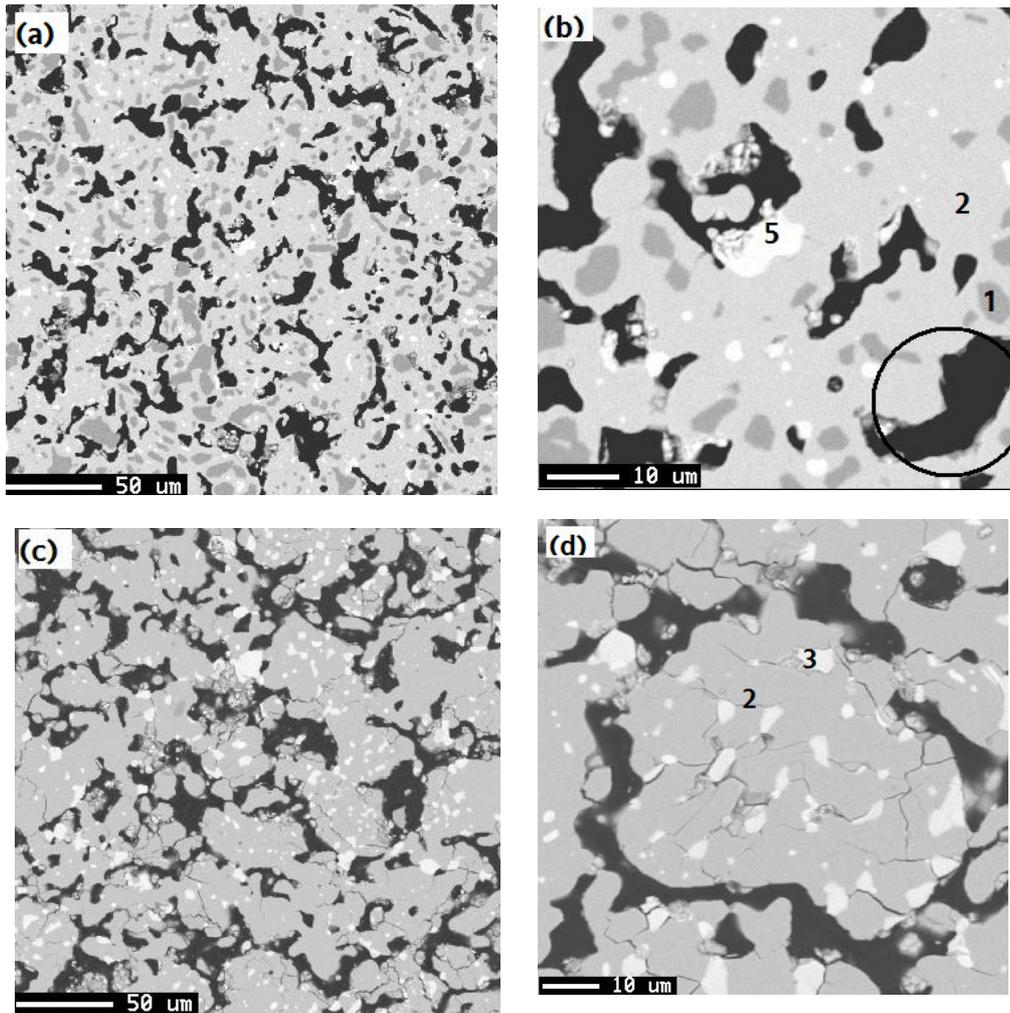


Figura 6.10 – a) Imagem obtida com MEV da superfície da amostra $\text{La}(\text{FeSi})_{11,8}$ e b) imagem da mesma amostra com maior aumento mostrando a presença de 3 fases. c) Imagem da amostra $\text{La}(\text{FeSi})_{7,47}$ e d) imagem com maior aumento da mesma amostra mostrando duas fases presentes.

As amostras $\text{La}(\text{FeSi})_{12,41}$ e $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$ apresentam o mesmo número de fases com as mesmas composições das encontradas na amostra $\text{La}(\text{FeSi})_{11,8}$ (Figura 6.10-a e b). A

composição da fase de interesse formada nas quatro amostras estudadas foram medidas por microsonda e são mostradas na Tabela 6.6. Vê-se claramente que a composição é praticamente a mesma em todas as amostras, e novamente todas são estabilizadas por vacâncias no sítio do Fe e/ou Si, pois não apresentam os 13 átomos esperados para a soma Fe + Si.

Tabela 6.6 – Composição medida com a microsonda da fase de interesse $[\text{La}(\text{FeSi})_{13}]$ formada na preparação das amostras.

Amostra	La (% atômico)	Fe (% atômico)	Si (% atômico)	Composição
$\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{7,47}$	7,45	81,09	11,4	$\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{12,41}$
$\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{11,8}$	7,49	79,20	13,3	$\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{12,34}$
$\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{12,41}$	7,45	81,79	10,7	$\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{12,40}$
$\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$	7,38	79,10	12,8	$\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{12,54}$

6.3.2 – Difração de Raios-X.

A difração de raios-X, juntamente com a análise do tipo Rietveld, foram utilizados para quantificar as concentrações de cada fase nas amostras estudadas. Pretende-se, principalmente, avaliar a evolução da fase α -(Fe,Si) em função da quantidade de Fe e Si, ou equivalentemente, em função do excesso de La. A Figura 6.11-a traz o padrão de difração de raios-X da amostra $\text{La}(\text{FeSi})_{11,8}$, com seu respectivo refinamento Rietveld. Foram simuladas três fases no refinamento, sendo que uma delas é a fase de interesse, a outra é α -(Fe,Si) e a terceira é $\text{La}(\text{OH})_3$. Esta última é encontrada nas quatro amostras, inclusive na $\text{La}(\text{FeSi})_{7,47}$, como pode ser visto na Figura 6.11-b. As análises da microsonda indicam que esta amostra não apresentava a fase α -(Fe,Si), o que é confirmado pelas análises de raios-X cujo difratograma não possui o pico em $44,8^\circ$, caracterizando a presença de α -(Fe,Si). Por outro lado, forma-se a fase LaFeSi que não é observada nas outras três

amostras. A Tabela 6.7 traz as quantidades das fases extraídas pelo refinamento Rietveld das quatro amostras estudadas.

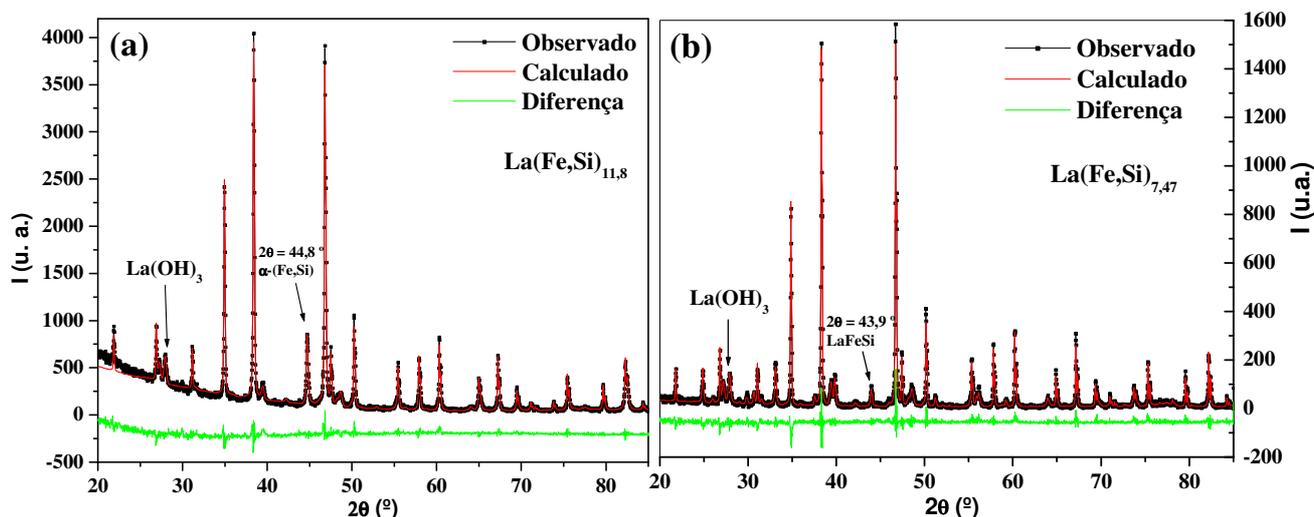


Figura 6.11 – a) Difractograma de raios-X com ajuste Rietveld da amostra $\text{La(Fe,Si)}_{11,8}$. b) Difractograma e ajuste da amostra $\text{La(Fe,Si)}_{7,47}$.

Tabela 6.7 – Porcentagem em massa das fases $\alpha\text{-(Fe,Si)}$, La(Fe,Si)_{13} , LaFeSi , La(OH)_3 e La_2O_3 presentes nas amostras estudadas.

Amostras	$\alpha\text{-(Fe,Si)}$ (% massa)	La(Fe,Si)_{13} (% massa)	LaFeSi (% massa)	La(OH)_3 (% massa)	La_2O_3 (% mass)
$\text{La(FeSi)}_{7,47}$	0	80,7(5)	8(2)	9(2)	1(10)
$\text{La(FeSi)}_{11,8}$	9(1)	83,8(5)	0	7(3)	-
$\text{La(FeSi)}_{12,41}$	11(1)	81,2(5)	0	8(2)	-
La(FeSi)_{13}	13(1)	85,3(6)	0	2(3)	-

O fato mais interessante nos resultados apresentados na Tabela 6.7 é a evolução da fase $\alpha\text{-(Fe,Si)}$ com o aumento da quantidade Fe + Si. A Figura 6.12 mostra que à medida que se diminui a quantidade La + Si, a presença da fase $\alpha\text{-(Fe,Si)}$ também diminui na microestrutura da amostra, chegando ao valor zero para a amostra $\text{La(FeSi)}_{7,47}$. Vale lembrar que todas as quatro amostras apresentam a fase La(OH)_3 . Esta fase é formada

devido à exposição do material ao ar durante a manipulação da amostra no processo de pulverização. O método de preparação sugerido aqui terá que levar em conta este efeito, e deverá propor a manipulação das amostras em atmosfera inerte para evitar a oxidação. Note que o efeito de oxidação é um fator muito crítico, pois o oxigênio reage preferencialmente com o La, causando, assim, um grande desproporcionamento na estequiometria da liga, já que se tem um átomo de La para 13 de Fe + Si.

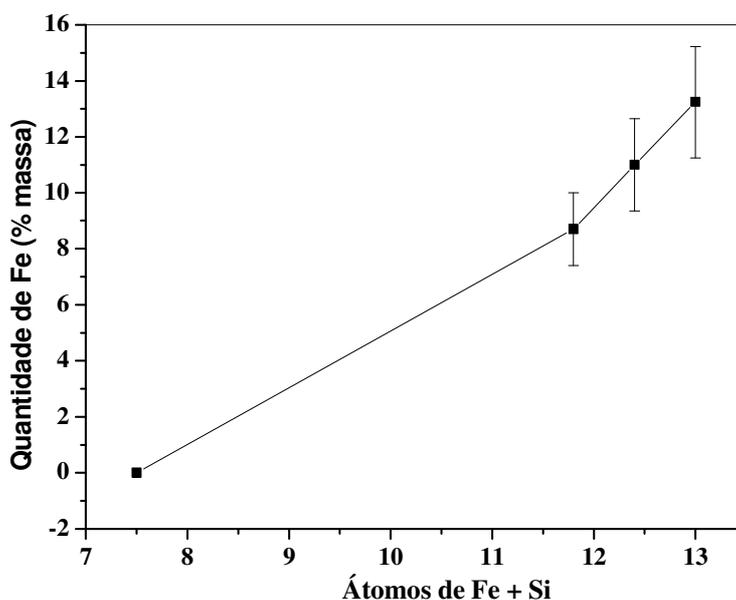


Figura 6.12 – Evolução da fase α -(Fe,Si) em função da quantidade: Fe+ Si.

6.3.2 – Medidas de Magnetização

As amostras estudadas nesta seção também foram caracterizadas por medidas de magnetização em função da temperatura em baixos campos (0,02 T), e também a magnetização em função do campo magnético aplicado em baixa temperatura ($T = 4$ K). Para uma das amostras avaliou-se o EMC, e para isso foram medidas as curvas de M vs H em temperaturas constantes (isotermas) ao redor de T_C .

Os primeiros resultados apresentados são das curvas de M vs T das quatro amostras (Figura 6.13-a). A informação mais relevante é que a curva da amostra $\text{La}(\text{Fe,Si})_{7,47}$ apresenta o valor da magnetização igual a zero acima da transição (região paramagnética),

o que já era de se esperar tendo em vista que tanto o difratograma de raios-X quanto a microsonda não acusaram a presença da fase α -(Fe,Si). Observe também uma histerese térmica de aproximadamente 3 K na referida curva, o que sugere uma transição de primeira ordem. As curvas referentes às outras amostras, por conterem em suas microestruturas a fase rica em Fe, apresentam uma magnetização diferente de zero acima da transição. O valor da temperatura de transição magnética é diferente para as quatro amostras. Isto é devido às diferentes razões entre as quantidades de Fe e Si, pois como já discutido no capítulo 3, a temperatura de transição é sintonizada pela razão Fe/Si, de forma que quanto maior a quantidade de Fe, em relação ao Si, menor será o T_C . Uma simples análise da composição das amostras na Tabela 6.6 mostra que a menor razão Fe/Si é da amostra $\text{La}(\text{Fe,Si})_{11,8}$, que é 5,96 átomos de Fe/átomos de Si, e de fato esta amostra apresenta o maior T_C . As outras amostras apresentam razões de 6,18, 7,11 e 7,61 átomos de Fe/átomos de Si para $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$, $\text{La}(\text{Fe,Si})_{7,47}$ e $\text{La}(\text{Fe,Si})_{12,41}$, respectivamente. Um fato curioso é o claro aumento da histerese com diminuição de T_C .

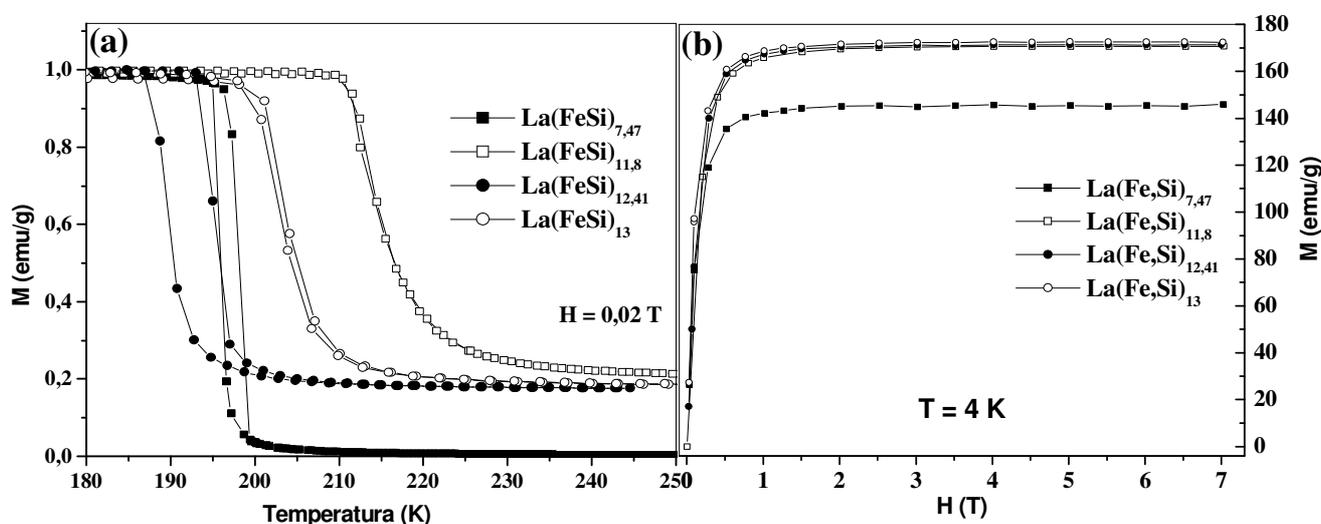


Figura 6.13 – a) Curvas de M vs T em campo de 0,02 T. b) Curvas de $M \times H$ na temperatura de 4 K das quatro amostras estudadas.

As curvas da magnetização em função do campo magnético aplicado na temperatura de 4 K são mostradas na Figura 6.13-b. Todas as amostras apresentam comportamentos similares, ou seja, um rápido aumento até aproximadamente 1 T, com uma posterior

tendência à saturação acima deste valor. Pode-se ver que três amostras apresentam um valor de magnetização de saturação de 172 emu/g, enquanto uma delas, a amostra $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{7,47}$, apresenta um valor menor (145 emu/g). Este fato se deve à ausência da contribuição na magnetização da fase magnética rica em Fe, que não é observada na amostra $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{7,47}$. Este valor corresponde à $1,8 \mu_B/\text{Fe}$. Quando se leva em conta que há aproximadamente 81 % da fase de interesse, pode-se considerar que o momento de saturação é de $2,22 \mu_B/\text{Fe}$, o que está em bom acordo com o valor encontrado por F. Wang e colaboradores [10], $2,16 \mu_B/\text{Fe}$.

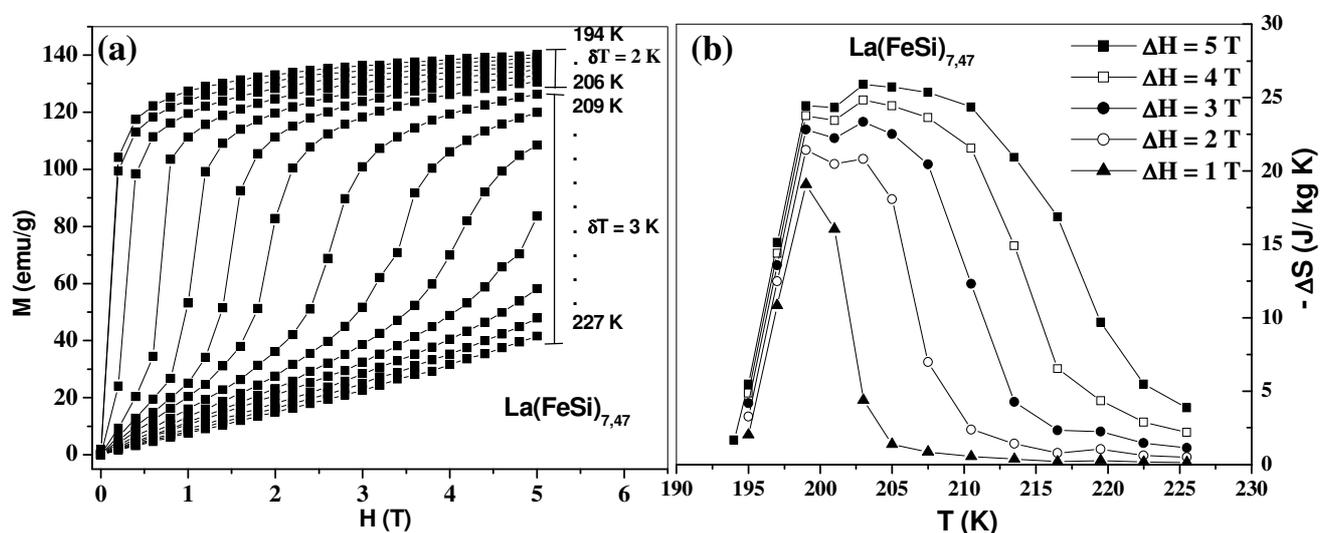


Figura 6.14 – a) Curvas da magnetização em função do campo magnético aplicado para temperaturas constantes ao redor de T_C . b) Variação da entropia em função da temperatura para variações de campo magnético de 1, 2, 3, 4 e 5 T da amostra $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{7,47}$.

A fim de calcular o EMC da amostra com ausência da fase rica em Fe foram medidas as curvas da magnetização em função do campo magnético aplicado em temperaturas ao redor da transição magnética da amostra $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{7,47}$ (Figura 6.14-a). Note que em temperaturas após a transição (198 K) as curvas passam a apresentar transições metamagnéticas induzidas pelo campo. Estas transições são responsáveis pelo alargamento da curva do EMC (Figura 6.14-b) acima de T_C [4]. O valor do pico do EMC para variações de campo de 2 e 5 T é de $-21,3$ e -26 J/kg.K, respectivamente. O valor está em ótimo acordo com trabalhos anteriores [6]. Note que para variações de campo de 2 T o EMC

ainda é gigante, o que permite utilizar ímãs permanentes em um refrigerador magnético construído com este material. A capacidade de refrigeração para $\Delta H = 5$ T é de 563 J/kg, que é um valor bem maior do que aqueles apresentados pelas manganitas (Tabela 5.4 do capítulo 5). Além disso, ele apresenta uma pequena histerese térmica (3 K), fato desejado no ciclo de refrigeração. Todas essas virtudes apresentadas acima tornam o sistema $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ um sério candidato a ser utilizado como material refrigerante em um refrigerador magnético.

Os altos valores tanto do EMC quanto da capacidade de refrigeração são devidos a uma transição magnética acompanhada por uma variação grande do volume da célula unitária [6], o que torna esta transição de primeira ordem. A Figura 6.15 traz o gráfico de H/M em função de M^2 que tem a função de avaliar a natureza da transição magnética. Como já discutido anteriormente (seção 5.2.2), segundo Banerjee [11], se algumas das curvas apresentarem uma inclinação negativa, a transição é de primeira ordem. Percebe-se claramente aqui a validade do princípio.

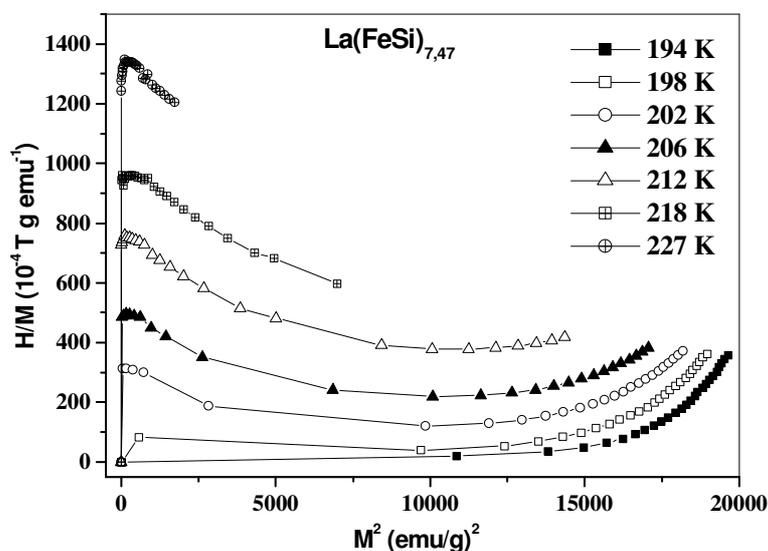


Figura 6.15 – Gráfico da H/M em função de M^2 da amostra $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{7,47}$

Referências Bibliográficas:

- [1] T. B. Massalski (ed). *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2nd ed., Materials Park Ohio, USA: ASM International (1990).
- [2] F.-x. Hu, B.-g. Shen, J.-r. Sun, G.-j. Wang and Z.-h Cheng. *Very large magnetic entropy change near room temperature in $LaFe_{1.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$* . *App. Phys. Lett.* 80, n 5 826-828 (2002).
- [3] A. Yan, K.-H. Muller and O. Gutfleisch. *Structure and magnetic entropy change of melt-spun $LaFe_{11.57}Si_{1.43}$ ribbons*. *J. App. Phys.* 97, 036102 (2005).
- [4] X. B. Liu, Z. Altounian and G. H. Tu. *The structure and large magnetocaloric effect in rapidly quenched $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ compound*. *J. Phys.: Cond. Matt.* 16, 8043-8051 (2004).
- [5] A. Fujita and K. Fukamichi. *Control of large magnetocaloric effects in metamagnetic $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ compounds by hydrogenation*. *J. All. Comp.* 404-406, 554-558 (2005).
- [6] F. X. Hu, M. Llyn, A. M. Tishin, J. R. Sun, G. J. Wang, Y. F. Chen, F. Wang, Z. H. Cheng and B. G. Shen. *Direct measurements of magnetocaloric effect in the first-order system $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$* . *J. App. Phys.* 93, n 9 (2003).
- [7] A. Yan, K.-H. Muller and O. Gutfleisch. *Structure and magnetic entropy change of melt-spun $LaFe_{11.57}Si_{1.43}$ ribbons*. *J. App. Phys.* 97, 036102 (2005).
- [8] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa and K. Fukamichi. *Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides*. *Phys. Rev. B* 67, 104416 (2003).
- [9] A. Fujita, Y. Akamtsu and K. Fukamichi. *Itinerant electron metamagnetic transition in $La(Fe_xSi_x)_{13}$ intermetallic compounds*. *J. App. Phys.* 85, n 8 4756 (1999).
- [10] F. Wang, G.-j. Wang, F.-x. Hu, A. Kubakov, B.-g. Shen and Z.-h. Cheng. *Strong interplay between stgructure and magnetism in the giant magnetocaloric intermetallic compound $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$: a neutron diffraction study*. *J. Phys.: Condens. Matter* 15, 5269-5278 (2003).
- [11] S. K. Banerjee. *On a generalised approach to first and second order magnetic transitions*. *Phys. Lett.* 12, N 1 (1964).

Conclusões

Manganitas

O primeiro resultado deste trabalho é a comparação do método de síntese das manganitas. Avaliaram-se principalmente os tempos e temperaturas de utilização dos fornos na síntese das amostras. As conclusões foram que o método sol-gel é o mais adequado, pois as temperaturas e o tempo de sinterização/calцинаção necessários para a obtenção da estrutura de interesse são bem menores que os utilizados no método padrão de preparação de cerâmicas. Com relação à qualidade morfológica da amostra, o melhor método é LPH, que permite a obtenção de amostras com ótimas qualidades cristalinas, podendo, inclusive, crescer monocristais. Em seguida, vem o método sol-gel que apresenta uma menor porosidade e maior homogeneidade do que o método cerâmico.

Outros resultados interessantes são as análises estruturais, magnéticas e do EMC de três diferentes sistemas de manganitas de composição $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Avaliou-se à influência da substituição do terra-rara pelo alcalino-terroso no regime de composição correspondente à $x < 0,5$, mais especificamente estudou-se a dependência das propriedades estruturais e magnéticas em função do raio iônico médio do sítio A ($\langle r_A \rangle$). Com relação à estrutura, observou-se que independentemente dos valores dos raios iônicos das terras-raras e dos alcalinos-terrosos há uma diminuição do volume da célula unitária com o aumento do raio iônico do sítio A. Isto se deve a dois motivos: o primeiro é que o alcalino-terroso induz a formação de Mn^{4+} , que possui raio iônico menor que o Mn^{3+} . Além disso, o Mn^{4+} não apresenta a conhecida distorção espontânea do octaedro MnO_6 (efeito Jahn-Teller) que é encontrada no Mn^{3+} . Portanto, o segundo motivo é a diminuição do número de átomos na rede com distorção Jahn-Teller. Assim como a estrutura, as propriedades magnéticas das manganitas são muito sensíveis à quantidade x , em outras palavras, são muito dependentes da razão Mn^{3+} e Mn^{4+} . Por exemplo, os três sistemas, em $x = 0$, apresentam acoplamentos magnéticos do tipo antiferromagnético. Com uma pequena quantidade do alcalino terroso ($x \sim 0,2$) passam a apresentar ferromagnetismo e voltam à ser antiferromagnéticos em torno de $x = 0,5$. Isto se deve à grande competição

dos mecanismos de trocas magnéticas (super troca e dupla troca) desses materiais que são dominadas pela razão Mn^{3+}/Mn^{4+} . Apesar da grande variação dos acoplamentos magnéticos com x , não houve relação clara das temperaturas de ordenamentos magnéticos com raio iônico médio do sítio A. O EMC também não mostrou uma dependência muito clara com a razão Mn^{3+}/Mn^{4+} e nem com o raio iônico médio do sítio A.

Um outro grupo de amostras das manganitas foi investigado. Neste grupo manteve-se a razão Mn^{3+}/Mn^{4+} constante em 3/2 e avaliou-se a influência da ocupação do sítio A (terra-rara e/ou alcalino-terroso) com elementos de diferentes raios iônicos. Portanto, foram investigadas as propriedades estruturais, magnéticas e o EMC dos compostos de composição $Tr_{0,6}M_{0,4}MnO_3$ (com $Tr = La, Nd, Pr$ e Sm e $M = Sr$ e Ca). Observou-se claramente o esperado aumento do volume da célula unitária com o raio iônico médio do sítio A. Os estados fundamentais dos arranjos magnéticos não mostraram grandes dependências com o raio iônico. Porém, a temperatura de ordenamento magnético (T_C) mostrou um aumento com o $\langle r_A \rangle$. Esta observação se deve ao fato do aumento de $\langle r_A \rangle$ provocar um aumento, em direção à 180° , do ângulo de ligação entre Mn-O, o que provoca um aumento da largura de banda do elétron e_g culminando no favorecimento do estado ferromagnético.

O EMC também mostrou uma dependência com $\langle r_A \rangle$. Observou-se que o EMC aumenta quando o raio iônico médio do sítio A diminui. Isto pode ser explicado levando em conta que a diminuição de $\langle r_A \rangle$ provoca um aumento do acoplamento magneto estrutural (spin rede), o que deixa transição magnética com caráter de primeira ordem.

Intermetálico La-Fe-Si

Neste sistema realizou-se um trabalho puramente de síntese do material. Primeiramente, mostra-se a inédita descoberta da imiscibilidade do sistema La-Fe-Si. Utilizando medidas de difração de raios-X, microsonda eletrônica de varredura e magnetização, mostrou-se de forma cabal a separação espacial de dois líquidos diferentes, que se solidificam separadamente no resfriamento da amostra após a fusão. Esta separação é devido ao intervalo de imiscibilidade que se origina no sistema binário La-Fe e se estende

para o sistema ternário La-Fe-Si. A extensão deste intervalo no diagrama de fases ternário também foi investigada, e concluiu-se que aquelas amostras largamente investigadas na literatura estão inseridas neste intervalo. Isto explica a quase sempre presença da indesejada fase rica em Fe (α -Fe,Si). Sendo assim, percebe-se claramente que a obtenção da amostra monofásica pelo procedimento sugerido na literatura se torna impossível. Por esse motivo, sugere-se um método alternativo de preparação do material, que consiste na fusão com posterior moagem global da amostra e sinterização em temperaturas abaixo do ponto de fusão para promover a homogeneização de toda amostra. Outra informação importante referente ao sistema La-Fe-Si é a estabilização da estrutura cúbica NaZn_{13} por meio de vacâncias na rede, pois medidas de microsonda mostraram sempre um número de átomos de Fe + Si menor que os 13 esperados.