# UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

### INSTITUTO DE QUÍMICA - CAMPUS DE ARARAQUARA

## PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

# MANGANITA DE LANTÂNIO DOPADA COM ESTRÔNCIO OBTIDA POR COPRECIPITAÇÃO HOMOGÊNA: MAGNETORRESISTÊNCIA E MAGNETORREFLETIVIDADE

# Rodrigo Fernando Costa Marques

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química de Araraquara, para obtenção do título de Doutor em Química. Área de Concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Jafelicci Jr. Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Oliveira Paiva Santos

#### ABSTRACT

Lanthanum strontium-doped manganite  $(La_{1-x}Sr_xMnO_3)$  has attracted renewed attention at present due to the observation of interesting electrical and magnetic properties such as a giant negative magnetoresistance (GMR), catalytic, oxygen cathode reduction, field-sensing, among others. The substitution of  $La^{3+}$  ions by  $Sr^{2+}$  results in a transition from antiferromagnetic insulating state to a ferromagnetic metallic state at  $x \ge 0.17$  with a  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$  mixed valence state responsible for the mobile charge carriers.

This work describes the  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (0.1, 0.2 and 0.3) nanoparticle synthesis by the homogenous coprecipitation method using urea as precipitant agent. In this method, some new ligands like NH<sup>4+</sup>, OH<sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> can substitute the water molecules coordinating the metallic ions. This method allows the homogenous nucleation and prevents the particle precursors to grow.

The temperature dependence of DC magnetization of the samples  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  and critical temperature (T<sub>C</sub>) values were found to be 140 K, 316 K and 357 K, respectively for x = 0.1, 0.2 and 0.3. Temperature dependence of the electrical resistivity exhibits a metal-insulator transition at T<sub>c</sub> in pellet samples and T<sub>c</sub> values were found to be similar to those observed in single crystals of these manganitas.

Infrared spectroscopy was performed to study spin dependent transport properties using the magnetorefractive effect (MRE), which probes the change of reflection in the infrared (IR) spectral region due to the change in electrical conductivity in the presence of a magnetic field. In the IR spectral region, the free carrier dispersion mechanism often dominates and MRE have been used to study intraband transitions of the conduction electrons in spin dependent transport materials.

Lanthanum strontium-doped manganite presents MRE and it is correlated with GMR. The MRE in pellets of this perovskite in the infrared spectral region are strongly dependent of the carrier concentration and field strength. Bending vibration mode of the Mn-O-Mn bond and stretching vibration mode of Mn-O bond in MnO<sub>6</sub> octahedron are field dependent and we show that the interplay between electron-phonon coupling and magnetism play important rules in the magnetoresistance in such manganitas.

#### **RESUMO**

Manganita de lantânio dopada com estrôncio (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>) tem recebido atenção da comunidade científica por apresentar propriedades elétricas e magnéticas, com funções para sensores de campo, catalisadores, eletrodos em células combustíveis, entre outras. A substituição de La<sup>3+</sup> por Sr<sup>2+</sup> resulta em uma transição de um estado isolante antiferromagnético para um estado metálico ferromagnético em composições de  $\ge 0,17$  com valência mista Mn<sup>3+</sup>-Mn<sup>4+</sup> responsável pelos portadores de carga. Na presença de campo magnético externo as manganitas dopadas exibem a propriedade magnetoresistência negativa gigante (GMR) e a resistividade do material varia com a temperatura e com o campo magnético aplicado.

Este trabalho descreve a síntese de nanopartículas de La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0,1; 0,2 e 0,3) pelo método da coprecipitação homogênea usando uréia como agente precipitante. Neste método, novos ligantes, tais como  $NH_4^+$ ,  $OH^-$  e  $CO_3^{2^-}$ , podem substituir as moléculas de água nas posições de coordenação delas com os íons metálicos. Este método leva a uma nucleação homogênea prevenindo o crescimento das partículas precursoras.

A dependência da magnetização DC com a temperatura para as amostras  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x=0,1; 0,2 e 0,3) forneceu valores de temperatura crítica (T<sub>C</sub>) iguais a 140 K, 316 K e 357 K, respectivamente. A dependência da resistividade elétrica com a temperatura para pastilhas destes materiais apresentaram a transição metal-isolante e os valores encontrados para T<sub>C</sub> são similares aos valores de T<sub>C</sub> observados em monocristais destas manganitas.

Espectroscopia infravermelho foi realizada para estudar as propriedades de transporte dependentes de spin através de medidas de efeito magnetorrefletivo (MRE), o qual mede as mudanças de reflexão na região do infravermelho devido às mudanças na condutividade elétrica do material na presença de campo magnético. Na região infravermelho do espectro, o mecanismo de dispersão dos portadores livres é o mecanismo dominante e MRE tem sido usado para estudar as transições intrabanda dos elétrons de condução em materiais com transporte dependente de spin.

Manganita de lantânio dopada com estrôncio apresenta MRE e este é correlacionado com GMR. O efeito magnetorrefletivo na região do infravermelho em pastilhas destas manganitas depende fortemente da concentração dos portadores de carga e da força do campo magnético. O modo de vibração de deformação Mn-O-Mn e o modo de vibração de estiramento Mn-O do octaedro MnO<sub>6</sub> dependem do campo magnético e nós sugerimos que a inter-relação entre o acoplamento elétron-fônon e magnetismo nestas manganitas são igualmente importantes na explicação da magnetorresitência destes materiais.

```
Índice___
```

\_\_\_\_

INTRODUÇÃO	
I.1 – INTRODUÇÃO	9
I.2 – ESTRUTURA PEROVSKITA	13
I.3 – PROPRIED ADES DE TRANSPORTE	15
I.3.1. Interação de Dupla Troca	16
I.3.2. Polarons Magnéticos	17
I.3.3. Efeito de Magnetorresistência	20
I.4 EFEITO MAGNETORREFLETIVO (MRE)	21
I.5 – APLICAÇÕES	23
PARTE EXPERIMENTAL	26
II - PARTE EXPERIMENTAL	27
II.1 – COPRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA:	27
II.2 - TRATAMENTO HIDROTÉRMICO:	28
II.3 – DENOMINAÇÃO DAS AMOSTRAS PREPARAD AS	30
II.3.1 – Via Coprecipitação Homogênea:	31
II.3.1.1 – Coprecipitação homogênea:	31
II.3.1.3 – Coprecipitação homogênea no tratamento hidrotérmico	32
II.4 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	35
II.5 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	37
II.6 - ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL INFRAVERMELHO (IV)	38

Índice\_

\_\_\_\_\_

II.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	40
II.8 - MEDIDAS DE TRANSPORTE: RESISTIVIDADE ELÉTRICA X TEMPERATURA	41
II.9 - CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO MAGNETOR REFLETIVO	42
RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
III – RESULTADOS E DISCUSSÕES:	46
III.1 – CARACTERIZAÇ ÃO QUÍMICA, ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA	46
III 1 1 - Conrecinitação homogênea:	46
III 1 1 a – Análise Termogravimétrica (TG)	<b>4</b> 6
III 1 1 h – Difratometria de Rajos X e Refinamento Estrutural (Método Rietveld)	<del>+</del> 0 47
III 1 1 c Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	 50
III.1.1.d – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	54
III.1.2 – Coprecipitação homogênea - efeito do pH inicial:	57
III.1.2.a – Análise termogravimétrica (TG e DTA)	57
III.1.2.b – Difratometria de raios X	60
III.1.2.c – Análise quantitativa de fases (Método Rietveld)	65
III.1.2.d – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	67
III.1.2.e – Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	70
III.1.2.f – Dilatometria	72
III.1.3 – Coprecipitação homogênea no tratamento hidrotérmico	75
III.1.3.a – Análise termogravimétrica (TG e DTA)	75
III.1.3.b – Difratometria de raios X	77
III.1.3.c – Refinamento estrutural (Rietveld)	83
III.1.3.d – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	86
III.1.3.e – Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	88
]III.2 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA – PROPRIEDADES DE TRANSPORTE _	90
III.2.1 – Resistividade Elétrica x Temperatura:	_ 90
III.2.2 – Magnetização DC x temperatura:	96
III.2.3 – Magnetorresistência Gigante (GMR):	_ 97
III.2.4 – Efeito Magnetorrefletivo (MRE) e Sua Correlação Com o Efeito Magnetorresistivo	_ 98

IV – CONCLUSÕES:	114
IV.1 – Coprecipitação homogênea:	114
IV.2 – Coprecipitação homogênea - efeito do pH inicial:	114
IV.3 – Coprecipitação homogênea no tratamento hidrotérmico:	115
IV.4 – Efeito Magnetorrefletivo (MRE) e Sua Correlação Com o Efeito Magnetorresistivo:	115
REFERÊNCIAS	116
V – REFERÊNCIAS	117
VI – ANEXO	124
VI.1 – Método Rietveld [1]:	124
VI.1.a. Intensidades dos pontos	125
VI.1.b. Fator de Estrutura (F <sub>k</sub> )	126
VI.1.c. Fator de escala (S)	127
VI.1.d. Multiplicidade (J <sub>k</sub> )	128
VI.1.e. Fator de Lorentz ( <i>L</i> ) e fator de polarização ( <i>p</i> )	128
VI.1.f. Função de perfil (G)	129
VI.1.g. Função de assimetria (a <sub>k</sub> )	132
VI.1.h. Função de orientação preferencial (P <sub>k</sub> )	133
VI.1.i. Intensidade da radiação de fundo (y <sub>bi</sub> )	134
VI.1.j. Método de Mínimos-quadrados	135
VI.1.k. Indicadores da qualidade do refinamento	135

# Índice de Figuras

Figura 1: (a) Estrutura perovskita [10] e (b) níveis de energia para o orbital 3d do	
manganês [12]	_ 11
Figura2: (a) Resistividade elétrica em função da temperatura para diferentes	
concentrações de dopantes para o sistema $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [13] e (b) diagrama de	
fases eletrônicas [14]	_ 12
Figura 3: Estrutura peroviskita ideal [16] mostrando o angulo de <i>exchange</i> .	_ 14
Figura 4: Diagrama esquemático do mecanismo de dupla troca entre os íons Mn <sup>3+</sup> e	
Mn <sup>4+</sup> em sistemas octaérdricos	_ 17
Figura 5: Tipos de Polarons [19]	_ 19
Figura 6: Fluxograma da preparação via coprecipitação homogênea	_ 31
Figura 7: Fluxograma da preparação via decomposição da uréia em diferente pH	_ 32
Figura 8: Fluxograma da preparação via decomposição da uréia no tratamento	
hidrotérmico	_ 34
Figura 9: Esquema da amostra com os quatro pontos para contatos elétricos	_ 41
Figuta 10: Aparato utilizado para as medidas de magnetorrefletividade em	
perspectivas mostrando (a) a câmara, o eletroímã, o espectrômetro infravermelho	1
e (b) porta amostra e detector	_ 44
Figura 11: Curva de termogravimetria para a amostra La <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> MnO <sub>3</sub> (U1SG), obtida	
em atmosfera dinâmica de ar sintético.	_ 47
Figura 12: Padrões de difração de raios X para a amostra La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> (a) U3SG,	
(b) U3S6 e (c) U3S9, aquecidas nas três temperaturas referentes aos patamares d	e
perdas de massa (Fig. 11), juntamente com o gráfico final do refinamento através	
do método Rietveld	_ 49
Figura 13: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de manganita de	
lantânio a) U1G e b) U1G6	_ 50
Figura 14: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de manganita de	
lantânio dopadas com estrôncio a) U1SG, b) U1S6 e c) U1S9	_ 51

Figura 15: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de manganita de	
lantânio dopadas com estrôncio a) U2SG, b) U2S6 e c) U2S9	52
Figura 16: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de manganita de	
lantânio dopadas com estrôncio a) U3SG, b) U3S6 e c) U3S9	53
Figura 17: Micrografias eletrônicas de transmissão das amostras de manganita de	
lantânio dopadas com estrôncio U3S6 (610 °C /9h) e U3S9 (950 °C /18 h) obtidas	
via coprecipitação homogênea: a) U3S6 em campo geral, b) U3S6 sobre uma	
única partícula, c) U3S9 em campo geral, d) U3S9 sobre uma única partícula, e)	
U3S9 em alta resolução e f) padrão de difração eletrônica da partícula observada	
na figura 17e	55
Figura 18: Micrografias eletrônicas de transmissão das amostras de manganita de	
lantânio dopadas com estrôncio U2S6 (610 °C /9h) e U2S9 (950 °C /18 h) obtidas	
via coprecipitação homogênea: a) U2S6 em campo geral, b) U2S6 sobre uma	
única partícula e c) U2S9 em campo geral	57
Figura 19: Termogravimetria em atmosfera de $O_2$ (vermelho) e $N_2$ (azul) com taxa de	
aquecimento de 10°C/ min das amostras La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> (U1solução) e em	
atmosfera de $O_2$ (preto) com taxa de aquecimento de 10°C/ min das amostras	
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> (U2solução).	59
Figura 20: Análise termodiferencial em atmosfera de $O_2$ (vermelho) e $N_2$ (azul) com	
taxa de aquecimento de 10°C/ min das amostras La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> (U1solução) e em	
atmosfera de O <sub>2</sub> (preto) com taxa de aquecimento de $10^{\circ}$ C/ min das amostras	
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> (U2solução).	60
Figura 21: Difratogramas de raios X de La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> : (a) amostra U1G, (b) amostra	
U1-6, (c) amostra U1-8 e (d) amostra U1-10.	62
Figura 22: Difratograma de raios X da amostra La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> (U1-12)	63
Figura 23: Difratogramas de raios X de La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> : (a) amostra U2G, (b) amostra	
U2-6, (c) amostra U2-8 e (d) amostra U2-10.	64
Figura 24: Difratograma de raios X da amostra La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> (U2-12)	65
Figura 25: Gráfico final de Rietveld para as amostras La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> : (a) U1-10, (b)	
U2-10, (c) U1-12 e (d) U2-12.	66

Figura 26: Micrografias (MEV) das amostras La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> : a) U1G, b) U1-6, c) U1-	
8, d) U1-10, e) U1-12, f) U2G, g) U2-6, h) U2-8, i) U2-10 e j) U2-12.	_ 69
Figura 27: Micrografias (MET) das amostras de La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> a) U2-6, b) U2-8, c)	
U2-10 e d) U2-12. Barras de ampliação igual a 200nm	_ 71
Figura 28: Modelo de formação de pescoço entre partículas com o mesmo tamanho (a)	
e com tamanhos diferentes (b)	_ 73
Figura 29: Dilatometria da amostra U1-10	_ 73
Figura 30: Dilatometria da amostra U1-12	_ 74
Figura 31: Termogravimetria em atmosfera de oxigênio com taxa de aquecimento de	
10°C/ min de La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> para as amostras TH2 e TH4	_ 76
Figura 32: Análise termodiferencial (DTA) de La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> para as amostras TH2 e	
TH4	_ 77
Figura 33: Difratograma de raios X de La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> : a) TH2, b) TH2-7, c) TH2-9,	
d) TH2-10 e e) TH2-12	_ 81
Figura 34: Difratogramas de raios X de La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> : a) TH4, b) TH4-7, c) TH4-9 e	
d) TH4-10.	_ 83
Figura 35: Gráfico final de Rietveld para La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> , amostra TH2-10.	_ 84
Figura 36: Gráfico final de Rietveld para La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> , amostra TH2-12.	_ 85
Figura 37: Gráfico final de Rietveld para La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> , amostra TH4-10.	_ 85
Figura 38: Micrografias (MEV) de La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> , obtida após o tratamento	
hidrotérmico a 200°C por 2h (amostra TH2).	_ 87
Figura 39: Micrografias (MEV) de La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> , obtida após o tratamento	
hidrotérmico a 400°C por 6,5h (amostra TH4)	_ 88
Figura 40: Micrografias (MET) de La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> : a) TH2-7, b) TH2-9, c) TH4-7 e d)	
TH4-9.	_ 89
Figura 41: Resistividade elétrica em função da temperatura para vários monocristais	
da série La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> [13]	_ 92
Figura 42: Resistividade elétrica em função da temperatura para a fase LaMnO <sub>3</sub>	_ 93
Figura 43: Resistividade elétrica em função da temperatura para as fases	
La <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> MnO <sub>3</sub> , La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub> e La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> .	_ 95
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	

Figura 44: Dependência da magnetização DC com a temperatura para as amostras	
$La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x = 0,1; 0,2 and 0,3)	_ 96
Figura 45: Dependência da resistividade elétrica com o campo magnético para a	
amostra La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub>	_ 97
Figura 46: curvas de magnetização para as amostras La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> (x=0; 0,1; 0,2 e	
0,3)	_ 99
Figura 47: Espectros de absorção de infravermelho para de La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> (x=0; 0,1;	
0,2 e 0,3)	100
Figura 48: Espectros de background para as amostras La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> (x=0; 0,1; 0,2 e	
0,3) sem campo magnético e com luz não polarizada. O destaque ilustra os	
espectros de background com luz P polarizada	102
Figura 49: Efeito magnetorrefletivo para a amostra $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ obtido a campo	
H=1,5T usando luz P polarizada, juntamente com os espectros S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> e S <sub>3</sub>	103
Figura 50: Efeito Magnetorrefletivo (MRE) de LaMnO3 obtido com luz não	
polarizada e campo magnético aplicado até 1,5 T	104
Figura 51: Efeito Magnetorrefletivo (MRE) de La <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> MnO <sub>3</sub> obtido com luz não	
polarizada e campo magnético aplicado até 1,5 T	105
Figura 52: Efeito Magnetorrefletivo (MRE) de La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub> obtido com luz não	
polarizada e campo magnético aplicado até 1,5 T	106
Figura 53: Efeito Magnetorrefletivo (MRE) de La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub> obtido com luz P	
polarizada e campo magnético aplicado até 0,9 T	107
Figura 54: Efeito Magnetorrefletivo (MRE) de La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> obtido com luz P	
polarizada e campo magnético aplicado até 1,5 T	107
Figura 55: GMR do composto $La_{0.8}$ Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub> coletado em temperatura ambiente	
(¾0¾) junto com o MRE obtido em luz P polarizada (¾■¾)	_ 111

# Índice de Tabelas

Tabela1: Denominação e descrição de amostras preparadas	31
Tabela 2: Denominação e descrição de amostras preparadas	33
Tabela 3: Denominação e descrição de amostras preparadas	35
Tabela 4: Parâmetros utilizados no refinamento estrutural	37

Tabela 5: Resultados do refinamento estrutural através do método Rietveld _	48
Tabela 6: Porcentagens de fases obtidas no refinamento estrutural Rietveld _	84

Introdução\_\_\_\_\_

# INTRODUÇÃO

# I.1 – INTRODUÇÃO

Óxidos com valência mista de manganês e estrutura tipo perovskita têm sido estudado a mais de 50 anos. Estes sistemas oferecem um grau de flexibilidade química o qual permite que a relação entre estrutura do óxido e propriedades eletrônicas e magnéticas seja estudada sistematicamente. Pesquisa em manganitas tem permitido o entendimento de importantes conceitos físicos como interação de dupla troca [1,2], polarons do tipo Jahn-Teller [3,4] e separação de fases [95, 100]. A maioria das pesquisas é direcionada ao entendimento e exploração do largo efeito magnetorresistivo negativo observado próximo da temperatura de ordenamento magnético ( $T_C$ ).

As características dos óxidos de manganês com valência mista foram descritas para amostras cerâmicas policristalinas por Jonker e van Santen nos anos 50 [5-7], entretanto a magnetorresistência e outras propriedades de transporte foram primeiramente descritas por Volger em 1954 [8], o qual mostrou que a magnetorresistência do composto La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> é negativa e máxima próximo de T<sub>C</sub>. Desde então, as manganitas tem sido estudadas sistematicamente nas formas de filmes finos, monocristais e policristais.

Óxidos de valência mista podem ser chamados de solução sólida entre os membros extremos LnMnO<sub>3</sub> (Ln=lantanídeos) e AMnO<sub>3</sub> (A=alcalino terrosos), com valência nominal igual a  $Ln^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$  e  $A^{2+}Mn^{4+}O_3^{2-}$ , respectivamente. A substituição de íons  $Ln^{3+}$ por  $A^{2+}$  induz a oxidação de íons  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{4+}$  como forma de manter a neutralidade de carga e o sistema apresentará valência nominal igual a  $(Ln_{1-x}^{3+}A_x^{2+})(Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+})O_3^{2-}$ . Este estado de valência mista é responsável pelo ferromagnetismo e condutividade metálica abaixo de T<sub>c</sub> através do mecanismo de dupla troca entre os íons de manganês vizinhos. Entretanto, A. J. Millis et al. [9], demonstraram que para explicar a magnetorresistividade abaixo de T<sub>c</sub> deve-se considerar interações do tipo Jahn-Teller (JT). Em um ambiente cúbico (Fig. 1a), os cinco orbitais *3d* de um átomo isolado de Mn, ou um íon, são separados em três níveis de baixa energia ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{zx}$ ), usualmente chamados de " $t_{2g}$ ", os quais possuem simetria  $\pi$ . Os dois estados de alta energia ( $d_x^2 \cdot y^2$  e  $d_{3z^2 \cdot r^2}$ ) são chamados "eg" e apresentam simetria  $\sigma$  (Fig. 1b). O forte acoplamento de Hund favorece a população do nível " $t_{2g}$ " com 3 elétrons formando um estado de spin 3/2, e o nível "eg" com 1 elétron ( $Mn^{3+}$ ) ou vazio ( $Mn^{4+}$ ). O composto isolante antiferromagnético LaMnO<sub>3</sub> contém íons  $Mn^{3+}$  com configuração  $t_{2g}^3 e_g^{-1}$ . Os orbitais 3d são divididos pelo campo cristalino para poderem coordenar-se em um ambiente octaédrico. O preenchimento não simétrico dos orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$  irá fornecer uma energia de estabilização do campo cristalino para uma coordenação octaédrica. O efeito do campo cristalino octaédrico nos íons manganês, pode então ser sumarizado:

- Mn<sup>2+</sup> (d<sup>5</sup>) ↔ será sempre de spin alto nos óxidos (S=5/2) e apresentará estado <sup>6</sup>A<sub>1g</sub>.
  Por não possuir energia de estabilização do campo cristalino forte irá preferir coordenação octaédrica. Outras geometrias também podem ser encontradas (MnO<sub>5</sub>)
- $Mn^{3+}$  (d<sup>4</sup>)  $\leftrightarrow$  será sempre de spin alto nos óxidos (S=2) e apresentará estado degenerado  ${}^{5}E_{g}$ . Sujeito a forte interações do tipo Jahn-Teller (ingrediente essencial para as manganitas).
- $Mn^{4+}$  (d<sup>3</sup>)  $\leftrightarrow$  S=3/2, estado  ${}^{4}A_{2g}$ . Grande energia de estabilização do campo cristalino e portanto preferência por coordenação octaédrica regular.

Assim, um sistema molecular não linear, o estado eletrônico degenarado será instável, e distorções do tip Jahn-Teller irão diminuir a simetria estrutural e, portanto, diminuir a energia removendo a degenerecencia. As distorções para o estado E dos complexos de metais de transição devido ao caráter anti-ligante ( $\sigma$ ) dos elétrons e<sub>g</sub> levam a dois modos vibracionais característicos, a saber, Q<sub>2</sub> (x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>) e Q<sub>3</sub> (z<sup>2</sup>), onde Q<sub>8</sub> (setas na figura 1a) é o mais comum e reflete a distorção axial do octaedro MnO<sub>6</sub>.

Sendo assim, as propriedades de transporte nas manganitas não podem ser explicadas apenas usando a teoria de banda de um elétron, indicando a forte correlação elétron-elétron e elétron-rede [10]. A interação entre os elétrons e as vibrações de rede (fônons) é extremamente forte e polarons do tipo Jahn-Teller podem formar-se em um sólido quando a energia de estabilização Jahn-Teller ( $\delta_{JT}$ ) for comparável com a largura de banda (*W*). Além disso, evidências para a presença de distorções do tipo Jahn-Teller acima e abaixo de temperatura de ordenamento magnético, foram demonstradas por D. Louca et al. [11] para o composto La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0 < x < 0,4).



Figura 1: (a) Estrutura perovskita [10] e (b) níveis de energia para o orbital 3d do manganês [12].

A transição ferromagnética metálica para paramagnética isolante pode ser verificada na figura 2a [13], a qual ilustra as medidas de resistividade elétrica em função da temperatura para diferentes concentrações de dopantes para o sistema La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>. A partir dessas medidas de transporte, o diagrama de fases eletrônicas pode ser construído, o qual é apresentado na figura 2b [14]. A figura 2b mostra a versatilidade das soluções sólidas de manganitas de lantânio dopadas com estrôncio; e é possível observar que o sistema apresentará diferentes fases eletrônicas em função da quantidade de dopante. O sistema La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> recebe grande atenção da comunidade científica por apresentar T<sub>C</sub> próximo da temperatura ambiente, colocando-o com grandes possibilidades de aplicações tecnológicas.



Figura2: (a) Resistividade elétrica em função da temperatura para diferentes concentrações de dopantes para o sistema La<sub>1-x</sub>S r<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>[13] e (b) diagrama de fases eletrônicas [14]

#### I.2 – ESTRUTURA PEROVSKITA

As propriedades peculiares das manganitas estão diretamente relacionadas com a estrutura do tipo perovskita. A maioria dos compostos com fórmula ABO<sub>3</sub> cristalizase na estrutura conhecida com perovskita, a qual tem este nome devido ao arranjo atômico da estrutura do mineral CaTiO<sub>3</sub>, denominada perovskita em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Aleksevich von Perovski [15].

Um método simples para determinação de estrutura perovskita foi proposto por A. M. Glazer [16,17] e envolve o entendimento dos componentes dessa estrutura, a saber: (1) inclinação do octaedro dos ânions, (2) deslocamento dos cátions; este pode ser paralelo (estrutura ferroelétrica) ou antiparalelo (estrutura antiferroelétrica) e (3) distorções do octaedro. A figura 3 mostra a estrutura perovskita ideal (usualmente a fase de alta temperatura) que é conhecida como *Aristotipo* na terminologia de Megaw's. Quando os cátions são deslocados ou o octaedro é inclinado (ou sofre rotação) e diferentes estruturas são produzidas, as *hettotipos*, as quais são sempre de simetria mais baixa que a *Aristotipo* (figura 3).



Figura 3: Estrutura peroviskita ideal [16] mostrando o angulo de exchange.

Para que ocorra ligação química entre A, B e O o raio iônico de A deve ser maior que o de B  $(r_A > r_B)$ , segundo a equação:

$$r_A+r_B = \sqrt{2} / (r_B+r_O)$$
 equação (1)

onde  $r_A$ ,  $r_B$  e  $r_O$  são os raios iônicos dos elementos A, B e O. Este tipo de estrutura pode ter o octaedro deslocado em função dos raios iônicos dos átomos constituintes, e, assim, a estrutura ideal será estável quando o fator de tolerância for igual a 1. O fator de tolerância é definido pela expressão [18]:

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} / (r_B + r_A) \qquad \qquad \text{equação (2)}$$

Nos compostos  $Ln_{1-x}T_xMnO_3$  (Ln=terra-rara e T=alcalino terroso) a substituição de Ln por T ( $r_{Ln} > r_T$ ) altera t e conseqüentemente o ângulo de "superexchange" entre as ligações químicas de Mn-O-Mn, e como será visto mais adiante, este ângulo é responsável pela magnetorresistência abaixo da temperatura crítica ( $T_c$ ). Assim, como conseqüência dos raios iônicos do terra-rara e metal alcalino-terroso envolvidos na composição química, a amplitude do salto para os elétrons na banda  $e_g$ , responsáveis pela condução eletrônica, será sintonizada e as manganitas podem ser divididas de acordo com a largura de banda (W) [19] em larga, intermediária e pequena devido a diferentes densidades de portadores de carga.

#### I.3 – PROPRIEDADES DE TRANSPORTE

Para entender o efeito magnetorresistivo desses materiais são consideradas duas regiões. Nas temperaturas acima e abaixo de T<sub>c</sub>. A teoria descrita nos itens I.3.1., I.3.2. e I.3.3. são encontradas no trabalho "Magnetorresistência Gigante em Óxidos de Metal de Transição" (Renato F. Jardim, pág. 25-1), apresentado na "I Escola Brasileira de Magnetismo (EBM'98)" realizada no Instituto de Física da Universidade de São Paulo de 09 a 16 de Fevereiro de 1998.

#### I.3.1. Interação de Dupla Troca

A interação de dupla troca é resultante do acoplamento magnético entre pares de íons e, portanto, pode influenciar o transporte de elétrons das camadas *d*, parcialmente preenchidas, quando tratar-se de compostos de metais de transição.

Nos compostos da série  $Ln_{1-x}M_xMnO_3$  (Ln = terra rara, M = metal alcalino terroso e x = estequiometria de dopante), para x=0 a manganita de lantânio (LnMnO<sub>3</sub>) contém manganês no estado de oxidação +3. No outro extremo da série, qual seja x=1, o composto MMnO<sub>3</sub> contém somente manganês no estado de oxidação +4 . Para os compostos de estequiometria x entre 0 e 1 existem dois mecanismos de formação de pares de íons manganês com valência mista  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ : (1) variação da estequiometria de oxigênio [20] no composto obtida pelo controle da atmosfera da reação [21-23] (2) substituição estequiométrica de La<sup>3+</sup> por íons divalentes  $M^{2+}$ , resultando na composição (Ln<sub>1</sub>.  $x^{3+}Tx^{2+})(Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+})O_3^{2-}$ .

Clarence Zener, pioneiro na explicação do fenômeno de dupla troca no estado ordenado da matéria, considerou três fatores determinantes: (1) forte troca intra-atômica de elétrons para garantir as configurações de spin compatíveis com o spin do portador de carga paralelo ao spin local do íon Mn<sup>z+</sup>; (2) os portadores de carga não alteram a orientação paralela de spin com o movimento, facilitando portanto a migração do spin de um íon para o outro e (3) para as migrações de spin permitidas o estado de menor energia diminui porque os portadores de carga podem participar das ligações químicas. A combinação desses fatores resulta em configurações de menor energia denominadas ferromagnéticas.

Um diagrama esquemático do mecanismo de dupla troca entre os íons de manganês está na Figura 4.

O alinhamento paralelo dos spins dos íons Mn deve ser obtido antes da transferência de elétrons entre íons adjacentes para garantir a transferência de carga e aumentar a condutividade do material.



Figura 4: Diagrama esquemático do mecanismo de dupla troca entre os íons Mn<sup>3+</sup> e Mn<sup>4+</sup> em sistemas octaérdricos.

#### I.3.2. Polarons Magnéticos

Em temperaturas acima da temperatura de ordenamento ferromagnético  $(T_c)$  perovskitas de lantânio (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>) apresentam propriedades de transporte compatíveis com materiais isolantes ou semicondutores. As propriedades de transporte na ausência ou na presença de campos magnéticos de até 20 T, principalmente nas vizinhanças de T<sub>c</sub>, podem estar associadas com o mecanismo de condutividade por polarons magnéticos [24].

Os polarons constituem excitações elementares relacionadas com as vibrações da rede cristalina de sólidos. Polarons são formados pelo movimento de elétrons através da rede cristalina acompanhado de uma nuvem de fônons, as vibrações da rede. O elétron e os fônons combinam-se formando uma partícula denominada *polaron*. O polaron magnético resulta da polarização do momento magnético dos íons circunvizinhos através de interação magnética ou impurezas magnéticas, formando uma região ferromagnética de curto alcance na rede cristalina.

Sendo assim, em um sistema onde a presença de polarons é importante, este depende fortemente da aplicação de campos magnéticos, ou seja, a polarização magnética, causada devido aos portadores de carga, tende a diminuir com o aumento do ordenamento magnético. Como conseqüência do ordenamento ferromagnético, os polarons magnéticos não se formam com os íons ordenados ferromagneticamente. A existência de polarons nas manganitas de lantânio dopadas ocorre apenas em uma região limitada de temperatura acima de T<sub>c</sub>. Abaixo de T<sub>c</sub>, o efeito de polarons magnéticos decresce significantemente, tornando-se desprezível, devido às fortes interações ferromagnéticas nesta região. Isto pode estar associado à queda abrupta na resistividade elétrica destes compostos abaixo de T<sub>c</sub>, a qual é seguida por um comportamento metálico.

Diferentes tipos de polarons podem se formar em sólidos. A figura 5 [19] ilustra o 3 tipos de polarons que podem se formar em manganitas de lantânio. Desconsiderando a pequena variação nos parâmetros de rede na temperatura crítica de ordenamento magnético, a transição metal-semicondutor deve ser magneticamente guiada. Isto está de acordo com as correlações de curto alcance [25,26] observadas quando os portadores de carga polarizam o ambiente ao redor deles. A larga massa efetiva e a pequena energia de ativação dos portadores indicam a formação de polarons [19]. A saber, esses polarons podem ser:

Pequeno polaron dielétrico (Fig. 5a) – elétron causa uma dilatação no octaedro MnO<sub>6</sub>.

18

- Polaron do tipo Jahn-Teller (Fig. 5b) elétron move-se produzindo uma distorção axial do octaedro MnO<sub>6</sub>.
- Polaron magnético (Fig. 5c) Polarização ferromagnética dos portadores com os spins dos íons Mn vizinhos.



Figura 5: Tipos de Polarons [19]

#### I.3.3. Efeito de Magnetorresistência

A explicação física para o fenômeno de magnetorresistência pode estar associada à duas regiões diferentes de temperatura: abaixo e acima de T<sub>c</sub>. A razão física da magnetorresistência em altas temperatura, acima de Tc , na presença de campo magnético está associada ao ordenamento ferromagnético dos íons na rede cristalina, reduzindo significativamente o número de polarons. A redução de polarons disponíveis extingue os mecanismos de resistividade elétrica acima de T<sub>c</sub> resultando em um comportamento metálico quanto à condutividade elétrica em temperaturas elevadas e conseqüentemente reduzindo a resistividade elétrica, justificando assim a propriedade magnetorresistência negativa de perovskitas acima da  $T_c$ . Abaixo da temperatura de ordenamento ferromagnético (T<sub>c</sub>), a magnetorresistência pode ser relacionada com a interação de dupla troca. Para uma amostra desmagnetizada, ou submetida a baixos campos magnéticos, existem muitos domínios com diferentes direções de magnetização. Perto das paredes de domínio os pares de spin Mn<sup>+3</sup> e Mn<sup>+4</sup> podem não ser completamente paralelos. Como resultado deste estado, a transferência de um elétron entre os pares Mn<sup>+3</sup> e Mn<sup>+4</sup> através das paredes de domínios é difícil e a resistividade elétrica do sistema tende a ser alta. Em campos magnéticos relativamente altos, os domínios magnéticos tendem a alinhar-se na direção do campo magnético aplicado. Isto deve favorecer a transferência de carga entre os domínios e o resultado liquido é um decréscimo na resistividade elétrica do sistema.

#### I.4 EFEITO MAGNETORREFLETIVO (MRE)

Espectroscopia infravermelho é uma importante ferramenta para elucidar vibrações internas de moléculas, fenômenos de acoplamento vibracional, além de estrutura e ligações [27] de compostos orgânicos e inorgânicos. Entretanto, desde a última década, espectroscopia vibracional infravermelho tem sido utilizada para estudar propriedades de transporte em materiais ferromagnético através do efeito magnetorrefletivo (MRE) [28-35]. A relação entre os portadores de carga em um semicondutor e as propriedades óticas dos materiais na região do espectro que compreende o infravermelho foi primeiro sugerido por Spitzer and Fan. [36]. Mais tarde, Jacquet and Valet [37] propuseram e demonstraram o efeito magnetorrefletivo, o qual mede as alterações na reflexão na região do infravermelho devido à mudanças na condutividade elétrica do material na presença de um campo magnético externo. Existem três tipos de mecanismos de dispersão significantes nas interações eletromagnéticas em semicondutores: (1) elétrons ligados, os quais não contribuem para a condutividade elétrica, (2) portadores de carga livres, os quais contribuem para a condutividade elétrica e (3) íons, os quais interagem com um campo eletromagnético devido a carga iônica. Na região infravermelho, o mecanismo de dispersão devido aos portadores livres é o mecanismo dominante, e o efeito magnetorrefletivo tem sido usado para estudar transições intrabandas dos elétrons de condução em materiais com transporte dependentes de spin.

O efeito magnetorrefletivo está baseado no fato das transições intrabanda dos elétrons de condução dominarem as propriedades dielétricas na região do espectro que compreende o infravermelho. Portanto, este efeito fornece um método de medir as alterações nas condutividades dependentes de spin em materiais que exibem

magnetorresistência gigante. Mudanças da orientação relativa da magnetização em camadas, grãos ou domínios destes materiais através da aplicação de um campo magnético causará uma alteração no tempo de relaxação eletrônica independente do campo ( $\tau$ ) e, conseqüentemente, alterações na função dielétrica  $\epsilon(\omega)$ :

$$\boldsymbol{e}(\boldsymbol{w}) = \boldsymbol{e}_{estático} - \frac{\boldsymbol{w}_{p}^{2}}{\boldsymbol{w}^{2}} \frac{i\boldsymbol{w}\boldsymbol{t}}{1+i\boldsymbol{w}\boldsymbol{t}} \left( 1 + \frac{\boldsymbol{b}^{2}M^{2}}{(1+i\boldsymbol{w}\boldsymbol{t})^{2} - \boldsymbol{b}^{2}M^{2}} \right) \qquad \text{equação (3)}$$

onde  $\omega$  é a freqüência da radiação infravermelho,  $\omega_{p}$  é freqüência de plasma,  $\varepsilon_{estático}$  é contribuição para a função dielétrica da freqüência independente,  $\beta$  o coeficiente de espalhamento assimétrico de spin e M é a magnetização da amostra normalizada com respeito à magnetização de saturação.

Para a equação acima - derivada por Jacquet e Valet [37] - ser válida, o comprimento de onda da radiação e a profundidade da penetração da radiação devem ser maiores que o caminho livre dos elétrons, o qual deve exceder a separação das camadas ou grãos magnéticos. O efeito magnetorrefletivo é inerentemente diferente de efeitos magnetoóticos, os quais são dominados por transições interbandas entre os elétrons. Curvas de magnetorresistência podem rapidamente ser obtidas a partir das mudanças na intensidade refletida ou transmitida quando a intensidade de um campo magnético externo varia e o comprimento de onda da radiação infravermelho é mantido constante.

Medidas de magnetorrefletividade (MRE) nas amostras  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (x=0; 0,1; 0,2 e 0,3) foram realizadas na Universidade de York (Inglaterra) no departamento de física

22

juntamente com o Grupo de Filmes Finos Magnéticos sob a orientação da prof. Dra. Sarah M. Thompson. Através deste estudo foi possível verificar que o efeito magnetorrefletivo pode ser utilizado para medir a magnetorresistividade nas manganitas sem a necessidade de utilizar a técnica convencional de quatro pontas. Esses resultados são importantes do ponto de vista tecnológico assim como para elucidar as propriedades de transporte nessas perovskitas, as quais apresentam peculiaridades conforme destacado.

### I.5 – APLICAÇÕES

Manganitas com valência mista tem um grande potencial para aplicações tecnológicas devido as suas propriedades químicas e físicas. As aplicações químicas incluem catálise, tais como catalisadores no tratamento de gases de escapamento de carros, sensores de oxigênio e eletrólitos sólidos em células combustíveis. A atividade catalítica é associada com a valência mista  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$  [39] e a possibilidade de formação de vacâncias de oxigênio no sólido [40]. Estudo do transporte de oxigênio em eletrólitos e eletrodos foram realizados por R. Doshi et al. [41]. Os eletrodos usados foram Pt, Pd/Au, La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>, La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> e La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>FeO<sub>3</sub>. O desempenho do eletrodo de manganita perovskita foi comparado com o da Pt a 700°C em eletrólitos de óxido de bismuto e óxido de cério; o uso de manganita dopadas ao invés de Pt diminui o custo dos SOFCs. LaMnO<sub>3</sub> com substituição monovalente (Na, K ou Rb) tem sido usado para a redução e decomposição de NO. Os óxidos com substituição divalente (Sr, Ca ou Pb) foram usados na redução de NO [42], oxidação de CO [43] e oxidação de NH<sub>3</sub> [44].

Dentre as aplicações devido às propriedades físicas, a dependência da resistividade elétrica e magnetorresistência com a temperatura tem sido explorada. A rápida variação na

resistividade elétrica nas proximidades de  $T_C$ , com mudanças relativamente altas como 10-20% K<sup>-1</sup> sugerem o uso como bolômetros [45]. A habilidade em modificar a composição das manganitas causando variações na temperatura crítica em um raio de 50 até 400 K fornece boa flexibilidade. As aplicações incluem sensores magnéticos [46-48], cabeças de leitura magnetoresistiva [49] e memória de acesso aleatório (memória RAM).

Devido a boa resposta em baixos campos magnéticos, manganitas tem sido utilizadas na construção de dispositivos de tunelamento de spin. Em 1975, Jullière mostrou pela primeira vez a existência de magnetorresistência em junções de tunelamento formada com eletrodos magnéticos separados por uma barreira de material isolante [50]. Estudos recentes sobre magnetoresitência de tunelamento (TMR) em temperatura ambiente tem surgido em função da potencial aplicação destes dispositivos em cabeças de leitura e gravação magnética e também em sensores de campo [51-54]. O conceito destes dispositivos envolve o tunelamento de spins entre as interfaces de filmes finos com três camadas, sendo a primeira de um material ferromagnético, uma intercamada de material isolante, e finalmente um outro material ferromagnético. Utilizando-se manganitas de lantânio dopadas com estrôncio é possível estudar a polarizabilidade de spin da segunda camada ferromagnética e também estabelecer qual a melhor barreira de material isolante na junção de tunelamento. X. W. Li et al. [55] observaram o efeito de TMR em junções do tipo La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> / SrTiO<sub>3</sub> / La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>, J. M. Teresa et al [52] estudaram junções de tunelamento utilizando como eletrodos ferromagnéticos La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> e Co e três diferentes barreiras isolantes (AbO3, Ce1-xLaxO2-x/2 e SrTiO3). Entretanto, estes estudos demonstram que a interface entre as camadas dos filmes influencia diretamente a

24

porcentagem do efeito de tunelamento magnetorresistivo observado e estudos mais aprofundados devem ser realizados.

Mudanças na entropia de origem magnética podem ser induzidas na presença de um baixo campo magnético próximo da temperatura ambiente [56,57]. A habilidade em sintonizar  $T_C$  quimicamente juntamente com a estabilidade química e baixo custo das manganitas, tornam estes óxidos interessantes substâncias para aplicações em efeitos magnetocalóricos para uso em refrigerados magnéticos.

Parte Experimental\_\_\_\_\_

# PARTE EXPERIMENTAL

#### **II - PARTE EXPERIMENTAL**

# II.1 – COPRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA:

O método denominado de síntese por via úmida consiste na preparação de uma suspensão coloidal ou de um gel dos hidróxidos dos metais precursores da manganita de lantânio. Este gel pode ser obtido pela coprecipitação controlada dos precursores de manganitas a partir de solução com composição química estequiometricamente adequada. O gel é posteriormente tratado termicamente ou hidrotérmicamente. A reação de via úmida é uma rota diferente de obtenção do precursor (no caso gel) que sofrerá uma reação de estado sólido para formar o produto final.

O método da coprecipitação homogênea utilizado neste trabalho tem por objetivo proporcionar uma nucleação homogênea e simultânea em solução. Para tanto, utiliza-se uréia, pois sua decomposição a 80 °C libera íons hidroxilas, amônio e carbonato em solução. A vantagem deste método é que teremos vários pontos de coprecipitação ao invés de gotejarmos o agente precipitante sobre os sais precursores, uma vez que este último procedimento leva a formação de núcleos maiores que quando calcinados darão origem a agregados maiores. O método da coprecipitação com uréia fornece partículas pequenas e com distribuição de tamanho uniforme, o que classifica o método como potencialmente adequado para a obtenção de materiais nanométricos.

Na ausência de ácidos e na temperatura de 80°C a seguinte reação acontece:

Uréia 
$$\rightarrow$$
 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + CNO

Em meio ácido, ocorre a conversão dos íons cianatos em íons amônio [58]:

$$\text{CNO}^- + 2 \text{ H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{CO}_3$$

Desta forma, novos ligantes ( $NH_4^+$ ,  $OH e CO_3^{2^-}$ ) podem substituir moléculas de água nas posições de coordenação ao redor dos íons metálicos. O grau de substituição de água por outros ligantes depende da natureza e concentração dos íons metálicos e dos ligantes. De acordo com Penland et al [59], os ligantes da uréia podem coordenar íons metálicos através dos grupos carbonatos ou amônio, entretanto, para o  $Mn^{2+}$  a coordenação ocorre através do oxigênio da uréia [60].

## **II.2 - TRATAMENTO HIDROTÉRMICO:**

Síntese solvotérmica consiste na obtenção de materiais através do tratamento ou do material ou de precursores em fluídos supercríticos. Quando este solvente é a água o processo é denominado síntese hidrotérmica. Fluídos supercríticos apresentam propriedades de gases e líquidos, originando um meio reacional com propriedades diferenciadas das encontradas em condições ambientes. Métodos supercríticos são utilizados na produção de pó finos e uniformes, cristalinos ou amorfos, para subseqüente compactação e sinterização [61]. No tratamento hidrotérmico, as propriedades físicas, comportamento de fases e características do solvente podem ser modificadas através da variação de temperatura e pressão levando a obtenção de diversos materiais cerâmicos com características

morfológicas distintas das observadas em rotas sintéticas convencionais. Novos materiais obtidos via síntese hidrotérmica podem ser ilustrados com os seguintes exemplos:

- Cristais Microporosos: Zeolitas são basicamente preparadas a partir de síntese hidrotérmica. Wilson et al [62], da "Union Carbide", desenvolveram um tipo de aluminofosfato microporoso com aplicações em catálises devido a uma larga área intersuperficial, seletividade e propriedades ácidas.
- Condutores iônicos: Óxidos de cério dopados com cátions divalentes são bons condutores iônicos para aplicações em células combustíveis de óxidos sólidos. H. Zhao et al [63] prepararam nanopartículas de Ce<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>Bi<sub>0.4</sub>O<sub>2.55</sub> usando estratégias de síntese e dopagem baseadas em tratamento hidrotérmico, melhorando a condutividade iônica do material.
- Fluoretos complexos: Estes materiais apresentam propriedades interessantes tais como piezoeletricidade, comportamento fotoluminescente e condutividade iônica. Devido a natureza corrosiva dos fluoretos, a síntese convencional por reação do estado sólido se torna complicada. X. Xun et al [64] obtiveram o composto LiEuF<sub>4</sub> (isoestrutural com o mineral CaWO<sub>4</sub>), o qual apresenta propriedades luminescente, magnetoelástica, magnetoóptica e ferromagnetismos com aplicações em materiais para laser e eletrólitos sólidos.
- *Híbridos inorgânico-orgânico:* Polímeros de coordenação e "clusters" apresentam importantes funções em catálise seletiva e tem sido estudado por Z. Shi et al [65,66].

A síntese hidrotérmica foi utilizada neste trabalho para obtenção de manganita de lantânio dopada com estrôncio. A decomposição da uréia na presença dos metais precursores foi

29

realizada diretamente dentro da autoclave para comparação com materiais obtidos pela decomposição da uréia convencional.

# II.3 – DENOMINAÇÃO DAS AMOSTRAS PREPARADAS

Neste trabalho foram utilizadas diferentes rotas de obtenção de manganitas de lantânio dopadas com metais alcalino terrosos. Utilizou-se coprecipitação homogênea via a termodecomposição da uréia em dois caminhos: (1) reação realizada em balão volumétrico sob constante agitação e em banho de ultra-som e (2) termodecomposição diretamente em autoclave sob temperatura e pressão constantes.



Lavado 5 X com água em centrífuga

<u>Amostras:</u> U1, U2, U1S, U2S e U3S <u>Caracterização:</u> DRX, DTA, MET, MEV e IR

Figura 6: Fluxograma da preparação via coprecipitação homogênea

Tabela1: Denominação e descrição de amostras preparada
--

NOME	COMPOSIÇÃO	REAGENTES / MÉTODO
U1G	LaMnO <sub>3</sub>	Cooprecipitação homogênea dos sais precursores
U1SG	$La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$	com uréia (2M) a 80 $^{\circ}$ C. Gel obtido é lavado com
U2SG	$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$	água e seco em estufa.
U3SG	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	
U16	LaMnO <sub>3</sub>	
U1S6	$La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$	As amostras U1G, U1SG, U2SG, U3SG foram
U2S6	$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$	tratadas térmicamente a 610 °C por 9 h.
U3S6	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	
U19	LaMnO <sub>3</sub>	
U1S9	$La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$	As amostras U16, U1S6, U2S6 e U3S6 foram
U2S9	$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$	tratadas térmicamente a 950 °C por 18 h.
U3S9	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	]



## II.3.1.2 – Coprecipitação homogênea – efeito do pH inicial:

Figura 7: Fluxograma da preparação via decomposição da uréia em diferente pH
NOME	COMPOSIÇÃO	REAGENTES / MÉTODO	
U1(solução)	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	$\begin{array}{l} MnSO_{4}.H_{2}O + Sr(NO_{3})_{2} + La(NO_{3})_{3}^{*} \\ {}^{*}La_{2}O_{3} + HNO_{3(aq)}  \textcircled{sl} La(NO_{3})_{3} \\ [urea] = 2 \ mol/L \ - [Mn] = 0,01 \ mol/L \\ pH_{inicial} = 1 \end{array}$	
U2(solução)	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	$ \begin{array}{l} MnSO_4.H_2O + Sr(NO_3)_2 + La(NO_3)_3^* \\ * La_2O_3 + HNO_{3(aq)} & Ia(NO_3)_3 \\ [urea] = 2 \ mol/L \ - [Mn] = 0,01 \ mol/L \\ p H_{inicial} = 3,5 \end{array} $	
U1G	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	Cooprecipitação homogênea da amostra <b>U1(solução)</b> a 80 °C/ 3h. Gel obtido é lavado com água e seco em estufa.	
U2G	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	Cooprecipitação homogênea da amostra <b>U2(solução)</b> a 80 °C/3h. Gel obtido é lavado com água e seco em estufa.	
U1-6	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	Amostra <b>U1G</b> tratada térmicamente a 650°C por 4 h.	
U2-6	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	Amostra <b>U2G</b> tratada térmicamente a 650°C por 4 h.	
U1-8	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	Amostra <b>U1-6</b> tratada térmicamente a 850°C por 4 h.	
U2-8	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	Amostra <b>U2-6</b> tratada térmicamente a 850°C por 4 h.	
U1-10	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	Amostra <b>U1-8</b> tratada térmicamente a 1050°C por 4 h.	
U2-10	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	Amostra <b>U2-8</b> tratada térmicamente a 1050°C por 4 h.	
U1-12	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	Amostra <b>U1-10</b> tratada térmicamente a 1250°C por 4 h.	
U2-12	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	Amostra <b>U2-10</b> tratada térmicamente a 1250°C por 4 h.	

Tabela 2: Denominação e descrição de amostras preparadas



#### II.3.1.3 – Coprecipitação homogênea no tratamento hidrotérmico

Figura 8: Fluxograma da preparação via decomposição da uréia no tratamento hidrotérmico

NOME	COMPOSIÇÃO	REAGENTES / MÉTODO	
U1(solução)	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	$MnSO_4.H_2O + Sr(NO_3)_2 + La(NO_3)_3^*$ * L 2.O. + HNO. (31 L 2(NO_3))	
		[urea] = 2  mol/L - $[Mn] = 0.01  mol/L$	
		$pH_{inicial} = 1$	
U2(solução)	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}$	
		[urea] = 2  mol/L - [Mn] = 0.01  mol/L	
		$pH_{inicial} = 3,5$	
TH2	$La_{07}Sr_{03}MnO_{3}$	Cooprecipitação homogênea da amostra <b>U1(solução)</b> via tratamento	
TH4	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	hidrotérmico a 200°C por 2 h.	
		hidrotérmico a 400°C por 6.5 h	
TU2 7	Lo Sr MnO	Amostas <b>TH2</b> tasta da támicamente a 700%C non 4 h	
1112-7	La <sub>0.7</sub> Si <sub>0.3</sub> WiiiO <sub>3</sub>	Amostra <b>1H2</b> tratada termicamente a 700 C poi 4 li.	
TH4-7	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	Amostra <b>TH4</b> tratada térmicamente a 700°C por 4 h.	
TH2-9	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	Amostra <b>TH2-7</b> tratada térmicamente a 900°C por 4 h.	
TH4-9	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	Amostra <b>TH4-7</b> tratada térmicamente a 900°C por 4 h.	
TH2-10	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	Amostra <b>TH2-9</b> tratada térmicamente a 1050°C por 4 h.	
TH4-10	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	Amostra <b>TH4-9</b> tratada térmicamente a 1050°C por 4 h.	
TH2-12	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	Amostra <b>TH2-10</b> tratada térmicamente a 1250°C /4 h.	
TH4-12	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	Amostra <b>TH4-10</b> tratada térmicamente a 1250°C /4 h.	

Tabela 3: Denominação e descrição de amostras preparadas

#### **II.4 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS X**

Laue propôs em 1912 que os cristais, por apresentarem periodicidade e distâncias interatômicas da ordem de angstrons, poderiam funcionar como uma rede de difração para os raios-X, cujos comprimentos de onda são da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas que formam os planos de átomos.

Considera-se um feixe de raios X paralelo, monocromático, incidindo num conjunto de átomos regularmente arranjados em planos paralelos de átomos num cristal. Seja d a distância entre os planos de átomos e  $\theta$  o ângulo entre o plano de átomo e o raio incidente.

Verifica-se que os raios espalhados estão em fase e a interferência é construtiva quando a direção dos raios difratados coincidir com o plano de átomos considerado, e quando a diferença de caminho entre as ondas refletidas por planos diferentes for igual a um número inteiro de comprimentos de onda  $\lambda$ , conforme a equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \, \text{sen} \, \theta \tag{4}$$

com n (número inteiro) igual à ordem da difração.

A equação de Bragg pode ser simplificada fazendo-se d = d'/n, ou seja:

$$\lambda = 2d \, \operatorname{sen} \, \theta \tag{5}$$

O difratograma de raios X consiste na representação da intensidade dos raios difratados em função do ângulo de difração  $2\theta$ . A partir dos ângulos de difração  $(\theta)$  pode-se obter as distâncias interplanares (d). Essas distâncias são características para cada arranjo cristalino de átomos permitindo inferir e relacionar propriedades físicas e químicas dos materiais com a estrutura.

As amostras policristalinas foram caracterizadas por difratometria de raios X com tubo selado. Os dados de difração de raios X por pó dos produtos foram obtidos com um difratômetro Siemens D5000 com alvo de cobre ( $\lambda$ =1,5418Å). As coletas de dados foram utilizadas para o refinamento estrutural das amostras. Para a coleta de dados foi utilizado um tamanho de passo de 0,02° entre o intervalo de 29 de 20-100°, sendo que o tempo por passo foi de 5 segundos. Para o ajuste do perfil dos picos utilizou-se a função pseudo-Voigt e para ajuste do background um polinômio de 5° ordem. Os parâmetros refinados, para ambas as fases, foram: de cela unitária, de largura a meia altura (U, V e W), de deslocamento da amostra e de fatores térmicos. Algumas fases apresentaram orientação preferencial a qual foi corrigida usando o modelo de March-Dollase implementado no programa DBWS [73].

A estrutura cristalina foi refinada no grupo espacial R-3c utilizando o conjunto dos eixos hexagonais. Os parâmetros atômicos usados como parâmetros de partida para o refinamento foram baseados no trabalho de Tofield e Scott [101,102]. No conjunto hexagonal La está no sítio 6a (0, 0, 1/4), Mn no sítio 6b (0, 0, 0) e O no sítio 18e (x, 0, 1/4). O parâmetro atômico utilizado para o oxigênio foi x = 0,4476 [101].

Os parâmetros de rede usados como parâmetros de partida foram obtidos do trabalho de R. Millini *et. al.* [103], e estão listados na tabela 3:

Tabela 4. Farametros utilizados no reimamento es truturar						
Amostra	La <sub>0.85</sub> S r <sub>0.15</sub> MnO <sub>3</sub>	$La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$				
x da referência	0.16	0.20				
a <sub>h</sub> (nm)	0.55226	0.55133				
c <sub>h</sub> (nm)	1.33566	1.33660				

Tabela 4: Parâmetros utilizados no refinamento es trutural

## II.5 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem como principal objetivo a observação da imagem da superfície e da forma da amostra. Em relação à microscopia

óptica, ela oferece a vantagem de melhor resolução, além de permitir a observação da amostra em três dimensões.

Esta técnica consiste em incidir um feixe de elétrons primários que varrem a amostra e são colimados por lentes magnéticas condensadoras e objetiva. O feixe de elétrons é gerado por um filamento de tungstênio sob alta tensão (0.5 a 100 kV). Esse feixe de elétrons em contato com a amostra gera uma série de elétrons secundários que são coletados em um cintilador e depois convertidos em sinais eletrônicos injetados em um tubo de raios catódicos (monitor de vídeo) onde a imagem que é visualizada é capturada por fotografia ou digitalizada.

A preparação de amostras para a observação foi feita por dispersão com auxílio de banho de ultra-som e depois gotejadas sobre os porta-amostras, previamente cobertos com laminula de vidro. Após a secagem das amostras em dessecador elas foram cobertas com uma fina camada de ouro, que é a camada condutora de elétrons, evitando a saturação da amostra pelos elétrons.

Foi utilizado um feixe de elétrons de 20 kV gerado por uma fonte de alta tensão instalada em um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL-JSM-T330A.

#### II.6 - ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL INFRAVERMELHO (IV)

Os átomos da rede cristalina das manganitas, via de regra, estão ligados através dos elétrons dispostos em uma ligação química. Os elétrons da ligação estarão vibrando numa faixa de energia que corresponde à faixa entre a região de visível e de microondas, a região infravermelho do espectro eletromagnético. Esta técnica está relacionada com os

movimentos vibracionais de estiramento, torção e deformação das ligações dos átomos numa molécula.

A radiação infravermelho de comprimento de onda ( $\lambda$ ) na faixa de 1 a 100  $\mu$ m (número de onda 200-400 cm<sup>-1</sup>), quando absorvida converte-se em energia de vibração molecular. Apesar do processo ser quantizado, o espectro é registrado em bandas ao invés de linhas devido à cada mudança de energia vibracional corresponder à uma série de mudanças na energia rotacional , as quais têm um espectro em forma de linhas. Essas linhas se sobrepõem resultando nas bandas observadas.

Somente vibrações que resultarem em uma alteração rítmica do momento dipolar elétrico serão observadas no espectro infravermelho, pois o campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de cargas que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética e resulta na absorção da energia radiante.

Os espectros das amostras foram obtidos com pastilha de CsI em uma faixa espectral de 4000 a 300 cm<sup>-1</sup> com resolução de 2 cm<sup>-1</sup>, utilizando-se um espectrômetro infravermelho FT NICOLET 730.

# II.7 -. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Quando um feixe de elétrons incide sobre uma amostra sólida ocorrerá diferentes processos de interação. Os diversos elétrons refletidos e os absorvidos são utilizados em microscopia eletrônica de varredura. Os raios X são utilizados para identificar e quantificar os elementos presentes. No caso da microscopia eletrônica de transmissão os elétrons transmitidos, em particular os espalhados elásticamente, é que são utilizados.

Em MET a formação de imagens e a difração de elétrons dependem dos elétrons espalhados pelos átomos da amostra. Ao contrário dos raios X, os elétrons são espalhados pelos núcleos (espalhamento de Rutherford) e não pelos elétrons. A velocidade dos elétrons espalhados não varia, mas sim a direção da trajetória (espalh amento elástico).

O microscópio eletrônico de transmissão consiste, basicamente, de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas confinados em uma coluna evacuada com uma pressão de aproximadamente  $10^{-5}$  mm Hg.

### II.8 - MEDIDAS DE TRANSPORTE: RESISTIVIDADE ELÉTRICA X TEMPERATURA

A caracterização elétrica dos materiais foi realizada em cooperação com o grupo do Prof. Dr. Renato Jardim (IF – USP). As medidas sem campo magnético aplicado foram feitas utilizando o método de 4 pontas. A amostra foi prensada (2,5 t/cm<sup>2</sup>) em forma de discos e então sinterizada para a completa densificação do pó. As amostras prensadas (prensa uniaxial) foram submetidas a um tratamento térmico por 18 horas na temperatura de 1100 °C. As pastilhas são cortadas com disco de diamante em forma de paralelepípedo. Os contatos foram feitos com tinta de prata. A figura 9 ilustra um esquema da medida, quatro pontas localizados na superfície da amostra são utilizados para os contatos elétricos. Nos dois pontos externos se aplica um campo elétrico causando a passagem de corrente elétrica pela amostra. Nos dois pontos internos a tensão elétrica é registrada por um voltímetro e a resistência elétrica do material é determinada pelas equações (4) e (5).



Figura 9: Esquema da amostra com os quatro pontos para contatos elétricos.

Os parâmetros dimensionais da amostra são fundamentais para a conversão da resistência em resistividade de acordo com as equações abaixo,

$$V = RI \therefore R = \frac{V}{I}$$
 equação (6)

$$R = \mathbf{r} \frac{L}{A} \therefore \mathbf{r} = R \frac{A}{L}$$
equação (7)

com  $\rho$  igual a resistividade elétrica do material, A é a área da sessão transversal da amostra e L é a distância entre os dois pontos intermediários. Os parâmetros foram tabelados e representados no capítulo de resultados.

### II.9 - CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO MAGNETORREFLETIVO

As amostras foram caracterizadas magneticamente usando a técnica de magnetometria de amostra vibrante (VSM) e a magnetorresistividade em temperatura ambiente medida através do método *dc* usando a configuração de quatro pontas, sendo que o campo magnético máximo foi de 9 kOe.

Espectros de reflexão infravermelho foram coletados entre 2,5 e 25  $\mu$ m (400-4000 cm<sup>-1</sup>) usando um espectrômetro de reflexão infravermelho *Nicolet Nexus 670 Fourier Transform* com resolução de 8 cm<sup>-1</sup> e detector de HgCdTe, resfriado com nitrogênio líquido. O ângulo de incidência da luz com respeito à normal da superfície da amostra foi igual a 75° e as medidas foram realizadas em diferentes campos magnéticos, sendo que o campo máximo foi de 15 kOe. Um polarizador KRS-5 foi utilizado nas medidas de luz polarizada paralelamente ao vetor normal à superfície da amostra, denominada polarização

P, e polarizada perpendicularmente ao vetor normal à superfície da amostra, denominada polarização S. O efeito magnetoreflectivo é definido como:

$$MRE(\%) = \frac{0.5x(S_1 + S_3) - S_2}{S_2} x100, \qquad \text{equação} \quad (7)$$

onde  $S_1$  e  $S_3$  são os espectros coletados sem aplicação de campo magnético, e  $S_2$  coletado com campo magnético aplicado. A média aritmética de  $S_1$  e  $S_3$  é levada em consideração devido às mudanças no *background* causadas pela variação na resposta do detector.

O eletroímã é colocado dentro de uma câmara lacrada a qual é purgada constantemente com nitrogênio para diminuir as interferências de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O presentes na atmosfera. O espectrômetro infravermelho é colocado fora da câmara e um conjunto de espelhos reflete o feixe de luz até o interior da câmara onde o feixe será refletido pela superfície da amostra em direção ao detector.

A figura 10 ilustra o aparato utilizado para as medidas de magnetorrefletividade. A figura 10a fornece uma perspectiva mais ampla onde é possível visualizar a câmara, o eletroímã e o espectrômetro infravermelho; e na figura 10b visualiza-se o detector e o porta-amostra.

\_\_\_\_\_





Figuta 10: Aparato utilizado para as medidas de magnetorrefletividade em perspectivas mostrando (a) a câmara, o eletroímã, o espectrômetro infravermelho e (b) porta amostra e detector. Resultados e Discussões\_\_\_

# **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### III – RESULTADOS E DISCUSSÕES:

#### III.1 – Caracterização Química, Estrutural e Morfológica

#### III.1.1 – Coprecipitação homogênea:

#### III.1.1.a – Análise Termogravimétrica (TG)

A figura 11 mostra os resultados de termogravimetria para o precursor da amostra La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> (U1SG) obtido após a coprecipitação. A decomposição é observada em dois estágios de perdas de massa. Em soluções ácidas, os íons formados na decomposição da uréia (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) podem substituir as moléculas de água nas posições de coordenação delas com os íons metálicos [67]. Sendo assim, a primeira perda de massa entre 380 e 500 °C é devida à eliminação de grupos hidroxilas e água absorvida pelos compostos La<sub>2</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.XH<sub>2</sub>O, MnO(OH) e Mn(OH)<sub>4</sub>, e a segunda perda de massa, entre 670 e 940 °C, é atribuída à decomposição dos carbonatos e oxicarbonatos. Estes resultados estão de acordo com aqueles referentes às fases estruturais observadas por difratometria de raios X, conforme será discutido a seguir. As temperaturas de calcinação do material foram escolhidas de acordo com os intervalos de temperatura referentes as perdas de massa



Figura 11: Curva de termogravimetria para a amostra La<sub>0,9</sub>S r<sub>0,1</sub>MnO<sub>3</sub> (U1SG), obtida em atmosfera dinâmica de ar sintético.

# III.1.1.b – Difratometria de Raios X e Refinamento Estrutural (Método Rietveld )

A figura 12 mostra os padrões de difração de raios X para a amostra  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (a) depois da coprecipitação – U3SG, (b) calcinada a 610°C –U3S6 e (c) calcinada a 950°C – U3S9. O pó seco, obtido após a coprecipitação, apresenta os padrões de difração de raios X do composto  $La_2O(CO_3)_2.xH_2O$  [68 – PDF número: 28-0512]. Para a amostra calcinada a 610°C, picos de difração de raios X característicos das fases  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  [68 – PDF número 40-1100] e  $La_2O_2CO_3$  [68 – PDF número 23-0322] foram identificados. Este resultado indica que a fase desejada já está se formando nesta temperatura, mas alguns compostos de carbonatos ainda estão presentes. Isto indica que um tratamento térmico em temperatura superior se faz necessário para eliminar os carbonatos restantes. O difratograma de raios X da amostra calcinada a 950°C indicou a presença da fase La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>. O gráfico final do refinamento estrutural obtido pelo método de Rietveld pode ser visto na figura 12(c). Todas as amostras apresentaram uma única fase e o resultado do refinamento encontra-se na tabela 4. O decréscimo do volume de cela (Tabela 4) com o aumento da quantidade de estrôncio pode ser explicado em termos da variação de íons Mn<sup>4+</sup> a partir da substituição de La<sup>3+</sup> por Sr<sup>2+</sup>. Os raios iônicos para os íons Mn<sup>3+</sup> e Mn<sup>4+</sup> são 0,645 Å e 0,530 Å, respectivamente. Assim, a diminuição na distância interatômica Mn-O explica o decréscimo no volume de cela unitária. Os valores dos fatores de discrepância indicam que o refinamento forneceu um bom resultado. O significado dos parâmetros é definido no anexo 1. O parâmetro S é o residual, ou seja, a diferença entre o padrão de difração de raios X calculado e obtido experimentalmente, e, quanto mais próximo da unidade, melhor o refinamento.

Darâmatras	Composição				
r ai aineu os	La <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> MnO <sub>3</sub>	La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub>	La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>		
a/ Å	5,5248 (1)	5,5161 (1)	5,5104 (1)		
<b>c/</b> Å	13,3616 (4)	13,3696 (4)	13,3671 (4)		
$\mathbf{V}/\mathbf{A}^3$	353,208 (2)	352,301 (2)	351,507 (2)		
Fatores de Discrepância					
<b>R</b> <sub>P</sub> (%)	14,91	16,32	14,75		
<b>R</b> <sub>WP</sub> (%)	22,24	23,97	21,85		
<b>R</b> <sub>EXP</sub> (%)	19,60	20,19	19,52		
S	1,13	1,18	1,12		

Tabela 5: Resultados do refinamento estrutural através do método Rietveld



Figura 12: Padrões de difração de raios X para a amostra La<sub>0.7</sub>S r<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (a) U3SG, (b) U3S6 e (c) U3S9, aquecidas nas três temperaturas referentes aos patamares de perdas de massa (Fig. 11), juntamente com o gráfico final do refinamento através do método Rietveld.

#### III.1.1.c – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 13 ilustra as micrografias eletrônicas de varredura da amostra LaMnO<sub>3</sub> obtida via coprecipitação homogênea antes (Fig. 13a) e depois (Fig. 13b) do tratamento térmico a 610 °C por 9h. Conforme os resultados de difração de raios X a amostra apresentou uma única fase. A amostra U1G é constituída por partículas nanométricas que se aglomeram em agregados micrométricos. Após o tratamento térmico o tamanho das partículas permanece na escala nanométrica e com aspecto homogêneo (Fig. 13b).



Figura 13: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de manganita de lantânio a) U1G e b) U1G6

A figura 14 ilustra as micrografias da amostra obtida por coprecipitação homogênea para a fase  $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$  (amostra U1SG) após a coprecipitação (Fig. 14a), após o tratamento térmico a 610 °C por 9h (Fig. 14b – amostra U1S6) e após o tratamento térmico a 950 °C por 18 h (Fig. 14c). Nota-se que o método da coprecipitação homogênea possibilita a obtenção de pós com partículas nanométricas. Entretanto, ressalta-se que o tamanho das partículas aumenta com a temperatura do tratamento térmico. As amostras não apresentam agregados compactos como nas amostras obtidas por coprecipitação convencional ou obtidas por tratamento hidrotérmico, conforme será discutido mais a seguir.



Figura 14: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de manganita de lantânio dopadas com estrôncio a) U1SG, b) U1S6 e c) U1S9

As micrografias eletrônicas de varredura da figura 15 ilustram a fase  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ após a coprecipitação (Fig. 15a – amostra U2SG), após o tratamento térmico a 610 °C por 9h (Fig. 15b - amostra U2S6) e após o tratamento térmico a 950 °C por 18 h (Fig. 15c - amostra U2S9). A amostra apresenta uma distribuição homogênea de partículas nanométricas. Essas partículas formam agregados maiores, no entanto não ocorre a coalescência impedindo a formação de blocos compactos.



Figura 15: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de manganita de lantânio dopadas com estrôncio a) U2SG, b) U2S6 e c) U2S9

As micrografias eletrônicas de varredura da figura 16 referem-se à fase  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  após a coprecipitação (Fig. 16a - amostra U3SG), após o tratamento térmico a 610 °C por 9h (Fig. 16b - amostra U3S6) e após o tratamento térmico a 950 °C por 18 h

(Fig. 16c - amostra U3S9). Observa-se o aspecto homogêneo da amostra com partículas nanométricas.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura juntamente com resultados de difração de raios X para as amostras obtidas por coprecipitação homogênea dos precursores permitem concluir que o método resulta a obtenção de sistemas monofásicos formados por nanopartículas dispersas.



Figura 16: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de manganita de lantânio dopadas com estrôncio a) U3SG, b) U3S6 e c) U3S9

#### III.1.1.d – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para determinar a existência de partículas nanométricas nas amostras U2S6, U2S9, U3S6 e U3S9 obtidas por coprecipitação homogênea. Fez-se também a difração de elétrons na amostra U3S9 para a compararação com resultados obtidos por difração de raios X.

A figura 17 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão para a amostra  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ . A fig. 17a ilustra o aspecto geral da amostra após o tratamento térmico a 610 °C por 9h (amostra U3S6) e a fig. 17b mostra a morfologia de uma única partícula. Observa-se que o a amostra apresenta partículas com distribuição de tamanho entre 30 a 50 nm. Na figura 17b nota-se as linhas de interferência dos planos sobrepostos de duas partículas distintas.

A figura 17c e 17d ilustra as micrografias eletrônicas de transmissão para a amostra La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>. A fig. 17c ilustra o aspecto geral da amostra após o tratamento térmico a 950 °C por 18 h (amostra U3S9) e a fig. 17d mostra a morfologia de uma única partícula. Nota-se na figura 17c que houve um aumento do tamanho médio das partículas após o tratamento térmico, no entanto, o sistema ainda apresenta-se nanoestruturado. Observa-se o tamanho das partículas é inferior a 100 nm. Na figura 17b e 17d nota-se que as partículas apresentam uma morfologia na forma de plaquetas.

A filgura 17e ilustra a micrografia eletrônica de transmissão de uma única partícula da amostra U3S9 e o padrão de difração eletrônica desta partícula é observado na figura 17f. A micrografia da figura 17e foi realizada no módulo de alta resolução com um aumento de 580 vezes. O padrão de difração eletrônica foi indexado e os planos

54

#### Resultados e Discussões

encontrados são relativos a estrutura perovskita de grupo espacial R3c. Esse resultado está de acordo com resultados obtidos por difratometria de raios X, conforme discutido anteriormente. Os planos identificados foram: 01-4; 012 e 006.



Figura 17: Micrografias eletrônicas de transmissão das amostras de manganita de lantânio dopadas com estrôncio U3S6 (610 °C /9h) e U3S9 (950 °C /18 h) obtidas via coprecipitação homogênea: a) U3S6 em campo geral, b) U3S6 sobre uma única partícula, c) U3S9 em campo geral, d) U3S9 sobre uma única partícula, e) U3S9 em alta resolução e f) padrão de difração eletrônica da partícula observada na figura 17e.

A figura 18 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão para a amostra La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>. A fig. 18a ilustra o aspecto geral da amostra após o tratamento térmico a 610 °C por 9h (amostra U2S6) e a fig. 18b mostra a morfologia de uma única partícula obtida em alta resolução. Observa-se que o a amostra apresenta partículas com distribuição de tamanho entre 30 a 50 nm. Esses resultados qualificam o método de coprecipitação homogênea como potencialmente viável para a obtenção de nanopartículas de manganita de lantânio dopada com estrôncio.

A figura 18c ilustra as micrografias eletrônicas de transmissão para a amostra La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> após o tratamento térmico a 950 °C por 18 h. Observa-se um aumento no tamanho médio das partículas com relação as partículas observadas após o tramento térmico a 610 °C por 9h (fig. 18a), entretanto após o aquecimento a 950 °C por 18 h a amostra ainda apresenta-se nanométrica com tamanho de partícula abaixo de 100 nm. Esses resultados sugerem que deve-se realizar um estudo sistemático das condições do tratamento térmico tais como velocidade de aquecimento, velocidade de resfriamento, tempo de aquecimento, dentre outros, para favorecer a obtenção de partículas menores que 100 nm.



Figura 18: Micrografias eletrônicas de transmissão das amostras de manganita de lantânio dopadas com estrôncio U2S6 (610 ° C /9h) e U2S9 (950 ° C /18 h) obtidas via coprecipitação homogênea: a) U2S6 em campo geral, b) U2S6 sobre uma única partícula e c) U2S9 em campo geral.

#### III.1.2 – Coprecipitação homogênea - efeito do pH inicial:

#### III.1.2.a – Análise termogravimétrica (TG e DTA)

Amostras de manganita de lantânio dopadas com estrôncio foram preparadas através da coprecipitação homogênea. Duas amostras foram preparadas, entretanto, a solução inicial dos metais precursores foi preparada em pH diferente para estudar a influência do pH inicial nos produtos obtidos. A solução U1(solução) foi preparada em pH=1 e a solução U2(solução) em pH=3,5. Após a decomposição da uréia o pH final da solução era igual a 7,5 e foi adicionado NaOH (1M) até o pH atingir valores próximos de 12.

A figura 19 ilustra a análise termogravimétrica das amostras U1solução e U2solução. Para a amostra U1solução foram feitas medidas de termogravimetria em

atmosfera de  $O_2$  e  $N_2$  para verificar se ocorre modificação no comportamento térmico. Conforme verificado nos gráficos, as linhas azul e vermelho, o comportamento térmico da amostra é o mesmo em ambas as atmosferas de oxigênio ou de nitrogênio. Portanto, não foi feita medida de termogravimetria para a amostra U2solução em atmosfera de nitrogênio, e o gráfico em atmosfera de oxigênio é ilustrado na figura 19 (linha preta). O comportamento térmico apresentou as mesmas perdas de massa verificadas para a amostra U1solução, entretanto, observa-se que a primeira etapa apresenta uma perda de massa maior em relação à amostra U1solução. Este resultado sugere que o pH maior na amostra U2solução aumenta a formação dos hidróxidos carbonatos de lantânio e de manganês.

As duas amostras (U1solução e U2solução) apresentaram o mesmo comportamento térmico. Três patamares de perda de massa são verificados e as fases formadas foram identificadas por difratometria de raios X. A primeira perda de massa ocorre entre 360°C e 560°C e é atribuída à liberação de água e gás carbônico provenientes dos oxihidroxicarbonatos de lantânio e de manganês, conforme será discutido com os resultados de difratometria de raios X. A segunda perda de massa, entre 700°C e 850°C, é atribuída à liberação de grupos carbonatos ligados ao lantânio. A última perda de massa, entre 870°C e 1000°C, atribui-se à decomposição do carbonato de estrôncio. W.M Shaheen et al [69] estudaram o efeito do tratamento térmico nas propriedades fisico-químicas de carbonato de manganês, e através de análise termogravimétrica encontraram as seguintes etapas de termodecomposição: uma perda de massa ao redor de 300°C devido à decomposição de carbonato de manganês, uma segunda perda de massa a partir de 440°C atribuída à redução de dióxido de manganês a trióxido de manganês e uma terceira perda de massa acima de 900°C devida a formação de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

58



Figura 19: Termogravimetria em atmosfera de O<sub>2</sub> (vermelho) e N<sub>2</sub> (azul) com taxa de aquecimento de 10°C/ min das amostras La<sub>0,7</sub>S r<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> (U1solução) e em atmosfera de O<sub>2</sub> (preto) com taxa de aquecimento de 10°C/ min das amostras La<sub>0,7</sub>S r<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> (U2solução).

Foram realizadas análises termodiferenciais em atmosferas de O<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> para a amostra U1solução e em atmosfera de O<sub>2</sub> para a amostra U2solução e os resultados são ilustrados na figura 20. As perdas de massa foram verificadas através dos picos exotérmicos e os máximos encontrados são, 516°C, 838°C e 951°C, respectivamente às perdas de massa verificadas na TG (Fig. 19). Entretanto um pico endotérmico, característico de transição de fase, é verificado na temperatura de 1145°C. Para constatar a transição que está ocorrendo nesta temperatura, as amostras foram aquecidas nas temperaturas anterior (1050°C) e posterior (1250°C) à transição e medidas de difratometria de raios X foram realizadas, conforme será discutido a seguir.

Difratometria de raios X foi realizado nas amostras preparadas nas temperaturas anterior (1050°C) e posterior (1250°C) à transição de fases observada na análise termodiferencial. O estudo quantitativo de fases foi realizado utilizando o refinamento estrutural através do método de Rietveld e os resultados serão apresentados e discutidos adiante.



Figura 20: Análise termodiferencial em atmosfera de O<sub>2</sub> (vermelho) e N<sub>2</sub> (azul) com taxa de aquecimento de 10°C/ min das amostras La<sub>0,7</sub>S r<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> (U1solução) e em atmosfera de O<sub>2</sub> (preto) com taxa de aquecimento de 10°C/ min das amostras La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> (U2solução).

#### III.1.2.b – Difratometria de raios X

A figura 21a ilustra o difratograma de raios X da amostra U1G, obtida após a coprecipitação homogênea da amostra U1solução. Foram identificadas distâncias interplanares características das fases  $La_2O(CO_3)_2xH_2O$  [68 – PDF número 28-0512] e MnCO<sub>3</sub> [68 – PDF número 44-1472]. A primeira etapa de perda de massa observada **n** 

análise termogravimétrica é atribuída à liberação de água e gás carbônico pelo óxido carbonato de lantânio hidratado.

A figura 21b ilustra o difratograma de raios X da amostra U1-6 obtida após o tratamento térmico da amostra U1G a 650°C por 4h. Foram identificados picos de difração de raios X característicos das distâncias interplanares das fases La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> [68 – PDF número 40-1100], La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [68 – PDF número 23-0435] e SrCO<sub>3</sub> [68 – PDF número 5-0418]. Este resultado indica que a fase manganita de lantânio dopada com estrôncio começa a se formar na temperatura de 650°C, entretanto, as fases precursoras ainda estão presentes. A fase óxi-carbonato de lantânio se forma a partir da termodecomposição do óxido carbonato hidratado de lantânio observado na figura 21a, justificando a primeira perda massa verificada na análise termogravimétrica. Observa-se a presença de picos de difração de raios X característicos das distâncias interplanares do carbonato de estrôncio. Estes picos não foram visualizados na figura 21a devido à alta intensidade daqueles da fase óxido carbonato hidratado de lantânio.

A amostra U1-6 foi tratada térmicamente a 850°C por 4h para a obtenção da amostra U1-8. O difratograma de raios X da amostra U1-8 é ilustrado na figura 21c. Foram identificados picos de difração de raios X característicos das distâncias interplanares das fases  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  [68 – PDF número 40-1100],  $La(OH)_3$  [68 – PDF número 6-0585] e SrCO<sub>3</sub> [68 – PDF número 5-0418]. Este resultado indica que a fase óxido carbonato de lantânio se decompõe liberando CO<sub>2</sub> e formando  $La_2O_3$ , o qual, como demonstrado em outro trabalho [70], absorve água da atmosfera formando  $La(OH)_3$ , justificando a formação de hidróxido de lantânio observado na figura 21c. Entretanto, observa-se que a fase manganita de lantânio dopada com estrôncio já está se formando na temperatura de 850°C.

61

A figura 21d ilustra o difratograma de raios X da amostra U1-10 obtida após o tratamento térmico da amostra U1-8 por 1050°C por 4h. Foram identificados picos de difração de raios X característicos das distâncias interplanares das fases  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  [68 – PDF número 40-1100],  $La(OH)_3$  [68 – PDF número 6-0585] e LaO(OH) [68 – PDF número 6-0675]. A presença de pequena quantidade de hidróxido de lantânio e oxihidróxido de lantânio indica que  $La_2O_3$  ainda está presente após o tratamento térmico, e que o óxido absorveu água da atmosfera formando os óxido hidróxidos mencionados.



Figura 21: Difratogramas de raios X de La<sub>0,7</sub>S r<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>: (a) amostra U1G, (b) amostra U1 -6, (c) amostra U1 -8 e (d) amostra U1 -10.

A amostra U1-12 foi obtida após o tratamento térmico da amostra U1-10 a 1250°C por 4h. A figura 22 ilustra o difratograma de raios X da amostra U1-12. Foram identificados picos de difração de raios X característicos das distâncias interplanares da fase  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  [68 – PDF número 40-1100]. A presença de picos de difração de raios X com baixas intensidades sugere a existência da fase  $La_2O_3$  remanescente.



Figura 22: Difratograma de raios X da amostra La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (U1-12)

As figuras 23a, 23b, 23c, 23d e 24 ilustram os difratogramas de raios X das amostras U2G, U2-6, U2-8, U2-10 e U2-12, respectivamente. A interpretação dos resultados e identificação das fases presentes nestas amostras foi semelhante aos resultados discutidos para as amostras U1G, U1-6, U1-8, U1-10 e U1-12. Entretanto, observa-se que os difratogramas de raios X das amostras U1G (fig. 21a) e U2G (fig. 23a), e das amostras U1-6 (fig.21b) e U2-6 (fig. 23b) são diferentes. O difratograma de raios X da amostra U2-6 (fig. 23b) não apresenta os picos de difração de raios X característicos das distâncias interplanares da fase  $La_2O_2CO_3$ , observados na amostra U1-6 (fig. 21b). Este resultado indica que partindo de uma solução com pH inicial igual a 3,5 favorece a formação de  $La(OH)_3$  no coprecipitado.



Figura 23: Difratogramas de raios X de La<sub>0,7</sub>S r<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>: (a) amostra U2G, (b) amostra U2 -6, (c) amostra U2 -8 e (d) amostra U2 -10.



Figura 24: Difratograma de raios X da amostra La<sub>0,7</sub>S r<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> (U2-12)

#### III.1.2.c – Análise quantitativa de fases (Método Rietveld)

O grafico final do refinamento estrutural para a amostra U1-10 é ilustrado na figuras 25a. As barras verticais abaixo do gráfico indicam as posições de Bragg para as fases consideradas na análise quantitativa de fases, a saber:  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ , LaO(OH) e  $La(OH)_3$ , respectivamente. A porcentagem em massa para as fases são 98,13% ( $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ ), 0,29% (LaO(OH)) e 1,58%  $La(OH)_3$ .

O gráfico final para o refinamento estrutural da amostra U2-10 é ilustrado na figura 25b. As posições de Bragg (barras verticais) são referentes às fases  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ ,  $Mn_2O_3$  e LaO(OH), respectivamente. As porcentagens dessas fases, obtidas pela análise quantitativa de fases, são 97,39%; 2,28% e 0,33%, respectivamente.

As figuras 25c e 25d ilustram os gráficos finais dos refinamentos estruturais para as amostras U1-12 e U2-12, respectivamente. Após o tratamento térmico a 1250°C por 4h a amostra U2-12 apresentou apenas a fase manganita de lantânio dopada com estrôncio. Entretanto, a amostra U1-12 apresenta um pico de baixa intensidade próximo a  $2\theta = 31^{\circ}$ . Não foi possível determinar a qual fase pertence o pico observado. Este resultado indica que o pH inicial da solução dos sais precursores determina o grau de pureza da fase na amostra obtida. Conclui-se que em pH igual a 3,5 (amostra U2-12) é possível obter a fase manganita de lantânio dopada com estrôncio sem fases secundárias.



Figura 25: Gráfico final de Rietveld para as amostras  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ : (a) U1-10, (b) U2-10, (c) U1-12 e (d) U2-12.

#### III.1.2.d – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura da figura 26 ilustram as morfologias das amostras U1G (figura 26a) e U2G (figura 26f). Estas amostras foram obtidas após a coprecipitação homogênea com uréia. Conforme verificado por difratometria de raios X, as amostras apresentaram as fases La<sub>2</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>xH<sub>2</sub>O e MnCO<sub>3</sub>. Os cristais em forma de plaquetas elipsóidais são atribuídos ao La2O(CO3)2xH2O. Os carbonatos de manganês são as partículas menores ao fundo das micrografias. A morfologia de partículas de carbonato de lantânio preparado por coprecipitação homogênea foi estudada por Martin L. Panchula et al. [71]. Estes autores estudaram a influência de fatores, tais como concentração de cátions, concentração de uréia e pH inicial da solução na morfologia das partículas obtidas. Dois tipos de partículas foram verificados: esferas amorfas e "quadrado planar" (QP). As partículas QP apresentaram dimensões de 3 µm de comprimento e 0,2 µm de espessura. Entretanto, os autores citados obtiveram as partículas QP em concentrações de cátions e de uréia bem menores que as utilizadas neste trabalho. Conclui-se que altas concentrações de uréia, com as consequentes concentrações elevadas de carbonatos e hidroxilas, favorecem o crescimento de partículas e a formação de agregados organizados com microestruturas, aqui denominadas, elipsóides planares (EP).

As amostras U1G e U2G foram tratadas térmicamentes a 650°C por 4h e foram obtidas as amostras U1-6 e U2-6; cujas micrografias estão nas figuras 26b e 26g, respectivamente. A difratometria de raios X indicou a presença das fases  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ ,  $La_2O_2CO_3$  e SrCO<sub>3</sub> para a amostra U1-6 e  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ , SrCO<sub>3</sub> e  $La(OH)_3$  para a amostra U2-6. As partículas elipsóides planares da fase  $La_2O(CO_3)_2xH_2O$  (fig. 26a) liberam água e

67

CO<sub>2</sub> formando as partículas observadas na figura 26b. Observa-se que a forma ainda é elipsóide, entretanto, devido à liberação dos gases acima mencionados, as partículas tornaram-se porosas. Shinn et al [72] estudaram a estrutura cristalina do carbonato de lantânio e determinaram que a estrutura é constituída por planos contendo os íons lantânio e carbonato separados por planos contendo moléculas de água. Portanto, a liberação de água e carbonato durante o aquecimento da amostra, torna as partículas porosas.

As micrografias da figuras 26c e 26h ilustram a morfologia das amostras U1-8 e U2-8, respectivamente. Estas amostras foram obtidas após o tratamento térmico das amostras U1-6 (fig. 26b) e U2-6 (fig. 26g) a 850°C por 4h. Observa-se a presença de aglomerados de partículas de ordem nanométrica. Entretanto estas partículas não são monodispersas.

As figuras 26d e 26i ilustram a morfologia das amostras U1-10 e U2-10, respectivamente. Estas amostras foram obtidas após o tratamento térmico das amostras U1-8 (fig. 26c) e U2-8 (fig. 26h) a 1050°C por 4h. Observa-se que as partículas elipsóides planares ainda estão presentes, entretanto, comparando-se com a morfologia das partículas observadas na figura 26b, percebe-se que ocorreu coalescência das partículas que compõem os agregados, densificados com o aumento da temperatura.

As micrografias das figuras 26e e 26j ilustram a morfologia das amostras U1-12 e U2-12, respectivamente. Estas amostras foram obtidas após o tratamento térmico das amostras U1-10 (fig. 26d) e U2-10 (fig. 26i) a 1250°C por 4h. Observa-se que as partículas planares elipsóides não estão presentes. Devido à alta temperatura utilizada no tratamento térmico o processo de coalescência se estendeu e o tamanho das partículas é de ordem micrométrica.

68


Figura 26: Micrografias (MEV) das amostras La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>: a) U1G, b) U1-6, c) U1-8, d) U1-10, e) U1-12, f) U2G, g) U2-6, h) U2-8, i) U2-10 e j) U2-12.

#### III.1.2.e – Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias eletrônicas de transmissão das amostras de La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> tratadas nas temperaturas de 600°C a 1250°C estão nas figuras 27. A morfologia das amostras U2-6, U2-8, U2-10 e U2-12 pode ser observada nas micrografias das figuras 27a, 27b, 27c e 27d, respectivamente. Observa-se que o tamanho das partículas é de ordem nanométrica até a temperatura de 1050°C. Após aquecer à temperatura de 1250°C, as partículas coalescem formando os agregados micrométricos observados na figura 27d. Tratando-se de partículas finamente divididas e na escala nanométrica a superfície específica do sistema e energia livre de superfície são suficientemente altas para favorecer a agregação do sistema e a coalescência das partículas. Considerando-se a densificação e sinterização do sistema processos termodinâmicos favorecidos pela temperatura os resultados de dilatometria (item III.1.2.f) a seguir corroboram esta discussão.



Figura 27: Micrografias (MET) das amostras de La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> a) U2-6, b) U2-8, c) U2-10 e d) U2-12. Barras de ampliação igual a 200nm.

#### III.1.2.f – Dilatometria

A figura 29 ilustra o gráfico de dilatometria para a amostra U1-10. Na figura 29a encontra-se o gráfico da retração linear em função da temperatura. Esta medida fornece informações sobre a sinterização e a densificação do material. Observa-se que a partir de 1000°C a amostra começa a se densificar e se estabiliza em 1500°C. A derivada da retração linear (Figura 29a) com a temperatura encontra-se ilustrado na figura 29b. Dois pontos de inflexão são verificados na curva derivada: um em 1260°C e outro em 1326°C. Nesse tipo de medida, o início da primeira inflexão (1060°C) indica a temperatura em que começam a se formar pescoços entre as partículas. A obtenção de dois pontos de inflexão indica um tamanho de partícula bimodal. Este resultado está de acordo com os resultados de microscopia eletrônica de varredura. O modelo representado na figura 28 ilustra a formação de pescoço a partir de partículas com o (a) mesmo tamanho e (b) com diferentes tamanhos.

A figura 30 ilustra o resultado da dilatometria para a amostra U1-12. Observa-se, entre as figuras 29 e 30, que após o tratamento térmico a 1250°C, não é verificado o comportamento bimodal. Este resultado sugere que a coalescência das partículas ocorreu e a formação de pescoços e a densificação como um todo se deu entre as partículas resultantes do tratamento térmico a 1250°C.

A transição em 1150°C verificada na análise termodiferencial é também verificada na dilatometria de acordo com discussão anterior.



Figura 28: Modelo de formação de pescoço entre partículas com o mesmo tamanho (a) e com tamanhos diferentes (b).



Figura 29: Dilatometria da amostra U1 -10



Figura 30: Dilatometria da amostra U1 -12

### III.1.3 – Coprecipitação homogênea no tratamento hidrotérmico

#### III.1.3.a – Análise termogravimétrica (TG e DTA)

Foram preparadas amostras via coprecipitação homogênea através da decomposição da uréia. Entretanto, diferentemente do método convencional, a decomposição foi realizada diretamente dentro da autoclave para comparação com o método de decomposição em condições ambiente.

A partir da mesma solução dos sais precursores foram feitos dois tratamentos hidrotérmicos diferentes, a saber: 200°C por 2 h (amostra TH2) e 400°C por 6,5 h (amostra TH4). Análise termogravimétrica foi realizada nas duas amostras para verificação do comportamento térmico. As curvas de porcentagem de perda de massa em função da temperatura para as amostras TH2 e TH4 são apresentadas na figura 31. As duas amostras apresentaram o mesmo comportamento térmico com uma perda de massa em torno de 25% do valor inicial. Três patamares de perda de massa são verificados e as fases formadas foram identificadas por difratometria de raios X. O comportamento térmico das amostras TH2 e TH4 é semelhante ao das amostras U1G e U2G e, portanto, atribui-se as etapas de perdas de massas de acordo com a discussão do item III.1.2.a. Os resultados de difratometria de raios X confirmaram as fases formadas.



Figura 31: Termogravimetria em atmosfera de oxigênio com taxa de aquecimento de 10°C/ min de La<sub>0.7</sub>S r<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> para as amostras TH2 e TH4.

A figura 32 ilustra os gráficos de análise termodiferencial (DTA) para as amostras TH2 e TH4. As condições experimentais para as medidas foram: taxa de aquecimento 10°C /min e atmosfera de O<sub>2</sub>. As perdas de massa foram verificadas através dos picos exotérmicos e os máximos encontrados são 516°C, 838°C e 951°C, respectivamente às perdas de massa verificadas na TG (fig. 31). Entretanto um pico endotérmico, característico de transição de fase, é verificado na temperatura de 1145°C. Para confirmar a transição que está ocorrendo nesta temperatura, as amostras foram aquecidas nas temperaturas anterior (1050°C) e posterior (1250°C) à transição e medidas de difratometria de raios X foram realizadas para investigar a identificação das fases e discutir o comportamento térmico.



Figura 32: Análise termodiferencial (DTA) de La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> para as amostras TH2 e TH4.

## III.1.3.b – Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X para as amostras obtidas pelo tratamento hidrotérmico da solução precursora com uréia estão nas figuras 33 e 34. As amostras foram calcinadas em diferentes temperaturas de acordo com as perdas de massa observadas na análise termogravimétrica. Picos de difração de raios X característicos das distâncias interplanares das fases LaCO<sub>3</sub>OH [68 – PDF número 26-0815] e MnCO<sub>3</sub> [68 – PDF número 70268] foram identificados na amostra TH2 e são ilustrados na figura 33a. Picos de difração com pequena intensidade relativos a fase MnO(OH) [68 – PDF número 8-0099] também foram observados na identificação das fases presentes na amostra. A primeira perda de massa observada na análise termogravimétrica (fig. 31) é atribuída à perda de água estrutural do hidróxicarbonato de lantânio e oxihidróxido de manganês.

A amostra TH2 foi tratada térmicamente a 700°C por 4h. Através de difratometria de raios X (33b – amostra TH2-7) picos característicos das distâncias interplanares das fases  $La_2O_3$  [68 – PDF número 5-0602] e  $Mn_2O_3$  [68 – PDF número 41-1442] foram identificados. O carbonato de estrôncio foi identificado, entretanto as intensidades dos picos são baixas. A segunda perda de massa observada na termogravimetria é atribuída à perda de água e gás carbônico absorvido pelo óxido de lantânio. Conforme divulgado em trabalho anterior [70] óxido de lantânio absorve água e CO<sub>2</sub> atmosférico formando hidróxicarbonatos com diferentes graus de hidratação.

A figura 33c ilustra o difratograma de raios X da amostra TH2-9, obtida após o tratamento térmico da amostra TH2-7 (fig. 33b) a 900°C por 4h. Picos de difração de raios X característicos das distâncias interplanares das fases  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  [68 – PDF número 40-1100],  $La_2O_3$  [68 – PDF número 5-0602] e  $Mn_3O_4$  [68 – PDF número 18-0803] foram identificados. Este resultado sugere que a fase manganita de lantânio dopada com estrôncio começa a se forma em temperaturas entre 700°C e 900°C, entretanto ainda observa-se picos característicos das distâncias interplanares dos óxidos de lantânio e de manganês. É importante ressaltar que o óxido de manganês sofreu uma transição de fases entre o  $Mn_2O_3$  (amostra TH2-7) e  $Mn_3O_4$  (amostra TH2-9), com a redução parcial de Mn (III) para Mn (II). Esta transição foi observada também na amostra TH4, conforme será discutido adiante.

Picos de difração de raios X característicos do carbonato de estrôncio não foram identificados devido à alta intensidade dos picos característicos das demais fases e também ao fato do estrôncio estar em menor quantidade (dopante), ou ainda a fase não ser cristalina.

78

Entretanto, conforme publicado anteriormenete [70], carbonato de estrôncio se decompõe em óxido de estrôncio em torno de 910°C, assim, atribui-se a última perda de massa à termodecomposição do SrCO<sub>3</sub>.

A amostra TH2-9 foi homogeneizada em almofariz de ágata e tratada térmicamente a 1050°C por 4h. O difratograma de raios X da amostra (TH2-10) obtida após o tratamento térmico é ilustrado na figura 33d. Picos de difração de raios X característicos das distâncias interplanares das fases La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> [68 – PDF número 40-1100], La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [68 – PDF número 5-0602] e Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [68 – PDF número 18-0803] foram identificados. Entretanto, a intensidade dos picos das fases La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> são menores, indicando que durante o tratamento térmico ocorreu a reação de estado sólido e os íons manganês e lantânio migraram para a estrutura da manganita de lantânio dopada com estrôncio. Após o tratamento térmico da amostra TH2-10 a 1250°C por 4h observa-se ainda picos de difração de raios X característicos das distâncias interplanares dos óxidos de lantânio e de manganês, conforme figura 33e (amostra TH2-12). A quantidade destes óxidos remanescentes foi determinada pela análise quantitativa de fases implementada no método Rietveld, conforme será discutido abaixo.

A transição de fase verificada por análise termodiferencial nas amostras dos itens III.1.2 e III.1.3 é atribuída à redução de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a MnO. Stobbe, E.R. et al. [99], estudaram o comportamento da redução e da oxidação dos óxidos de manganês em ar e as seguinte fases foram encontradas em função da temperatura:

$$MnO_2 \xrightarrow{500^\circ C} Mn_2O_3 \xrightarrow{900^\circ C} Mn_3O_4 \xrightarrow{1700^\circ C} MnO$$

A transição em questão ocorre na temperatura de  $1145^{\circ}$ C. Nesta temperatura o  $Mn_3O_4$  está sendo reduzido a MnO, entretanto, como a difratometria de raios X não foi realizada logo em seguida ao tratamento térmico, o MnO é oxidado novamente a  $Mn_3O_4$ , visto que o óxido de manganês (II) é altamente reativo na presença de oxigênio. Sendo assim, não foi possível detectar a presença de MnO por difratometria de raios X conforme o experimento deste trabalho.

Resultados e Discussões\_



TH2-12.

As figuras 34a, 34b, 34c e 34d ilustram os difratogramas de raios X para as amostras TH4, TH4-7, TH4-9 e TH4-10, respectivamente. As amostras TH4-7, TH4-9 e TH4-10 receberam os mesmos tratamentos térmicos que as amostras TH2-7, TH2-9 e TH2-10. Entretanto, a temperatura e tempo do tratamento hidrotérmico são diferentes para as amostras TH2 e TH4. A solução dos sais precursores, juntamente com a uréia, foi tratada hidrotérmicamente a 400°C por 6,5h (amostra TH4). O comportamento térmico, verificado por termogravimetria, foi o mesmo para as duas amostras (TH2 e TH4) e os resultados de difração de raios X são discutidos a seguir.

As fases cristalinas verificadas por difratometria de raios X são as mesmas que as discutidas anteriormente para as amostras da série TH2. Entretanto, algumas diferenças são notadas quanto à intensidade dos picos de difração de raios X de algumas fases. Observa-se que a fase carbonato de estrôncio é mais acentuada nas amostras obtidas a partir do tratamento hidrotérmico a 400°C por 6,5h, conforme comparação entre os difratogramas de raios X das amostras TH4 (fig. 34a) e TH2 (fig. 33a) e entre as amostras TH4-7 (fig. 34b) e TH2-7 (fig. 33b). Este resultado sugere que a fase manganita de lantânio pode ser obtida diretamente no tratamento hidrotérmico utilizando-se um tempo e temperatura maiores, entretanto, o processo de hidrotermia possui limitações quanto à temperatura utilizada, imposto pela pressão tolerada pela autoclave. Sendo assim, a síntese da manganita em tempos suficientemente maiores pode favorecer a formação da fase desejada sem a necessidade de posterior tratamento térmico, o qual provoca a coalescência e, conseqüentemente, crescimento das partículas.

82

Resultados e Discussões



Figura 34: Difratogramas de raios X de La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>: a) TH4, b) TH4-7, c) TH4-9 e d) TH4-10.

## III.1.3.c – Refinamento estrutural (Rietveld)

As figuras 35, 36 e 37 ilustram o gráfico final do refinamento estrutural (método de Rietveld) para as amostras TH2-10, TH2-12 e TH4-10. A linha vermelha representa o modelo calculado pelo programa, a linha preta o difratograma de raios X obtido e a linha preta, abaixo dos gráficos, é a diferença entre os difratogramas obtidos e calculados. As barras verticais mostram as posições de Bragg para cada fase considerada no refinamento, a saber: La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> [68 – PDF número 40-1100], La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [68 – PDF número 5-0602] e Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [68 – PDF número 18-0803], respectivamente.

As porcentagens de fases encontradas para cada amostra são listadas na tabela 5. Observa-se, entre as amostras TH2-10 e TH2-12, que após o tratamento térmico a 1250°C por 4h, a porcentagem das fases remanescentes diminui. Entretanto, a pequena porcentagem de fases indesejáveis sugere que deve se realizar um estudo mais sistemático das condições experimentais do tratamento hidrotérmico.

Amostra	% La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>	% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
TH2-10	92,72	3,55	3,73
TH2-12	97,22	0,20	2,58
TH4-10	94,93	0,65	4,42

de faces obtidos no refinamento al Diata لمر



Figura 35: Gráfico final de Rietveld para La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>, amostra TH2-10.



Figura 36: Gráfico final de Rietveld para La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>, amostra TH2-12.



Figura 37: Gráfico final de Rietveld para La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>, amostra TH4-10.

85

#### III.1.3.d – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias da figura 38 ilustram a morfologia da amostra TH2 obtida após o tratamento hidrotérmico. Uma visão geral do aspecto da amostra pode ser vista na figura 61a. Observa-se que as partículas são menores que 1 µm. Entretanto foi verificado a presença de monocristais (figuras 38b, 38c e 38d). As fases verificadas por difratometria de raios X são LaCO<sub>3</sub>OH [68 – PDF número 26-0815], MnCO<sub>3</sub> [68 – PDF número 70268] e MnO(OH) [68 – PDF número 8-0099]. A cinética do crescimento de cristais de rodocrosita (MnCO<sub>3</sub>) foi estudada por John Sternbeck [74]. Estes cristais apresentam morfologia diferente da observada nas micrografias das figuras 38b, 38c e 38d. Portanto, os cristais observados na amostra TH2 não são carbonato de manganês. Martin L. Panchula et al. [71] estudaram a morfologia de partículas de carbonato lantânio preparadas por precipitação homogênea e observaram dois tipos básicos de morfdogia em função do pH, podendo ser esferas ou "quadrado planar". Baseado nestes estudos conclui-se que os cristais observados nas figuras 38b, 38c e 38d são o MnO(OH), o que é reforçado pela presença de picos de difração de raios X característicos das distâncias interplanares do oxihidróxido de manganês.



Figura 38: Micrografias (MEV) de La<sub>0,7</sub>S r<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>, obtida após o tratamento hidrotérmico a 200°C por 2h (amostra TH2).

As micrografias da figura 39 ilustram a morfologia da amostras TH4, obtida após a decomposição da uréia no tratamento hidrotérmico a 400°C por 6,5h. Os cristais observados na amostra TH2 não foram encontrados nesta amostra, indicando que a temperatura e tempo maiores, utilizados neste tratamento, impediram a formação dos cristais, levando a formação de um precursor mais homogêneo para o posterior tratamento térmico.



Figura 39: Micrografias (MEV) de  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ , obtida após o tratamento hidrotérmico a 400°C por 6,5h (amostra TH4).

#### III.1.3.e – Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias eletrônicas de transmissão das amostras TH2-7 e TH2-9 estão ilustradas nas figuras 40a e 40b, respectivamente. Na figura 40a observa-se que as partículas formam aglomerados, entretanto o tama nho destas partículas é menor que 100 nm. Após o tratamento térmico da amostra TH2-7 a 900°C por 4h as partículas começam a coalescer, mas ainda é possível observar a presença de partículas nanométricas. Este resultado sugere que para a caracterização de propriedades de transporte deve-se sinterizar as amostras após este tratamento, ou seja, deve-se prensar a pastilha após o tratamento térmico a 900°C por 4h e depois sinterizar, pois admitindo-se a grande área superficial das partículas estas irão fornecer produtos bem densificados após a sinterização. As partículas das amostras TH4-7 e TH4-9 foram observadas por microscopia eletrônica de transmissão e os resultados encontram-se, respectivamente, nas figuras 40c e 40d. Verificou-se o mesmo comportamento das amostras TH2-7 e TH2-9.



Figura 40: Micrografias (MET) de La<sub>0,7</sub>S r<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>: a) TH2 -7, b) TH2 -9, c) TH4 -7 e d) TH4 -9.

#### JIII.2 – Caracterização Física – Propriedades de Transporte

### III.2.1 – Resistividade Elétrica x Temperatura:

As propriedades de transporte dos materiais obtidos via coprecipitação homogênea foram investigadas pelo método de quatro eletrodos. A figura 41 ilustra a variação da resistividade elétrica do material em função da temperatura para monocristais de La<sub>1</sub>- $_{x}$ Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0  $\leq$  x  $\geq$  0,4), obtida por Urushibara et al. [13]. Manganitas de lantânio dopadas com estrôncio exibem basicamente dois comportamentos. Primeiro, para valores de quantidade de estrôncio entre 0,2 e 0,3, o material apresenta uma transição do tipo metalsemicondutor nas proximidades de T<sub>C</sub>, com comportamento metálico até a temperatura crítica de ordenamento ferromagnético, visto que a resistividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura. Segundo, acima de T<sub>c</sub>, o material comporta-se como semicondutor, uma vez que a resistividade elétrica diminui com o aumento da temperatura. Essa característica dessas manganitas pode ser explicada pela interação de dupla troca entre pares de Mn<sup>3+</sup> e Mn<sup>4+</sup> vizinhos. Quando lantânio (La<sup>3+</sup>) é substituído pelo alcalino terroso  $(Sr^{2+})$  um íon  $Mn^{3+}$  é oxidado a  $Mn^{4+}$  para manter a neutralidade de cargas no composto. Íons Mn<sup>3+</sup> e Mn<sup>4+</sup> são separados por átomos de oxigênio na estrutura cristalina da manganita, através dos quais se dá a dupla troca, ou seja, quando um campo elétrico é aplicado no material, o elétron do orbital  $e_{\rm g}$  do  ${\rm Mn}^{3+}$  salta para o orbital e do íon  ${\rm Mn}^{4+}$  via orbital do oxigênio, e os estados de oxidação são invertidos, ou seja, Mn<sup>3+</sup> oxida a Mn<sup>4+</sup> e o íon Mn<sup>4+</sup> adjacente se reduz a Mn<sup>3+</sup> [19, 75, 76]. Essa característica acontece na rede tridimensional do material causando o transporte de cargas abaixo da temperatura de ordenamento magnético ( $T_C$ ).

Em temperaturas acima da temperatura de ordenamento ferromagnético ( $T_c$ ) perovskitas dopadas ( $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ) apresentam propriedades de transporte compatíveis com materiais isolantes ou semicondutores. As propriedades de transporte na ausência ou na presença de campos magnéticos de até 20 T, principalmente nas vizinhanças de  $T_c$ , podem também estar associadas com o mecanismo de condutividade por polarons magnéticos [24]. Os polarons estão relacionados com o movimento do elétron pela rede cristalina devido às vibrações acompanhados de uma nuvem de fônons (vibração de rede). O elétron e os fônons combinam-se formando uma partícula denominada *polaron*. Quando o momento magnético dos íons circunvizinhos é polarizado pela interação magnética, ou pela presença de impurezas magnéticas, forma-se uma região ferromagnética de curto alcance na rede cristalina denominada *polaron magnético*.

Os resultados obtidos por Urushibara et al. [13] são referentes à monocristais. Enquanto que os resultados obtidos neste trabalho para as amostras policristalinas, via coprecipitação homogênea, são compatíveis com os resultados da figura 41. Observa-se também que a temperatura crítica do material sofre deslocamento para valores de temperatura mais baixos com o decréscimo da percentagem de estrôncio substituindo lantânio.

91



Figura 41: Resistividade elétrica em função da temperatura para vários monocristais da série La<sub>1</sub>.  $_xSr_xMnO_3$  [13]

A figura 42 indica a variação da resistividade em função da temperatura para a fase LaMnO<sub>3</sub>. Este material apresenta propriedades de transporte característicos de materiais isolantes. A transição ferromagnética não é observada uma vez que o mesmo **n**ão é dopado com estrôncio, ou seja, não apresenta manganês com valência mista.



A variação da resistividade em função da temperatura para a fase  $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_3$ está na figura 43. As transições verificadas por Urushibara e colaboradores [13] estão também na figura 43. O valor de  $T_N$  obtido está de acordo com resultados da literatura e é igual a 140 K.

A figura 43 ilustra a resistividade em função da temperatura para a fase  $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ . Nota-se que o valor de  $T_c$  para esta fase sofre um aumento considerável em comparação com o valor para a fase com 10 % de estrôncio. O valor da temperatura crítica de ordenamento magnético para a fase com 20 % de estrôncio é igual a 316 K. Por apresentar  $T_C$  próximo da temperatura ambiente esta fase torna-se potencialmente viável para aplicações tecnológicas.

A figura 43 ilustra a variação da resistividade em função da temperatura para a amostra  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ . O valor da temperatura crítica do material ( $T_C = 357$  K) está de acordo com os dados reportados por Urushibara e colaboradores [13] conforme figura 41.

Os resultados da caracterização elétrica dos materiais indicam que as fases de manganita de lantânio dopada com diferentes porcentagens de estrôncio foram obtidas. O comportamento observado é compatível com dados de monocristais, sugerindo que o método de preparação via coprecipitação homogênea dos precursores fornece materiais com partículas nanométricas. Essas partículas pequenas tornam-se favoráveis para a sinterização dos materiais uma vez que o espaço entre os grãos torna-se menor, facilitando o salto de elétrons entre íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  de grão adjacentes.



 $\label{eq:result} Figura~43: Resistividade~elétrica~em~função~da~temperatura~para~as~fases~La_{0,9}S~r_{0,1}MnO_3,\\ La_{0,8}S~r_{0,2}MnO_3~e~La_{0,7}S~r_{0,3}MnO_3.$ 

### III.2.2 – Magnetização DC x temperatura:

A dependência da magnetização DC com a temperatura para as amostras La<sub>1</sub>. <sub>x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0,1; 0,2 e 0,3) é ilustrada na figura 44 e os valores de T<sub>c</sub> são iguais a 140 K, 316 K e 357 K, para x = 0,1; 0,2 e 0.3, respectivamente. Observa-se que com o aumento da concentração de estrôncio aumenta-se a saturação de magnetização, uma vez que o aumento do nível de dopante irá aumentar a quantidade de íons  $Mn^{4+}$ , e conseqüentemente a interação de dupla-troca, o material se torna mais ferromagnético com o acréscimo de íons  $Sr^{2+}$ 



Figura 44: Dependência da magnetização DC com a temperatura para as amostras La<sub>1-x</sub>S r<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x = 0,1; 0,2 and 0,3)

#### III.2.3 – Magnetorresistência Gigante (GMR):

A figura 45 ilustra a magnetorresistência para a amostra  $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ . A dependência da resistência com a temperatura é feita em diferentes campos magnéticos e se observa a diminuição da resistência elétrica com o aumento do campo magnético. Em campos mais altos a resistência elétrica pode ser praticamente suprimida e o material será condutor em todo o intervalo de temperatura.



Figura 45: Dependência da resistividade elétrica com o campo magnético para a amostra  $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ .

# III.2.4 – Efeito Magnetorrefletivo (MRE) e Sua Correlação Com o Efeito Magnetorresistivo

A figura 46 mostra as curvas de magnetização para as amostras La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0; 0,1; 0,2 e 0,3) e destaca as curvas de magnetização para as amostras La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0; 0,1). De acordo com A. Urushibara et al. [13], LaMnO<sub>3</sub> e La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> são paramagnéticos e isolantes na temperatura ambiente e portanto não apresentam curva de histerese. Por outro lado, La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> e La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> são condutores metálicos e ferromagnéticos em temperatura ambiente e apresentam histerese. No entanto, de acordo com a figura 46, não foi observada remanência magnética. Sabe-se que a magnetização espontânea é proporcional à quantidade de dopante (Sr<sup>2+</sup>), visto que quanto maior a porcentagem de dopante maior a quantidade de pares de íons Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>, e, conseqüentemente, maior a magnetização. Entretanto, como será discutido abaixo, o efeito magnetorrefletivo não apresenta dependência com o movimento das paredes de domínio, visto que a dependência do efeito magnetorrefletivo é linear com o campo magnético. Os diferentes comportamentos das curvas de magnetização entre as amostras de baixo teor de estrôncio (x=0 e 0,1) e alto teor de estrôncio (x=0,2 e 0,3) são também observados nas medidas de magnetorrefletividade.



A figura 47 ilustra os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (x=0; 0,1; 0,2 e 0,3). São observadas duas bandas de absorção características de óxidos. A banda em 16,5µm (606 cm<sup>-1</sup>) é atribuída à vibração de estiramento do octaedro MnO<sub>6</sub> no qual a distância de ligação Mn-O é modulada; e a banda em 20 µm (500 cm<sup>-1</sup>) atribuída à vibração de deformação do ângulo de ligação Mn-O-Mn [77-79]. Entretanto, observa-se que as intensidades relativas entre as duas bandas mudam com a variação na quantidade de estrôncio. Uma vez que a quantidade de íons Sr<sup>2+</sup> determina a concentração de íons Mn<sup>4+</sup>, as mudanças na intensidade relativa podem ser explicadas em termos da distância de ligação Mn-O. O raio iônico para os íons Mn<sup>3+</sup> e Mn<sup>4+</sup> são 0,645 Å e 0,530 Å, respectivamente. Assim, o decréscimo na distância

interatômica Mn-O com o aumento da concentração do dopante irá mudar a intensidade dos picos, bem como a posição será alterada, pois em baixa concentração de estrôncio o composto irá apresentar maior distância interatômica Mn-O e portanto o modo de vibração de deformação será ressonante em valores acima de 20  $\mu$ m (500 cm<sup>-1</sup>). As medidas foram realizadas de 2,5  $\mu$ m até 20  $\mu$ m (4000-500 cm<sup>-1</sup>) e portanto, não foi observada a banda de vibração de deformação de ligação Mn-O-Mn nas amostras LaMnO<sub>3</sub> e La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>.



Figura 47: Espectros de absorção de infravermelho para de La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0; 0,1; 0,2 e 0,3)

A figura 48 ilustra os espectros de background para as amostras  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (x=0; 0,1; 0,2 e 0,3). Estes espectros são coletados antes da aplicação de campo magnético e não é feita correção de linha base. Estes resultados foram obtidos sem luz polarizada, sendo que

o destaque da figura 48 apresenta os resultados de background usando-se luz P polarizada, definida na introdução. A câmara de experimentos foi constantemente purgada com gás N2 para diminuir a interferência de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O presentes na atmosfera. Entretanto, os espectros de refletividade infravermelho da figura 48 apresentam bandas de modos de vibração dos contaminantes atmosféricos, além de bandas provenientes de vibrações de ligação da molécula Por outro lado, estes contaminantes interferem  $N_2$ . não no efeito magnetorrefletivo, uma vez que o espectro background é subtraído das medidas com campo magnético. Para melhor interpretar as características dos espectros de background, foram coletados espectros de amostras de filmes finos de Ag e Si (111), e os picos complexos na região de 6µm (1666,67 cm<sup>-1</sup>) e a banda em 10µm (1000 cm<sup>-1</sup>) estão presentes nos espectros, indicando que essas bandas não são provenientes de modos de vibração das manganitas de lantânio dopadas com estrôncio, mas sim dos contaminantes.

Uma alta absorção é observada com o aumento da concentração de estrôncio. A substituição de  $La^{3+}$  por  $Sr^{2+}$  irá aumentar a quantidade de portadores livres de carga através da introdução de elétrons livres no sistema e, conseqüentemente, aumenta a absorção na região de alta energia do espectro infravermelho, conforme observado na figura 48. Para as amostras com x=0,2 e 0,3, não há diferenças significativas entre os espectros obtidos com luz P polarizada e não polarizada. Entretanto, nas amostras com x=0 e 0,1, o modo de vibração de estiramento (16,5µm – 606 cm<sup>-1</sup>) é maior quando usa-se luz P polarizada do que com a luz não polarizada, indicando que este é um modo de absorção infravermelho ativo para polarização paralela ao vetor normal à superfície. É importante ressaltar que não foi observado efeito magnetorrefletivo nas amostras com x=0 e 0,1

101

quando utilizou-se luz P polarizada. Entretanto deve-se melhor estudar a influência da polarização da luz no efeito magnetorrefletivo.



Figura 48: Espectros de background para as amostras La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0; 0,1; 0,2 e 0,3) sem campo magnético e com luz não polarizada. O destaque ilustra os espectros de background com luz P polarizada

A figura 49 ilustra o efeito magnetorrefletivo para a amostra  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$  obtido a campo H=1,5T usando luz P polarizada, juntamente com os espectros S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> e S<sub>3</sub>. Onde S<sub>1</sub> e S<sub>3</sub> são os espectros coletados sem campo magnético e S coletado com campo magnético. Através da equação MRE(%)={0,5x(S<sub>1</sub>+S<sub>3</sub>)-S<sub>2</sub>/S<sub>2</sub>}x100 calcula-se o efeito magnetorrefletivo. Observa-se que a refletividade aumenta com a aplicação do campo magnético. É importante ressaltar também que este aumento na refletividade ocorre na região entre 4 e 16 µm, região onde se observa o efeito magnetorrefletivo. Todos os gráficos de MRE foram obtidos conforme procedimento descrito na discussão da figura 49.



Figura 49: Efeito magnetorrefletivo para a amostra  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$  obtido a campo H=1,5T usando luz P polarizada, juntamente com os espectros  $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$ 

As figuras 50 e 51 ilustram o efeito magnetorrefletivo para as amostras LaMnO<sub>3</sub> e La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>, respectivamente. Conforme verificado nas curvas de magnetização (figura 46), as amostras apresentam comportamento semelhante e está de acordo com o resultado obtido nas medidas de magnetorrefletividade. Os espectros foram obtidos com luz não polarizada. Observa-se o aumento do pico em 14,6 µm (684,93 cm<sup>-1</sup>) com o aumento do campo magnético aplicado. Estas amostras não apresentam a banda larga no espectro MRE observado para as amostras metálicas ferromagnéticas em temperatura ambiente, conforme será discutido adiante.



Figura 50: Efeito Magnetorrefletivo (MRE) de LaMnO<sub>3</sub> obtido com luz não polarizada e campo magnético aplicado até 1,5 T.


Figura 51: Efeito Magnetorrefletivo (MRE) de La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>MnO<sub>3</sub> obtido com luz não polarizada e campo magnético aplicado até 1,5 T.

As figuras 52 e 53 ilustram o efeito magnetorrefletivo para a amostra La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> com luz não polarizada e P polarizada, respectivamente. A Figura 53 mostra os espectros de MRE de 0,1T até 0,9T com incrementos de 0,1T. Na figura 52 nota-se a banda próxima de 10µm (1000 cm<sup>-1</sup>), a qual é atribuída aos contaminantes atmosféricos, conforme discutido (figura 48). Esta banda não é encontrada no espectro com luz P polarizada devido ao alto grau de ruídos. Conforme verificado nas escalas das figuras 52 e 53, o espectro obtido com luz P polarizada apresenta maior efeito magnetorrefletivo do que o espectro obtido com luz não polarizada. Este fato pode ser explicado em termos do angulo de incidência do vetor campo elétrico com amplitude de onda horizontal em relação ao eixo de incidência da luz normal à superfície da amostra iluminada com luz P polarizada, resultando em maior penetração da luz e aumentando o efeito MRE. Entretanto,

o sinal é menor e o ruído maior. O resultado para a amostra  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  é similar aos resultados obtidos com o composto  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$  e o espectro obtido com luz P polarizada é ilustrado na figura 54. De acordo com as curvas de magnetização (figura 46) as amostras com x=0,2 e 0,3 apresentam comportamento de MRE similar. É importante notar que, mesmo após a saturação magnética (figura 46), o efeito magnetorrefletivo continua a aumentar linearmente com o campo magnético aplicado. Este resultado sugere que o MRE independe do movimento de paredes de domínios nestes compostos.



Figura 52: Efeito Magnetor refletivo (MRE) de La<sub>0,8</sub>S r<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> obtido com luz não polarizada e campo magnético aplicado até 1,5 T.



Figura 53: Efeito Magnetorrefletivo (MRE) de  $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$  obtido com luz P polarizada e campo magnético aplicado até 0,9 T.



Figura 54: Efeito Magnetorrefletivo (MRE) de La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> obtido com luz P polarizada e campo magnético aplicado até 1,5 T.

As curvas de efeito magnetorrefletivo das manganitas pura e dopada apresentam uma banda de absorção infravermelho próximo de 16,5µm (606 cm<sup>-1</sup>) devido ao modo de vibração da ligação Mn-O (figura 47). A absorção infravermelho devido à esta vibração é dependente do campo magnético (figura 52) e pode ser explicada em termos do alinhamento magnético devido ao campo externo, que aumenta a ressonância deste modo de vibração. As distorções do octaedro MnO<sub>6</sub> estão relacionadas diretamente com o magnetismo do íon manganês [80] e com as propriedades de transporte e, portanto as mudanças induzidas pelo campo magnético no modo de vibração de estiramento da ligação Mn-O alterarão a transferência de carga entre as bandas 2p do O e d do Mn. [81-83]. Quando a banda devido à absorção da vibração de estiramento é subtraída do espectro para as amostras com x=0,2 e 0,3 observa-se uma banda larga que compreende toda a região do infravermelho. Essa banda é atribuída aos portadores de carga introduzidos com a substituição de lantânio por estrôncio. Esta banda larga característica é consistente com as modificações, magneticamente induzidas, do espalhamento dos elétrons do tipo Drude, portadores de carga. O aumento da refletividade pode ser explicado em função do alinhamento ferromagnético dos spins  $t_{2g}$  com o campo magnético [104].

Okimoto et al. [84,85] estudaram a estrutura eletrônica da série  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (0 = x = 0.3) através de medidas de condutividade ótica em diferentes temperaturas. Uma baixa variação no espectro de condutividade ótica abaixo de 2eV foi observado para amostra com x=0,1 e não foi verificada dependência com a temperatura, o que está de acordo com o comportamento desta composição, a qual apresenta portadores localizados devido ao forte acoplamento do tipo Jahn-Teller. Para as amostras com x=0,175 e 0,3 a variação no espectro foi grande e dependente da temperatura, indicando que a condutividade ótica

nestas composições depende se a amostra está abaixo ou acima de T<sub>c</sub>, ou seja, se a fase é ferro ou paramagnética. Os resultado para as amostras com x=0,2 e 0,3 estão de acordo com o comportamento ferromagnético-metálico da condutividade ótica observada por Y. Okimoto et al. e com a banda larga na região do infravermelho observada na resposta ótica do composto La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> e atribuída por K. H. Kin et al. [86] à absorção de polarons grandes [87].

As amostras com x=0 e x=0,1 apresentam comportamento similar e um pico em 14,6 µm (0,085 eV) é encontrado em ambas as amostras. A presença de polarons pequenos no regime paramagnético de manganitas foi sugerido recentemente [88]. J. M. Coey et al. [19] descrevem três diferentes possibilidades de formação de polarons: (1) pequenos polarons dielétricos, (2) polarons do tipo Jahn-Teller e (3) polarons magnéticos (spin). O pico em 14,6 µm (684,93 cm<sup>1</sup>), observado nas figuras 50 e 51, é relacionado com polarons. Evidências experimentais de condução via polaron magnético acima de T<sub>c</sub> foram demonstradas [26,89] e no regime paramagnético este tipo de polaron será possível quando os portadores de carga polarizarem por spin os íons magnéticos ao redor deles. Estes resultados estão de acordo com a banda larga em 0,085 eV observada por L. Haupt et al. [90] e associada com excitações magnéticas, eletrônicas ou do tipo Jahn-Teller. Por outro lado, as amostras com x=0,2 e 0,3 apresentam a banda larga discutida anteriormente e relacionada com absorção de portadores do tipo polaron. Polarons no regime ferromagnético das manganitas são descritos na literatura [91-93]. As amostras com x=0,2 e 0,3 apresentam  $T_c$  igual a 316 e 357K, respectivamente [94]. Alenxandrov *et al.* [96] calcularam o valor da interação elétron-fônon em manganitas e sugerem que o espectro de condutividade ótica é descrito por absorção de bipolarons na fase paramagnética e por

109

absorção de polarons pequenos no regime ferromagnético. A energia de condução polarônica ( $E_p$ ), considerando-se o acoplamento com modos acústicos e/ou de Jahn-Teller, foi estimada ser da ordem de 1 eV na maioria das manganitas. Entretanto, E. L. Nagaev [97] calculou  $E_p$  e obteve valores entre 0,1 e 0,25 eV nas manganitas. Alexandrov [96] não concorda com Nagaev e atribui os valores obtidos por Nagaev à interações magnéticas. D. M. Edwards [98] calculou  $E_p$  como sendo igual a 0,2 eV e concorda com Nagaev que no caso das manganitas de lantânio dopadas com estrôncio o acoplamento elétron-fônon não é importante. Entretanto, de acordo com a correlação entre MRE e GMR, conforme será discutido a seguir, nós sugerimos que a relação entre o acoplamento elétron-fônon e magnetismo, incluindo interação de dupla troca, são importantes e fundamentais na existência da magnetorrefletividade nas manganitas de lantânio dopadas com estrôncio. As medidas de magnetorrefletividade não fornecem a condutividade ótica do material, entretanto estão diretamente relacionadas uma vez que envolvem a interação de radiação infravermelho com a matéria.

A coexistência de fases isolantes localizadas e fases ferromagnéticas metálicas não localizadas foram demonstrada recentemente [95,100]. Neste cenário, a presença de um campo magnético externo favorece o alinhamento dos spins tornando a fase ferromagnética metálica mais estável e aumentando a fração de volume da fase ferromagnética metálica, e conseqüentemente, a condutividade e, portanto a refletividade, irão aumentar.

A figura 55 mostra a magnetorresistividade (GMR) medida em temperatura ambiente para o composto  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ . Os pontos pretos são os valores de MRE para os diferentes campos magnéticos observados na figura 53. Os valores de MRE foram obtidos através da diferença entre a origem e o ponto máximo em torno de 6,5µm para os espectros

110

em diferentes campos magnéticos. A correlação entre MRE e GMR em filmes magnéticos de Co-Ag foi encontrada por Kravets et al. [36], entretanto eles usaram um fator de correção para comparar MRE e GMR. Em nosso trabalho, não foi necessário usar um fator de correção e MRE pode ser usado para medidas diretas de GMR sem o uso da técnica de 4 pontos, ou seja, sem contato na amostra.



Figura 55: GMR do composto La<sub>0.8</sub> Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> coletado em temperatura ambiente (¾0¾) junto com o MRE obtido em luz P polarizada (¾ ■ ¾).

Esta é a primeira vez que uma larga mudança na refletividade de infravermelho induzida por campo magnético é observada em manganitas de lantânio dopadas com estrôncio. Os resultados foram interpretados em termos do acoplamento elétron-fônon em manganitas. Levando-se em conta que elétrons podem saltar de sítio para sítio através da absorção de fônons e que a ordem induzida pelo campo magnético irá favorecer o mecanismo de dupla-troca, assim como a absorção polarônica, então a contribuição do acoplamento elétron-fônon (distorções de Jahn-Teller, polarons magnéticos e polarons) deve ser considerada juntamente com o cenário da separação de fases para explicar as propriedades elétricas e magnéticas em manganitas.

Um estudo complementar deve ser realizado com variação de temperatura para entender o efeito magnetorrefletivo próximo da transição metal-isolante em manganitas. Atualmente o equipamento de medidas de magnetorrefletividade no Departamento de Física da Universidade de York não possui um sistema de aquecimento *in situ* para a realização das medidas, entretanto esta implementação está sendo providenciada e medidas futuras estão agendadas para um melhor esclarecimento do fenômeno observado. Ainda assim, a descoberta do efeito magnetorrefletivo (MRE) em manganitas de lantânio dopadas com estrôncio e sua correlação com a magnetorresistividade (GMR) abre uma nova perspectiva para explorar e entender as propriedades de transporte nestes sistemas. Conclusões\_\_\_\_\_

# CONCLUSÕES

#### IV – Conclusões:

De acordo com os objetivos propostos e resultados discutidos pode se concluir que:

#### IV.1 – Coprecipitação homogênea:

- As temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos das amostras foram baseadas na curva de análise termogravimétrica e foram obtidas as fases desejadas.
- De acordo com resultados de MEV e MET foram obtidas partículas nanométricas menores que 100 nm.
- As manganitas de lantânio dopadas com mais de 10 % em estrôncio apresentaram a transição metal-semicondutor nas vizinhanças de T<sub>C</sub>, de acordo com as medidas de resistividade elétrica em função da temperatura.
- A coprecipitação homogênea dos precursores se mostrou eficiente na obtenção da fase manganita de lantânio dopada com estrôncio e a obtenção de pós com partículas nanométricas favorece a densificação na sinterização dos materiais.

## IV.2 – Coprecipitação homogênea - efeito do pH inicial:

- Em pH igual a 3,5 (amostra U2-12) é possível obter a fase manganita de lantânio dopada com estrôncio sem fases secundárias.
- Altas concentrações de uréia favorecem o crescimento de partículas "elipsóides planares"
- O tamanho das partículas é de ordem nanométrica até a temperatura de 1050°C. Após a temperatura de 1250°C, as partículas coalescem formando agregados micrométricos.
- A densificação das amostras tem início na temperatura igual 1000°C.

#### IV.3 – Coprecipitação homogênea no tratamento hidrotérmico:

- Um precursor mais homogêneo para posterior tratamento térmico foi obtido em temperatura e tempo maiores (amostra TH4)
- A coprecipitação homogênea via tratamento hidrotérmico deve ser realizada em tempos maiores
- Amostras obtidas por coprecipitação homogênea apresentam uma transição de fase atribuída à redução de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a MnO.

# IV.4 – Efeito Magnetorrefletivo (MRE) e Sua Correlação Com o Efeito Magnetorresistivo:

- Manganitas de lantânio dopadas com estrôncio apresentam o efeito magnetorrefletivo (MRE).
- A segregação de fases metálicas ferromagnéticas e isolantes é considerada para explicar o efeito magnetorrefletivo. O aumento do campo magnético externo favorece o alinhamento dos spins tornando a fase ferromagnética metálica mais estável e aumentando a fração de volume da fase ferromagnética metálica, e conseqüentemente, a condutividade e, portanto a refletividade, irão aumentar.
- O acoplamento elétron-fônon (distorções de Jahn-Teller, polarons magnéticos e polarons) deve ser considerado juntamente com o mecanismo ferromagnético de dupla troca para explicar as propriedades elétricas e magnéticas nas manganitas.
- A correlação entre o efeito magnetorrefletivo e a magnetorresistividade coloca a técnica de medidas de magnetorrefletividade como uma promissora ferramenta no estudo de materiais magnetorresistivo sem o uso de contatos na amostra (quatro pontas), criando possibilidades de aplicações em novas tecnologias.
- Um estudo de magnetorrefletividade em função da temperatura deve ser realizado para elucidar melhor o fenômeno.

Referências Bibliográficas\_\_\_\_\_

# REFERÊNCIAS

# V – REFERÊNCIAS

1 ZENER, C. Interaction between the d-shells in the transition metals. **Phys. Rev**., v. 81, p. 440-444, 1951.

2 ZENER, C. Interaction between the d-shells in the transition metals .2. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. **Phys. Rev.**, v. 82, p. 403-405, 1951.

3 POLLERT, E. et al. Structural study of  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  and  $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$  perovskites. J. Phys. Chem. Solids, v. 43, n. 12, p. 1137-1145, 1982.

4 ZHAO, G. et al. Giant oxygen isotope shift in the magnetoresistive perovskita  $La_{1-x}Ca_xMnO_{3+y}$ . Nature, v. 381, p. 676-678, 1996.

5 JONKER, G. H.; van SANTEN J. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. **Physica**, v. 16, p. 337-349, 1950.

6 von SANTEN, J.; JONKER, G. H. Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. **Physica**, v. 16, p. 599-600, 1950.

7 JONKER, G. H. Magnetic compounds with perovskite structure .4. Conducting and nonconducting compounds. **Physica**, v. 22, n. 8, p. 707-722, 1956.

8 VOLGER, J. Further experimental investigations on some ferromagnetic oxidic compounds of manganese with perovskite structure. **Physica**, v. 20, n. 1, p. 49-66, 1954.

9 MILLIS, A. J et al. Double exchange alone does not explain the resistivity of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>. **Phys. Rev. Lett.**, v. 74, n. 25, p. 5144-5147, 1995.

10 MILLIS, A. J. Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites. **Nature**, v. 392, p. 147-150, 1998.

11 LOUCA D. et al. Local Jahn-Teller distortion in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  observed by pulsed neutron diffraction. **Phys. Rev. B**, v. 56, n. 14, p. R8475-R8478, 1997.

12 TOKURA, Y. (Ed.). Contributions to colossal magnetoresistence oxides, monographs in condensed matter science. London: Gordon & Breach, 1999.

13 URUSHIBARA, A. et al. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in La<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>. **Phys. Rev. B**, v. 51, n. 20, p.14103-14109, 1995.

14 FUJISHIRO, H. et al. Phase transition to antiferromagnetic state in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (X >= 0.5). J. Phys. Soc. Jpn., v. 67, n. 5, p. 1799-1800, 1998.

15 HAZEN, R. M. Perovskite. Scie. Am., v. 258, n. 6, p. 74-81, 1988.

16 GLAZER, A. M. Simple ways of determining perovskite structures. Acta Cryst. A, v. 31, p. 756-762, 1975.

17 GLAZER, A. M. Classification of tilted octahedra in perovskites. Acta Cryst. B, v. 28, p. 3384-3392, 1972.

18 FERNÁNDEZ, J. F. R. **Magnetotransporte y resonacia de Spin electrónico en Manganitas.** 2000. 185f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Santiago de Compostela, Faculdad de Química, Santiago de Compostela, 2001.

19 COEY, J. M. D. et al. Mixed-valence manganites. Advan. in Chem., v. 48, n. 2, p. 167-293, 1999.

20 ATKINSON, A. In: CATLOW, C. R. A. MACKRODT, W. C. (Ed.). **Nonstoichiometric compounds** . Westerville: American Ceramic Society, 1987. p. 3-24. (Advances in Ceramic; v. 23)

21 TOPFER J. et al. Transport and magnetic properties of the perovskites  $La_{1-y}MnO_3$  and  $LaMn_{1-z}O_3$ . Chem. Mater., v. 9, n. 6, p. 1467-1474, 1997.

22 LIU, S. T. Magnetic-properties of lanthanum manganite and valence equilibria of manganese. J. Alloy. Compd., v. 197, n. 1, p. 91-96, 1993.

23 De LEON-GUEVARA, A. M. et al. Controlled reduction and oxidation of La<sub>0.85</sub> Sr<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub> single crystals. J. Alloy Compd., v. 262, p. 163-168, 1997.

24 De TERESA, J. M. et al. Evidence for magnetic polarons in the magnetoresistive perovskites. **Nature**, v. 386, p. 256-259, 1997.

25 LYNN, J. W. et al. Unconventional ferromagnetic transition in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ . **Phys. Rev. Lett.**, v. 76, n. 21, p. 4046-4049, 1996.

26 De TERESA, J. M. et al. Spontaneous behavior and magnetic field and pressure effects on  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  perovskite. **Phys. Rev. B**, v. 54, n. 2, 1187-1193, 1996.

27 LUTZ, H. D. et al. Infrared and Raman spectroscopy in inorganic solids research. J. Mol. Struct., v. 512, p. 69-75, 1999.

28 KNOLL, B. et al. Infrared conductivity mapping for nanoelectronics. **Appl. Phys. Lett.**, v. 77, n. 24, p. 3980-3982, 2000.

29 BOZEC, D. et al. Infrared reflectance and magnetorefractive effects in metal-insulator CoFe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granular films. **J. Appl. Phys.**, v. 91, n. 10, p. 8795-8797, 2002.

30 KRAVETS, V. G. et al. Calculation of the magnetorefractive effect in giant magnetoresistive granular films. **J. Appl. Phys.**, v. 91, n. 10, p. 8587-8589, 2002.

31 CAMPLIN, J. P. et al. Contactless measurement of giant magnetoresistance in thin films by infrared reflection. **J. Appl. Phys.**, v. 87, n. 9, p. 4846-4848, 2000.

32 GESTER, M. et al. Contactless measurement of giant magnetoresistance in CoAg granular films using infrared transmission spectroscopy. **J. Appl. Phys.**, v. 85, n. 8, p. 5045-5047, 1999.

33 KRAVETS, V. G. et al. Correlation between the magnetorefractive effect, giant magneto resistance, and optical properties of Co-Ag granular magnetic films. **Phys. Rev. B**, v. 65, n. 5, art. no. 054415, 2002.

34 URAN, S. et al. Infrared spectra of giant magnetoresistance Fe/Cr/Fe trilayers. **Phys. Rev. B**, v. 57, n. 5, p. 2705-2708, 1998.

35 GRANOVSKII, A. B. et al. Optical and magnetooptical properties of granular alloys with giant magnetoresistance in the IR region of the spectrum. **J. Exp. Theor. Phys.**, v. 89, n. 5, p. 955-959, 1999.

36 SPITZER, W. G. et al. Determination of optical constants and carrier effective mass of semiconductors. **Phys. Rev.**, v. 106, n. 5, p. 882-890, 1957.

37 JACQUET, J. C. et al. In: MARINERO, E. (Ed.). Magnetic Ultrathin Films, Multilayers and Surfaces. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995.

39 PEDERSEN, L. A. et al. Unseparated rare-earth cobalt oxides as auto exhaust catalysts. **Science**, v. 176, p.1355-1356, 1972.

40 VOORHOEVE, R. J. H. et al. Perovskite-like  $La_{1-x}K_xMnO_3$  and related compounds - solid-state chemistry and catalysis of reduction of NO by CO and H<sub>2</sub>. **Solid State Chem.**, v. 14, n. 4, p. 395-406, 1975.

41 DOSHI, R. et al. Oxygen pumping characteristics of oxide-ion electrolytes at low-temperatures. **Solid State Ionics**, v. 68, n. 1-2, p. 133-137, 1994.

42 VOORHOEVE, R. J. H. et al. Rare-earth manganitas catalysts with low ammonia yield in reduction of nitrogen oxides. **Science**, v. 180, p. 62-64, 1973.

43 VOORHOEVE, R. J. H. et al. Rare-Earth oxides of manganese and cobalt rival platinum for the treatment of carbon monoxide in auto exhaut. **Science**, v. 177, p. 353-354, 1972.

44 VRIELAND, E.G. Activity and selectivity of Mn<sup>3+</sup> and Mn<sup>4+</sup> in lanthanum calcium manganites for oxidation of ammonia. **J. Catal.**, V. 32, n. 3, p. 415-428, 1974.

45 GOYAL, A. et al. Material characteristics of perovskite manganese oxide thin films for bolometric applications. **Appl. Phys. Lett.**, v. 71, n. 17, p. 2535-2537, 1997.

46 BALCELLS, L. et al. Manganese perovskites: Thick-film based position sensors fabrication. **Appl. Phys. Lett.**, v. 69, n. 10, p. 1486-1488, 1996.

47 LECOEUR, P. et al. Magnetic domain structures of La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> thin films with different morphologies. J. Appl. Phys., v. 82, n. 8, p. 3934-3939, 1997.

48 MORAN, T. J. et al. Magnetoresistive sensor for weak magnetic fields. Appl. Phys. Lett., v. 70, n. 14, p. 1894-1896, 1997.

49 YANG, S. et al. Magnetoresistive  $La_{0.83}Sr_{0.17}MnO_3$  ceramics by DAAS technique. **Chem. Mater.**, v. 10, n. 5, p. 1374-1381, 1998.

50 JULLIERE, M. Tunneling between ferromagnetic-films. **Phys. Lett. A**., v. 54, n. 3, p. 225-226, 1975.

51 YIN, H.Q. et al. Production and characteristics of La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>/La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub>/La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> tri-layer tunneling magnetoresistance device. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 222, n. 1-2, p. 115-120, 2000.

52 De TERESA, J. M. et al. Manganite-based magnetic tunnel junctions: new ideas on spin-polarised tunnelling. J. Magn. Magn. Mater., v. 211, n. 1-3, p. 160-166, 2000.

53 FERT A. et al. Review of recent results on spin polarized tunneling and magnetic switching by spin injection. **Mat. Sci. Eng. B-Solid**, v. 84, n. 1-2, p. 1-9, 2001.

54 HART, C. et al. Extrinsic magneto resistance in  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  thick films. J. Magn. Magn. Mater., v. 226, p. 905-907, 2001.

55 LI, X. W. et al. Epitaxial La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> magnetic tunnel junctions. **J. Appl. Phys.**, v. 81, n. 8, p. 5509-5511, 1997.

56 ZHANG, X. X. et al. Magnetocaloric effect in  $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_O$  delta and  $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO$  delta bulk materials. **Appl. Phys. Lett.**, v. 69, n. 23, p. 3596-3598, 1996.

57 GUO, Z. B. et al. Large magnetic entropy change in perovskite-type manganese oxides. **Phys. Rev. Lett.**, v. 78, n 6, p. 1142-1145, 1997.

58 SHAW, W. H. R. et al. The decomposition of urea in aqueous media. J. Am. Chem. Soc., v. 77, n. 18, p. 4729-4733, 1955.

59 PERLAND, R. B. et al. Infrared absoption spectra of inorganic coordination complexes. X. Studies of some Metal-Urea complexes. J. Am. Chem. Soc., v. 79, p. 1575-1578, 1957.

60 BARBIER, J. P. et al. Coordination of manganese (II) - high-spin complexes with urea. **Inorg. Chim. Acta.**, v. 10, n. 1, p. 93-96, 1974.

61 MATSON, D. D.; SMITH R. D. Supercritical fluid technologies for ceramic-processing applications. J. Am. Ceram. Soc., v. 72, n. 6, p. 871, 1989.

62 WILSON, S. T. et al. Aluminophosphate molecular-sieves - a new class of microporous crystalline inorganic solids. J. Am. Chem. Soc., v. 104, n. 4, p. 1146-1147, 1982.

63 ZHAO, H. et al. Hydrothermal synthesis and oxygen ionic conductivity of codoped nanocrystalline  $Ce_{1-x}M_xBi_{0.4}O_{2.6-x}$ , M = Ca, Sr, and Ba. **Chem. Mater.**, v. 11, n. 4, p. 958-964, 1999.

64 XUN, X. et al. Hydrothermal synthesis of complex fluorides LiHoF<sub>4</sub> and LiErF<sub>4</sub> with scheelite structures under mild conditions. **Mater. Res. Bull.**, v. 33, n. 3, p. 369-375, 1998.

65 SHI, Z. et al. Inorganic/organic hybrid materials: Layered vanadium oxides with interlayer metal coordination complexes. **Chem. Mater.**, v. 11, n. 12, p. 3565-3570, 1999.

66 SHI, Z. et al. Hydrothermal syntheses and X-ray crystal structures of three inorganicorganic hybrid materials in a copper vanadium phosphate family: CuL(VO<sub>2</sub>)(PO<sub>4</sub>) (L=4,4 'bipy, 1,10-phen, 2,2 '-bipy). **Chem. Mater.**, v. 12, n. 10, p. 2930-2935, 2000.

67 SHAW, W. H. R. et al. The decomposition of urea in aqueous media. J. Am. Chem. Soc., v. 77, n. 18, p. 4729-4733, 1955.

68 ICDD Diffraction Databases 1993-1994. Newtown Square: International Centre for Diffraction Data, 1988.

69 SHAHEEN, W. M. et al. Effect of thermal treatment on physicochemical properties of pure and mixed manganese carbonate and basic copper carbonate. **Thermochim. Acta.**, v. 322, n. 2, p. 117-128, 1998.

70 MARQUES, R. F. C. et al. Thermal and crystalographic studies of mixture La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO prepared via reaction in the solid state. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 56, n. 1, p. 143-149, 1999.

71 PANCHULA, M. L. et al. Morphology of lanthanum carbonate particles prepared by homogeneous precipitation. J. Eur. Ceram. Soc., v. 16, n. 8, p. 833-841, 1996.

72 SHINN, D. B. et al. Crystal structure of lanthanum carbonate octahydrate. **Inorg.** Chem., v. 7, n. 7, p. 1340-1345, 1968.

73 YOUNG, R. A. et al. 'DBWS-9411, an upgrade of the DBWS - programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 28, p. 366–367, 1995.

74 STERNBECK, J. Kinetics of rhodochrosite crystal growth at 25 degrees C: The role of surface speciation. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 61, n. 4, p. 785-793, 1997.

75 DAGOTTO, E. et al. A Colossal magnetoresistant materials: The key role of phase separation. **Phys. Rep.**, v. 344, n. 1-3, p. 1-153, 2001.

76 RAMIREZ, A. P. Colossal magnetoresistance. J. Phys. Condens. Mat., v. 9, n. 39, p. 8171-8199, 1997.

77 ZHOU, S. M. et al. The effect of cation disorder on electrical transport properties of Nd-0.7(Ca, Sr, Ba)(0.3)MnO3, **J. Phys. Condens. Matter.**, v. 11 n. 36, p. 6877-6882, 1999.

78 KEBIN L. et al. Infrared transmittance spectra of the granular perovskita La2/3Ca1/3MnO3. J. Phys. Condens. Matter., v. 10, n. 19, p. 4315-4322, 1998.

79 ZHENG, L. et al. Effect of surface phonons on the properties of the granular manganese oxide La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>. **Phys. Rev. B**, v. 58, p. 8613, 1998.

80 BOOTH, C. H. et al. Direct relationship between magnetism and  $MnO_6$  distortions in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ . **Phys. Rev. Lett.**, v. 80, n. 4, p. 853-856, 1998.

81 MELLERGARD, A. et al. Structural and magnetic disorder in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>. J. Phys-Condens. Mat., v. 12, n. 23, p. 4975-4991, 2000.

82 JUNG, J. H. et al. Midgap states of La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>: Doping-dependent opticalconductivity studies. **Phys. Rev. B.**, v. 57, n. 18, p. R11043-R11046, 1998.

83 JUNG, J. H. et al. Determination of electronic band structures of CaMnO<sub>3</sub> and LaMnO<sub>3</sub> using optical-conductivity analyses. **Phys. Rev. B**, v. 55, n. 23, p. 15489-15493, 1997.

84 OKIMOTO, Y. et al. Variation of electronic structure in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (0<=x<=0.3) as investigated by optical conductivity spectra. **Phys. Rev. B**, v. 55, n. 7, p. 4206-4214, 1997.

85 OKIMOTO, Y. et al. Anomalous variation of optical-spectra with spin polarization in double-exchange ferromagnet -  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ . **Phys. Rev. Lett.**, v. 75, n. 1, p. 109-112, 1995.

86 KIM, K. H. et al. Polaron Absorption in a Perovskite Manganite La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>. **Phys. Rev. Lett.**, v. 81, p. 1517, 1998.

87 EMIN, D. Optical-properties of large and small polarons and bipolarons. **Phys Rev B**, v. 48, n. 18, p. 13691-13702, 1993.

88 SUN, Y. et al. Variable-range hopping of small polarons in mixed-valence manganitas. J. Phys-Condens. Mat., v. 12, n. 50, p. 10475-10480, 2000.

89 CLAUSEN, K. N. et al. Neutron-scattering and electrical transport in Nd0.5Pb0.5MnO3. **Phys-Condens. Mat.**, v. 1, n.16, p. 2721-2726, 1989.

90 HAUPT, L. et al. Search for the ferromagnetic superconducting transition in oxide based metallic compounds. **Solid State Commun.**, v. 72, n. 11, p. 1093-1097, 1989.

91 ZHAO, G. M. et al. Unusual electrical transport mechanism in the ferromagnetic state of the magnetoresistive manganitas. **J. Phys-Condens. Mat.**, v. 12, n. 23, p. L361-L366, 2000.

92 HEFFNER, R. H. et al. Ferromagnetic ordering and unusual magnetic ion dynamics in  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ . Phys. Rev. Lett., v. 77, n. 9, p. 1869-1872, 1996.

93 HUNDLEY, M. F. et al. Transport-magnetism correlations in the ferromagnetic oxide  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ . Appl. Phys. Lett., v. 67, n. 6, p. 860-862, 1995.

94 MARQUES, R. F. C. et al. Nanoparticle synthesis of  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (0.1, 0.2 and 0.3) perovskites. **IEEE T. Magn.**, v. 38, n. 5, p. 2892-2894, 2002.

95 DAGOTTO, E. et al. Colossal magnetoresistant materials: The key role of phase separation, **Phys. Rep.**, v. 344, n. 1-3, p. 1-153, 2001.

96 ALEXANDROV, A. S. et al. The essential interactions in oxides and spectral weight transfer in doped manganitas. J. Phys -Condens. Mat. v. 11, n. 48, p. L531-L539, 1999.

97 NAGAEV, E. L. Polarons and isotope effect in manganitas. **Phys. Lett. A**, v. 258, n. 1, p. 65-73, 1999.

98 EDWARDS, D. M. Ferromagnetism and electron-phonon coupling in the manganitas. Adv. Phys., v. 51, n. 5, p. 1259-1318, 2002.

99 STOBBE, E.R. et al. The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides. **Catal. Today**, v. 47, p. 161-167, 1999.

100 MOREO, A. et al. Giant cluster coexistence in doped manganites and other compounds. **Phys. Ver. Lett.**, v. 84, n. 24, p. 5568-5571, 2000.

101 TOFILD, B. C.; SCOTT, W. R. Oxidative nonstoichiometry in perovskites, an experimental survey - defect structure of an oxidized lanthanum manganite by powder neutron-diffraction. **J. Solid State Chem.**, v. 10, n. 3, p. 183-194, 1974.

102 HABEKOST, S. et. al. Neutron and x-ray-powder diffraction studies of lanthanum manganite, a nonstoichiometric perovskita. Acta Chem. Scand., v. 48, n. 5, p. 377-381, 1994.

103 MILLINI, R. et al. Structure, stoichiometry and phase purity of strontium-doped lanthanum manganite powders. J. Mat. Sci., v.29, n. 15, p. 4065-4069, 1994.

104 JUNG, J. H. et al. Magnetic-field-dependent optical studies of a layered antiferromagnet  $Pr_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$ . **Phys. Rev. B**, v. 62, n.13, p. 8634-8637, 2000.

#### VI – ANEXO

#### VI.1 – Método Rietveld [1]:

Em 1969, Rietveld [2] propôs um método de refinamento de estruturas cristalinas com dados de difração de nêutrons, baseado nas intensidades dos perfis dos picos. O método diferia dos outros até então utilizados e que faziam uso das intensidades dos picos como as observações. Nesse caso, as observações são as intensidades dos pontos obtidos num processo de varredura passo a passo, com incremento e tempo de contagem constantes, e os perfis de picos de difração eram ajustados durante o refinamento utilizando uma função de Gauss. Daqui para frente, as funções usadas no ajuste do perfil dos picos serão chamadas de funções de perfil.

Posteriormente, o método foi adaptado para a sua utilização com dados de difração de raios X, e várias funções de perfil foram testadas, como por exemplo, as funções de Lorentz, Voigt e Pearson entre outras.

O método de Rietveld (MR) produz valores refinados dos parâmetros da estrutura cristalina. O perfil é ajustado, ponto a ponto, ao obtido experimentalmente através do refinamento de vários parâmetros (largura a meia altura dos picos, fator de escala, posições atômicas, radiação de fundo, etc...) pelo método de mínimos quadrados.

O MR possui algumas vantagens sobre o método da decomposição de picos, que baseia-se nas intensidades integradas dos picos, entre as quais podemos citar:

a) Possibilidade de análise simultânea de várias fases presentes em uma amostra.

b) A grande precisão obtida nos parâmetros de rede, mesmo quando ocorre uma severa superposição de picos no difratograma.

c) Possibilidade de refinar os parâmetros de vibração anisotrópicos dos átomos.

 d) Permite realizar a análise quantitativa das fases presentes na amostra sem a necessidade de um padrão interno ou curva de calibração. Permite, também, a determinação da proporção de amorfo se um padrão interno for utilizado.

e) Permite a determinação de tamanho médio de cristalito e micro-deformações na rede.

f) Correção de orientação preferencial.

g) Possibilidade de determinar a estequiometria do material estudado.

#### VI.1.a. Intensidades dos pontos

No método de Rietveld, os dados experimentais são as intensidades obtidas num processo de varredura passo a passo com incremento em 29 e tempo de medida constantes.

A intensidade calculada  $y_{ic}$ , quando mais de uma fase cristalina está presente, é dada por:

$$y_{ic} = \sum_{f} S_{f} \sum_{k} J_{kf} L p_{kf} |F_{kf}|^{2} G_{ikf} a_{ikf} P_{kf} + y_{bi}$$
(1)

onde *S* é o fator de escala da fase **f** o qual é utilizado na análise quantitativa,  $J_k$  é a multiplicidade da  $k^a$  reflexão de Bragg,  $Lp_k$  é o fator de Lorentz-polarização,  $F_k$  o fator de estrutura onde estão todos os parâmetros estruturais,  $G_k$  é uma função para ajustar o perfil do  $k^o$  pico de Bragg (função de perfil) [3] cuja variação da largura a meia altura está relacionada com as condições experimentais, o tamanho médio de cristalito e as micro-deformações na rede,  $a_k$  é a função de assimetria,  $P_k$  é a função de orientação preferencial e  $y_{bi}$  é a intensidade da radiação de fundo (background) no  $i^o$  ponto.

# VI.1.b. Fator de Estrutura (F<sub>k</sub>)

O fator de estrutura,  $F_k$ , é a função de onda do raio X espalhado pelo plano *hkl* de uma cela unitária do cristal. A sua amplitude dá a razão da amplitude de radiação espalhada pelo plano *hkl* de uma cela unitária, pela radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições [4]. É dado por:

$$F_{K} = \sum_{j} N_{j} f_{j} \sum_{r} \exp \left[ 2 p i \left( h x_{jr} + k y_{jr} + l z_{yr} \right) \right]$$
(2)

onde *h*, *k* e *l* são os índices de Miller,  $x_j$ ,  $y_j$  e  $z_j$  são as coordenadas fracionárias da posição do  $j^{\alpha}$  átomo na cela unitária,  $N_j$  é a multiplicidade do sítio ocupado pelo  $j^{\alpha}$  átomo, e  $f_j$  é o fator de espalhamento do átomo, que é dado por:

$$f_{j} = f_{j0} \exp\left[-B_{j}(s)^{2}\right]$$
(3)

onde  $B_j$  é o parâmetro de vibração isotrópica do átomo "j", s = sen  $\theta/\lambda$  e  $f_{j0}$  é o fator de espalhamento para o átomo em repouso, que pode ser descrito por:

$$f_{j0} = \sum_{s} a_{js} \exp(-b_{js}s^{2}) + c_{j} + df_{j} + idf_{j}^{"}$$
(4)

onde  $a_{js}$ ,  $b_{js}$  e  $c_j$  são coeficientes para a correção do fator de espalhamento do átomo "j" e  $df_j$  e  $df_j$ " são as partes real e imaginária para a correção devida à dispersão anômala [5].

## VI.1.c. Fator de escala (S)

O fator de escala da fase  $\phi$  é dado por:

$$S_f = C \frac{\boldsymbol{s}_f N_{cf}^2 \boldsymbol{v}}{\boldsymbol{r}_f}$$
(5)

onde C é uma constante que depende das condições experimentais, s e r são, respectivamente, as densidades real e teórica da amostra, v é o volume da amostra atingido

pelos raios X e  $N_{cf}$  é o número de celas unitárias por unidade de volume da fase  $\phi = 1/V_{\phi}$ (onde  $V_{\phi}$  é o volume da cela unitária da fase  $\phi$ ).

#### VI.1.d. Multiplicidade (J<sub>k</sub>)

Quando feixes refletidos por diversos planos reticulares se superpõe em um único pico de difração, ocorre um aumento de intensidade de tal pico. Esse aumento de intensidade é levado em conta ao ser introduzido o fator de multiplicidade da reflexão na equação 1. Na técnica de difração de pó o valor de  $J_k$  depende da simetria do cristal. Pela equação de Bragg ( $\lambda = 2d.sen\theta$ ) torna-se evidente que com radiação monocromática, todos os planos equivalentes por simetria com mesma distância interplanar refletirão no mesmo ângulo.

## VI.1.e. Fator de Lorentz (L) e fator de polarização (p)

A radiação característica de um tubo de raios X, ao ser difratada, torna-se polarizada, sendo que a quantidade de polarização depende do ângulo de Bragg. A correção na intensidade, causada por esse efeito, é dada pelo fator de polarização (*p*):

$$p = \frac{1}{2} \left( 1 + \cos^2 2\boldsymbol{q} \right) \tag{6}$$

Para o fator de Lorentz (*L*) tem-se que:

- mesmo se o feixe de raios X incidente for monocromatizado por um cristal, de não será estritamente monocromático;

- o feixe de raios X incidente é divergente.

Essas características contribuem para uma maior probabilidade de reflexão do plano em virtude de sua orientação, ou do tempo em que ele permanece em posição de reflexão. O fator de Lorentz para o difratometro de pó ( $\theta$ -2 $\theta$ ) é dado por [6]:

$$L = \frac{1}{\operatorname{sen} 2\boldsymbol{q} . \operatorname{sen} \boldsymbol{q}}$$
(7)

# VI.1.f. Função de perfil (G)

É uma função utilizada para ajustar a forma dos picos em um padrão de difração, durante o refinamento pelo método de mínimos-quadrados.

Alguns resultados, como os parâmetros térmicos, são sensíveis à função do perfil; sendo assim, a função deve ser escolhida adequadamente.

Algumas funções mais utilizadas para ajuste do perfil de difração são:

- Pseudo-Voigt (pV):

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G$$
(8)

onde o parâmetro h é igual a  $N_A + N_B^*(2\theta)$ , sendo  $N_A$  e  $N_B$  parâmetros refináveis. L e G, são as funções de Lorentz e Gauss, respectivamente, e são definidas por:

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{\pi . H_K} . exp\left(-C_0 \left(2\theta_i - 2\theta_K\right)^2 / H_K^2\right)$$
(9)

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{\pi H_K} \cdot 1/(1 + C_1(2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2)$$
(10)

onde  $C_0 = 4.ln2$ ,  $C_1 = 4$  e  $H_K$  é a largura total a meia altura (FWHM) da k reflexão de Bragg, definida por:  $H_K^2 = U.tg^2 q + V.tg q + W$ , onde U, V e W são parâmetros refináveis.

- Pseudo-Voigt modificada de Thompson-Cox-Hastings (TCHZ):

$$TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G$$
(11)

onde:  $\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3$ 

 $q = \Gamma_{\!\!\! L} \, / \Gamma$ 

$$\Gamma = \left(\Gamma_{G}^{5} + A\Gamma_{G}^{4}\Gamma_{L} + B\Gamma_{G}^{3}\Gamma_{L}^{2} + C\Gamma_{G}^{2}\Gamma_{L}^{3} + D\Gamma_{G}\Gamma_{L}^{4} + \Gamma_{L}^{5}\right)^{0.2} = H_{K}$$

$$A = 2.69269 \qquad B = 2.42843$$

$$C = 4.47163 \qquad D = 0.07842$$

$$\Gamma_{\rm G} = \left( U.\text{tg}^2 \theta + V.\text{tg}\theta + W + Z/\cos^2 \theta \right)^2$$
(12)

$$\Gamma_{\rm L} = X.tg\theta + Y/\cos\theta \tag{13}$$

- Pearson VII (P7):

$$P7 = \frac{C_4}{H_K} \left( 1 + 4 * \left( 2^{1/m} - 1 \right) \left( 2\theta_i - 2\theta_K \right)^2 / H_K^2 \right)^{-m}$$
(14)

onde o parâmetro *m* é definido por  $N_A + N_B/2\theta + N_C/(2\theta)^2$ , sendo  $N_A$ ,  $N_B$  e  $N_C$  parâmetros

refináveis; e 
$$C_4 = \frac{2}{\sqrt{p}} \frac{(1+A)}{H_K} \left[ \frac{1}{\frac{A\Gamma(m_L - 0.5)}{\sqrt{2^{1/m_L} - 1} \Gamma(m_L)} + \frac{\Gamma(m_H - 0.5)}{\sqrt{2^{1/m_H}} \Gamma(m_H)}} \right].$$

- Split Pearson VII (SP7)

Split Pearson VII - baixo ângulo (SP7-L)

$$(SP7 - L) = C_4 \left[ 1 + \left(\frac{1+A}{A}\right)^2 \left(2^{1/m_L} - 1\right) \left(2\boldsymbol{q}_i - 2\boldsymbol{q}_K\right)^2 \right]^{-m_L}$$
(15)

Split Pearson VII - alto ângulo (SP7-H)

$$(SP7 - H) = C_4 \Big[ 1 + (1 + A)^2 (2^{1/m_H} - 1) (2\boldsymbol{q}_i - 2\boldsymbol{q}_K)^2 \Big]^{-m_H}$$
(16)

onde A é o parâmetro de assimetria refinável. Os parâmetros  $m_L$  e  $m_H$  podem ser refinados individualmente em função de 2 $\theta$ , da mesma forma que o parâmetro *m* na função Pearson VII simples.

O padrão de difração calculado é obtido da multiplicação do valor da função de perfil em um ponto pela intensidade integrada da reflexão de Bragg que contribui para a intensidade naquele ponto. O perfil calculado é ajustado ao padrão observado pela variação dos parâmetros da largura a meia altura, estruturais e instrumentais.

# VI.1.g. Função de assimetria (a<sub>ik</sub>)

Essa função está relacionada com a assimetria do pico devido às aberrações instrumentais e características físicas da amostra, e é dada por [2]:

$$a_{ik} = 1 - \frac{A(sinal\Delta 2\boldsymbol{q}).(\Delta 2\boldsymbol{q})^2}{tg\,\boldsymbol{q}_k}$$
(17)

onde A é o parâmetro de assimetria que também é ajustado no refinamento pelo método de mínimos-quadrados e  $D2q = 2q_i - 2q_K$ .

## VI.1.h. Função de orientação preferencial (P<sub>k</sub>)

O fenômeno chamado "orientação preferencial" surge quando há uma forte tendência dos cristalitos a se orientarem. Um caso de orientação preferencial facilmente visualizado é quando um pó é empacotado dentro de um porta-amostra horizontal, utilizando por exemplo, um vidro escorregadio. A tendência é os cristais se orientarem para as faces de um plano, resultando que as intensidades difratadas por esse plano deverão ser desproporcionalmente fortes.

Como a orientação preferencial produz distorções sistemáticas das intensidades refletidas, uma função de orientação preferencial para que sejam feitas as correções necessárias é definida por [7]:

$$P_{k} = \left(p_{2} + (1 - p_{2})\exp(-p_{1}\boldsymbol{a}_{h}^{2})\right)$$
(18)

onde  $p_1$  e  $p_2$  são parâmetros refináveis e  $\alpha_h$  é o ângulo entre o vetor espalhamento da reflexão k e a direção da orientação preferencial. Esta função é usada apenas quando o grau de orientação preferencial não é muito grande. Nos refinamentos de Rietveld com dados de

um difratômetro de raios X ( $\theta$ -2 $\theta$ ), podem ser consideradas funções mais bem definidas, como por exemplo, a de March-Dollase.

Em 1986, Dollase mostrou o desempenho superior da função de March para correções de orientação preferencial. Muitos autores incorporaram essa função em seus programas de refinamentos pelo método de Rietveld. A função March-Dollase é dada por:

$$P_{K} = \left(p_{1}^{2}\cos^{2}\boldsymbol{a}_{K} + (1/p_{1})\sin^{2}\boldsymbol{a}_{K}\right)^{-3/2}$$
(19)

# VI.1.i. Intensidade da radiação de fundo (y<sub>bi</sub>)

A intensidade da radiação de fundo do  $i^2$  passo,  $y_{bi}$ , pode ser obtida de uma função. Em geral, a radiação de fundo deve sempre ser refinada devido a simplicidade do modelo. Uma função simples que tem sido usada é um polinômio de  $5^{\underline{a}}$  ordem, dado por:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^{5} B_m \left[ \left( 2\boldsymbol{q}_i / BKPOS \right) - 1 \right]^m$$
(20)

onde BKPOS é a origem do polinômio, ou seja, para  $2\mathbf{q}_i = BKPOS$ , o valor de  $y_{bi}$  é igual a  $B_0$ . Esse é um bom valor para o início do refinamento da radiação de fundo, com todos os outros  $B_j$ 's = 0 (j = 1,...,5).

# VI.1.j. Método de Mínimos-quadrados

Os refinamentos pelo método de Rietveld são realizados pelo método de mínimosquadrados, cuja função minimização, S<sub>y</sub>, é dada por:

$$S_{y} = \sum_{i} w_{i} (y_{i} - y_{ic})^{2}$$
(21)

onde o peso  $w_i$  é igual ao inverso da variança da intensidade naquele ponto, ou seja,  $w_i = 1/y_i$ ,

 $y_i = intensidades observadas no passo i^o$ ,

 $y_{ic} = intensidades \ calculadas \ no \ passo \ i^{o}.$ 

# VI.1.k. Indicadores da qualidade do refinamento

Alguns índices auxiliam no julgamento da qualidade dos refinamentos, são eles:

R<sub>B</sub> - fator de Bragg,

$$R_{B} = \frac{\sum \left| \left( \left| I_{k}(obs)\right| \right) - \left( I_{k}(calc) \right) \right|}{\sum \left( \left| I_{k}(obs)\right| \right)}$$
(22)

o qual dá indicação da qualidade dos parâmetros estruturais refinados, onde ' $I_k$ (obs)' não é realmente observado, é a intensidade integrada atribuída a reflexão de Bragg (hkl) no final dos ciclos de refinamentos, obtida da maneira descrita por Rietveld [2].

$$'I_{k}(obs)' = \sum_{j} w_{j} J_{k} L p_{k} \left| F_{k} \right|^{2} \frac{y_{j}(obs)}{y_{j}(calc)}$$
(23)

R<sub>p</sub>: índice de perfil,

$$R_{P} = \frac{\sum \left| y_{i}(obs) - y_{i}(calc) \right|}{\sum y_{i}(obs)}$$
(24)

 $R_{_{WP}}$ : R-perfil ponderado, definido por:

$$R_{wp} = \frac{\sum_{i} w_i (y_i(obs) - y (calc))^2}{\sum_{i} w_i y_i^2 (obs)}$$
(25)

Observe que o numerador em  $R_{wp}$  é a própria função minimização, sendo, portanto a que nos dá a melhor indicação da qualidade do refinamento.

 $R_e$ : valor estatísticamente esperado para o  $R_{wp}$ 

$$R_{e} = \left[\frac{(N - NP)}{\sum w_{i} (y_{i(obs)})^{2}}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(26)

onde NP é o número de parâmetros refinados e N é o número de observações.

É considerado o melhor resultado aquele que fornecer um difratograma de raios X calculado mais próximo possível do observado. Ou seja, o que fornecer o mais baixo índice  $R_{wp}$ .

S: "goodness of fit", compara o valor de  $R_{wp}$  obtido no refinamento com o esperado  $R_e$  ou seja,

$$\mathbf{S} = \mathbf{R}_{wp}/\mathbf{R}_{e} \tag{27}$$

Um índice S em torno de 1,0 indica que o refinamento está completo; estatisticamente falando, ele não pode ficar melhor, uma vez que o índice R-perfil ponderado já atingiu o valor esperado ( $R_e$ ).

A estatística de Durbin-Watson, *d*, fornece o grau de correlação serial no refinamento, e é definida por [8]:

$$d = \sum_{i=2}^{N} \left( \Delta y_i - \Delta y_{i-1} \right)^2 / \sum_{i=1}^{N} \left( \Delta y_i \right)^2$$
(28)

137

onde  $\Delta y_i = y_{oi} - y_{ci}$ . Esse índice indica a precisão dos desvios-padrão dos resultados obtidos no final do refinamento [9].

- [1] YONG, R. A., in "The Rietveld Method", Oxford University Press, 1995.
- [2] RIETVELD, H. M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J.
- Appl. Crystallogr., v. 2, p. 65-&, Part 2, 1969.
- [3] YOUNG, R. A., et al., Profile shape functions in Rietveld refinements. J. Appl.
- Crystallogr., v. 15, p. 430-438, 1982.
- [4] LONSDALE, K., Structure Factor Tables, London, Bell (1935).
- [5] LIPSON, H., et al., in: The Determination of Crystal Structures. 3ª ed., C. Univ. Press
- [6] KLUG, H. P., et al., X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous
- Materials. John Wiley & Sons, New York, 2ª ed., 1974.
- [7] AHTEE, M., et al., Correction for preferred orientation in Rietveld refinement.
- **J. Appl. Crystallogr.**, v. 22, p. 261-268, Part 3, 1989.
- [8] ALONSO, J. A., et al., Oxygen vacancy ordering in the defect pyrochlore pb2[tisb]o6.5
- a rietveld refinement of neutron powder diffraction data.
- Acta Crystallogr., v. C 45, p. 3-7, 1989.
- [9] DURBIN, J., et al., Testing for serial correlation in least squares regression.
- Biometrika, v. 38, n. 1-2, p. 159-178, 1951.