

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Cássio Morilla dos Santos

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS $\text{HoMn}_{1-x}(\text{Ni,Co})_x\text{O}_3$

Bauru
2011

Cássio Morilla dos Santos

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS $\text{HoMn}_{1-x}(\text{Ni,Co})_x\text{O}_3$

Tese de doutoramento apresentada à Universidade Estadual Paulista, como parte dos pré-requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Professor Dr. Paulo Noronha Lisboa-Filho.

Bauru
2011

Santos, Cássio Morilla dos.

Síntese e caracterização de compostos $\text{HoMn}_{1-x}(\text{Ni,Co})_x\text{O}_3$ / Cássio Morilla dos Santos, 2011.

160 f. : il.

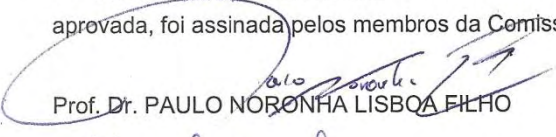
Orientador: Paulo Noronha Lisboa-Filho

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2011

1. Manganitas óxidas. 2. Método de Pechini. 3. Difração de raios X. 4. Refinamento Rietveld. 5. Medidas magnéticas. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE CÁSSIO MORILLA DOS SANTOS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURÚ.

Aos 11 dias do mês de março do ano de 2011, às 14:30 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-Graduação, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. FABIO FURLAN FERREIRA do(a) Centro de Ciências Naturais e Humanas / Universidade Federal do ABC, Prof. Dr. MANUEL HENRIQUE LENTE do(a) Departamento de Ciências e Tecnologia / Universidade Federal de São Paulo, Prof. Dr. ANDRÉ MAURÍCIO BRINATTI do(a) Departamento de Física / Universidade Estadual de Ponta Grossa, Prof. Dr. GUINTHER KELLERMANN do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Paraná, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de CÁSSIO MORILLA DOS SANTOS, intitulado "Síntese e Caracterização de Compostos $\text{Ho}(\text{Ni},\text{Co})_{1-x}\text{MnxO}_3$ ". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO


Prof. Dr. FABIO FURLAN FERREIRA


Prof. Dr. MANUEL HENRIQUE LENTE


Prof. Dr. ANDRÉ MAURÍCIO BRINATTI


Prof. Dr. GUINTHER KELLERMANN

Dedico esse trabalho aos meus pais Sergio e Nádia, e à
minha irmã Ana, por todo amor, respeito e esforços,
que sempre me ajudaram a progredir e a crescer.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Sergio Morilla dos Santos e Nádia Regina Morilla dos Santos, por todo amor, respeito, apoio, conselhos, paciência, e ensinamentos que obtive em todas as etapas de minha vida.

Ao meu tio César Augusto Schultz, por ser um exemplo de pessoa que apesar de todas as dificuldades na vida, sempre demonstrou e compartilhou otimismo e vontade.

Ao meu orientador professor Dr. Paulo Noronha Lisboa-Filho, pela oportunidade da realização de meu doutorado, além da paciência, ajuda e conselhos, fundamentais não só para o desenvolvimento e a conclusão desse trabalho, mas para a vida.

À Camilla dos Santos Zanatta, pelo carinho, respeito, e por todo apoio que me deu nos momentos mais difíceis em Bauru. Por me mostrar que apesar dos obstáculos da vida, sempre devemos continuar trabalhando com ética, paciência e vontade.

Ao professor Dr. José Humberto Dias da Silva, por todo incentivo e ensinamentos adquiridos durante as disciplinas e o estágio docência.

À professora Dra. Ignez Caracelli, que através da disciplina de Cristalografia Física, me ajudou a escolher o rumo que tomei em meu doutorado.

Ao professor Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos, por toda a ajuda durante o Curso de Rietveld, e pela paciência em responder minhas inúmeras dúvidas durante os meus refinamentos.

Ao professor Dr. Fábio Furlan Ferreira, pela ajuda prestada durante minha estada no Laboratório Nacional de Luz *Síncrotron* (LNLS), e através de nossas conversas, servir de referência para crescer profissionalmente com humildade e respeito.

Ao professor Dr. Wilson Aires Ortiz, do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, pelo uso do PPMS.

Ao professor Dr. Edson Sardella, por seu incentivo, e pelas preciosas opiniões nas épocas mais conturbadas de meu doutoramento.

Para Leandro Moreira de Campos Pinto e André Luis de Jesus Pereira, por todo apoio e ajuda que me deram, e pelas divertidas cervejadas.

Para Cesar Vanderlei Deimling, Maycon Motta e Rafael Zadorosny, por toda paciência, ajuda, e esclarecimentos durante as minhas estadas na Universidade Federal de São Carlos para as medidas de magnetização.

Aos técnicos Carlos e William, pelos inúmeros reparos e concertos realizados no laboratório.

A CAPES pela bolsa de doutoramento, e ao Laboratório Nacional de Luz *Síncrotron* (LNLS), pelo uso de suas instalações para a realização das medidas de difração de raios X.

O valor do homem é determinado, em primeira linha, pelo grau e pelo sentido em que se libertou do seu ego.

Albert Einstein

RESUMO

Nesse trabalho foi realizado o processo de síntese, e a caracterização estrutural e magnética de compostos $\text{HoMn}_{1-x}(\text{Ni,Co})_x\text{O}_3$ de estrutura perovskita. As sínteses das amostras foram realizadas por meio do método dos precursores poliméricos modificado. Após a síntese e a remoção do solvente, a resina polimérica formada foi tratada em $350\text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$ para a remoção dos constituintes orgânicos, seguida de tratamentos térmicos em $500\text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$ e $900\text{ }^\circ\text{C}/20\text{h}$ para a obtenção da fase cristalina. Para a caracterização estrutural foi utilizada a linha D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz *Síncrotron* (LNLS), onde comprimentos de onda de raios X abaixo da borda de absorção do cobalto, do manganês e do níquel, foram utilizados. A formação das fases $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ e $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, foram observadas pela técnica da difração de raios X. Com o método de refinamento Rietveld para a amostra $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, foi determinado que o cobalto e o níquel apresentaram ocupações similares, no topo e na base da cela unitária, enquanto que o manganês ocupou preferencialmente o plano 002. A resposta magnética das amostras foi estudada através de curvas de magnetização em função da temperatura, e do campo magnético aplicado. As curvas ZFC demonstraram uma resposta paramagnética associada ao momento magnético do hólmio, além da coexistência de ferromagnetismo, antiferromagnetismos e ferrimagnetismo, devido às sub-redes formadas pelos metais de transição. As curvas FC evidenciaram o fenômeno da inversão de spin, associado à interação entre as sub-redes formadas pelos metais de transição com a sub-rede formada pela terra-rara, considerando um mecanismo de interação de troca antiferromagnética.

Palavras-chave: Manganitas óxidas, método de Pechini, difração de raios X, refinamento Rietveld, medidas magnéticas.

ABSTRACT

In this work was accomplished the synthesis process and structural and magnetic characterization of $\text{HoMn}_{1-x}(\text{Ni,Co})_x\text{O}_3$ compounds of perovskite structure. The samples synthesis were performed through modified polymeric precursor method. After synthesis and solvent removal, the polymer resin formed was treated at $350\text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$ for organic constituents removal, followed by heating treatment at $500\text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$ and $900\text{ }^\circ\text{C}/20\text{h}$ to obtain the crystalline phase. For structural characterization, it was used D10B-XPD beam line of Laboratório Nacional de Luz *Síncrotron* (LNLS), where X-rays wavelengths below cobalt, manganese and nickel absorption edge, were used. The formation of $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ and $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ phases were observed by X-ray diffraction technique. By Rietveld refinement method for sample $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, it was determined that cobalt and nickel had similar occupations at the top and bottom of unit cell, while the manganese preferentially occupied plan 002. The magnetic response of samples was studied through magnetization curves according to the temperature function and the applied magnetic field. The ZFC curves showed a paramagnetic response associated to holmium magnetic moment, and ferromagnetism, antiferromagnetism and ferrimagnetism coexistence, due to sublattices formed by transition metals. The FC curves evidenced the spin reversal phenomenon, associated to the interaction between the sublattice formed by transition metals with sublattices formed by rare-earth, considering a mechanism of antiferromagnetic exchange interaction.

Keywords: Manganite oxides, Pechini method, X-ray diffraction, Rietveld refinement, magnetic measurements.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 -	Difratograma das fases DyMnO_3 e HoMnO_3 (WANG, 2005)	22
Figura 2.2 -	Cela unitária da fase DyMnO_3 de simetria ortorrômbica (MORI, 2000)	23
Figura 2.3 -	Curvas da susceptibilidade magnética (<i>inset</i>) e seu inverso em função da temperatura, para a amostra HoMnO_3 de simetria ortorrômbica sob a aplicação de um campo de $H=5$ kOe (MUÑOZ, 2001)	24
Figura 2.4 -	Ordenamento magnético das sub-redes de manganês nos compostos LaMnO_3 e HoMnO_3 (MUÑOZ, 2001)	24
Figura 2.5 -	Curvas da susceptibilidade magnética e seu inverso (<i>inset</i>) em função da temperatura, para a amostra HoMnO_3 de simetria hexagonal sob a aplicação de um campo de $H=1$ kOe (ALONSO, 2001)	25
Figura 2.6 -	Difratograma da fase TRNiO_3 (TR=samário, európio, gadolínio, disprósio, hólmio e ítrio) (ALONSO, 1999b)	27
Figura 2.7 -	Susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras DyMnO_3 e GdMnO_3 (ALONSO, 1999a)	27
Figura 2.8 -	Difração de nêutrons da fase HoCoO_3 de simetria ortorrômbica (ALONSO, 2006)	29
Figura 2.9 -	Difração de nêutrons da fase $\text{ErCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ (ANTUNES, 2007a)	30
Figura 2.10 -	Curvas ZFC (círculos brancos) e FC (círculos pretos) para amostra $\text{ErMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, sob aplicação de um campo de $H=250$ Oe (ANTUNES, 2007a)	31
Figura 2.11 -	Curvas de magnetização por campo para a amostra $\text{ErMn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_3$, sob a aplicação de um campo de $H=250$ Oe em diferentes temperaturas (ANTUNES, 2007a)	32
Figura 2.12 -	Curvas de magnetização por campo para a amostra $\text{ErMn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_3$ em $T=2$ K (ANTUNES, 2007a)	33
Figura 2.13 -	Curvas de magnetização por temperatura e magnetização por campo (<i>inset</i>) para a amostra $\text{ErMn}_{0.60}\text{Co}_{0.40}\text{O}_3$ em $T=2$ K	

	(ANTUNES, 2007b)	33
Figura 2.14 -	Curvas ZFC (círculos brancos) e FC (círculos pretos) para os compostos $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ e $\text{GdMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, sob a aplicação de um campo de $H=250$ Oe (BARAHONA, 2008)	35
Figura 2.15 -	Curva de magnetização por campo analisada em $T=2$ K para a fase $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (BARAHONA, 2008)	36
Figura 2.16 -	Curva de magnetização por campo analisada em $T=2$ K para a fase $\text{GaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (BARAHONA, 2008)	37
Figura 2.17 -	Curvas ZFC e FC do filme fino de $\text{GaMn}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{O}_3$ depositado sobre substrato de SrTiO_3 , sob a aplicação de um campo de $H=20$ Oe (YANWEI, 2005)	38
Figura 2.18 -	Curva de magnetização por campo do filme fino de $\text{GaMn}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{O}_3$ depositado sobre substrato de SrTiO_3 em $T=5$ K (YANWEI, 2005)	39
Figura 2.19 -	Curva de magnetização por campo do filme fino $\text{GaMn}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{O}_3$ depositado sobre substrato de SrTiO_3 em $T=50$ K (YANWEI, 2005)	39
Figura 3.1 -	Reação de quelação (LOPES, 2004)	43
Figura 3.2 -	Reação de poliesterificação (LOPES, 2004)	44
Figura 3.3 -	Diagrama do método de Pechini	44
Figura 3.4 -	Perovskita cúbica ideal (a) e sítios octaédricos (BO_6) (b) (Vargas, 2007)	46
Figura 3.5 -	Seção reta de um tubo de raios X convencional (CULLITY, 2001)	47
Figura 3.6 -	Produção de raios X a nível atômico (BLEICHER, 2000)	48
Figura 3.7 -	Espectro de raios X contínuo e característico de um alvo de molibdênio (CULLITY, 2001)	49
Figura 3.8 -	Definição de uma estrutura cristalina no plano bidimensional ...	51
Figura 3.9 -	Os sistemas cristalinos (ASKELAND, 2003)	52
Figura 3.10 -	As redes cristalinas de Bravais (LQES, 2010)	53
Figura 3.11 -	Espaçamento interplanar (PUREUR, 2001)	57
Figura 3.12 -	Difração de raios X em um cristal (CARACELLI, 2008)	59
Figura 3.13 -	Espalhamento por dois átomos separados por um vetor da	

	rede (PUREUR, 2001)	60
Figura 3.14 -	Distâncias interplanares nos sistemas cristalinos (CULLITY, 2001)	62
Figura 3.15 -	Fator de espalhamento para o íon Ho^{+3}	64
Figura 3.16 -	Espalhamento de radiação por uma cela unitária que contém uma base (PUREUR, 2001)	66
Figura 3.17 -	Fatores de espalhamento abaixo da borda de absorção do cobalto	73
Figura 3.18 -	Fatores de espalhamento abaixo da borda de absorção do manganês	73
Figura 3.19 -	Fatores de espalhamento abaixo da borda de absorção do níquel	73
Figura 3.20 -	Mecanismo de <i>superexchange</i> em um óxido magnético (BLUNDEL, 2001)	83
Figura 3.21 -	Mecanismo de dupla troca para um acoplamento entre Mn^{+3} e Mn^{+4} . Em (a) íons ferromagneticamente alinhados, em (b) íons antiferromagneticamente alinhados (BLUNDEL, 2001)	84
Figura 3.22 -	Determinação gráfica da magnetização para qualquer campo e temperatura em um ferromagneto (CYROT, 2005)	88
Figura 3.23 -	Variação térmica da magnetização espontânea $M_S(T)$, e o recíproco da susceptibilidade magnética para um material ferromagnético (CYROT, 2005)	90
Figura 3.24 -	Representação teórica da variação térmica da magnetização espontânea (M_S), e da susceptibilidade paramagnética recíproca (χ^{-1}) em um ferromagneto (CYROT, 2005)	91
Figura 3.25 -	Rede antiferromagnética: Rede de spins (a), magnetização em função do campo magnético externo (b), e o inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura (c) (CYROT, 2005)	92
Figura 3.26 -	Variação teórica do recíproco da susceptibilidade de um material ferrimagnético (CYROT, 2005)	97
Figura 4.1 -	Elementos da linha D10B-XPD (FERREIRA, 2009)	103
Figura 4.2 -	Exemplos de curvas ZFC e FC	106

Figura 4.3 -	Valores de θ relacionados ao comportamento magnético (BLUNDELL, 2001)	107
Figura 4.4 -	Curva teórica de histerese	108
Figura 5.1 -	Refinamento Rietveld da amostra HoMnO_3	109
Figura 5.2 -	Refinamento Rietveld da amostra HoNiO_3 tratada em atmosfera de ar	112
Figura 5.3 -	Refinamento Rietveld da amostra HoNiO_3 tratada em fluxo de oxigênio	112
Figura 5.4 -	Refinamento Rietveld da amostra HoNiO_3 tratada em pressão de oxigênio	113
Figura 5.5 -	Refinamento Rietveld da amostra HoCoO_3	114
Figura 5.6 -	Refinamento Rietveld da amostra $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$	116
Figura 5.7 -	Cela unitária da fase $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ refinada	117
Figura 5.8 -	Refinamento Rietveld da amostra $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$	118
Figura 5.9 -	Cela unitária da fase $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ refinada	119
Figura 5.10 -	Refinamento da amostra $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ coletada no difratômetro convencional da RIGAKU com radiação $\text{CuK}\alpha$	120
Figura 5.11-	Amostra analisada com radiação abaixo da borda de absorção do cobalto	121
Figura 5.12 -	Amostra analisada com radiação abaixo da borda de absorção do manganês	122
Figura 5.13 -	Amostra analisada com radiação abaixo da borda de absorção do Níquel	122
Figura 5.14 -	Cela unitária da amostra $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$	123
Figura 5.15 -	Gráficos de Williamson-Hall.	126
Figura 5.16 -	Curvas ZFC e FC da amostra HoMnO_3 medida em um campo $H=50$ Oe	128
Figura 5.17 -	Curvas ZFC e FC da amostra HoMnO_3 medida em um campo $H=500$ Oe	129
Figura 5.18 -	Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra HoMnO_3	130
Figura 5.19 -	Curvas ZFC e FC da amostra HoCoO_3 medida em um campo $H=50$ Oe	130

Figura 5.20 -	Curvas ZFC e FC da amostra HoCoO_3 medida em um campo $H=500$ Oe	131
Figura 5.21 -	Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra HoCoO_3	131
Figura 5.22 -	Curva de magnetização por campo para amostra HoMnO_3 obtida em 10 K	132
Figura 5.23 -	Curva de magnetização por campo para a amostra HoCoO_3 obtida em 10 K	133
Figura 5.24 -	Curvas ZFC e FC da amostra $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ em um campo $H=50$ Oe	134
Figura 5.25 -	Curvas ZFC e FC da amostra $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ em um campo $H=500$ Oe	135
Figura 5.26 -	Curvas ZFC e FC da amostra $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ em um campo $H=5000$ Oe	136
Figura 5.27 -	Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$	136
Figura 5.28 -	Curva de magnetização por campo para a amostra $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ obtida em 2 K	137
Figura 5.29 -	Curva de magnetização por campo para a amostra $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ obtida em 5 K	137
Figura 5.30 -	Curva de magnetização por campo para a amostra $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ obtida em 50 K	138
Figura 5.31 -	Curva de magnetização por campo para a amostra $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ obtida em 150 K	138
Figura 5.32 -	Curvas ZFC e FC da amostra $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ em um campo $H=50$ Oe	139
Figura 5.33 -	Curvas ZFC e FC da amostra $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ em um campo $H=500$ Oe	140
Figura 5.34 -	Curvas ZFC e FC da amostra $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ em um campo $H=5000$ Oe	141
Figura 5.35 -	Curva de magnetização por campo para a amostra $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ obtida em 2 K	142
Figura 5.36 -	Curva de magnetização por campo para a amostra	

	HoCo _{0.50} Mn _{0.50} O ₃ obtida em 3 K	142
Figura 5.37 -	Curva de magnetização por campo para a amostra HoCo _{0.50} Mn _{0.50} O ₃ obtida em 4 K	143
Figura 5.38 -	Curva de magnetização por campo para a amostra HoCo _{0.50} Mn _{0.50} O ₃ obtida em 5 K	143
Figura 5.39 -	Curva de magnetização por campo para a amostra HoCo _{0.50} Mn _{0.50} O ₃ obtida em 50 K	144
Figura 5.40 -	Curva de magnetização por campo para a amostra HoCo _{0.50} Mn _{0.50} O ₃ obtida em 150 K	144
Figura 5.41 -	Curvas ZFC e FC da amostra HoNi _{0.25} Co _{0.25} Mn _{0.50} O ₃ em um campo H=50 Oe	145
Figura 5.42 -	Curvas ZFC e FC da amostra HoNi _{0.25} Co _{0.25} Mn _{0.50} O ₃ em um campo H=500 Oe	146
Figura 5.43 -	Curvas ZFC e FC da amostra HoNi _{0.25} Co _{0.25} Mn _{0.50} O ₃ em um campo H=500Oe	147
Figura 5.44 -	Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra HoNi _{0.50} Co _{0.50} Mn _{0.50} O ₃	148
Figura 5.45 -	Curva de magnetização por campo para a amostra HoNi _{0.25} Co _{0.25} Mn _{0.50} O ₃ obtida em 2 K	149
Figura 5.46 -	Curva de magnetização por campo para a amostra HoNi _{0.25} Co _{0.25} Mn _{0.50} O ₃ obtida em 10 K	149
Figura 5.47 -	Curva de magnetização por campo para a amostra HoNi _{0.25} Co _{0.25} Mn _{0.50} O ₃ obtida em 50 K	150
Figura 5.48 -	Curva de magnetização por campo para a amostra HoNi _{0.25} Co _{0.25} Mn _{0.50} O ₃ obtida em 150 K	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 -	Fatores de multiplicidade (CULLITY, 2001)	67
Tabela 4.1 -	Materiais químicos utilizados nas sínteses	98
Tabela 4.2 -	Quantidades utilizadas nas sínteses	99
Tabela 4.3 -	Tratamentos térmicos utilizados visando a formação da fase ...	100
Tabela 5.1 -	Informações obtidas após o refinamento da fase HoMnO_3	110
Tabela 5.2 -	Informações obtidas após o refinamento da fase HoCoO_3	115
Tabela 5.3 -	Informações obtidas após o refinamento da fase $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$	117
Tabela 5.4 -	Informações obtidas após o refinamento da fase $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$	119
Tabela 5.5 -	Intensidade percentual comparativa	124
Tabela 5.6 -	Tamanho de cristalito isotrópico da amostra $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$	124
Tabela 5.7 -	Informações obtidas após o refinamento da fase $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$	125
Tabela 5.8 -	Estimativa do tamanho de cristalito anisotrópico e da microdeformação	125

.

.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1 Compostos TRMTO_3 (TR=terra-rara, MT=metal de transição)	21
2.2 Compostos TRMnMTO_3 (TR=terra-rara, MT=metal de transição)	29
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	41
3.1 Processo “Sol-Gel”	41
3.2 Método dos Precursores Poliméricos Modificado (Método de Pechini)	42
3.3 Fator de Tolerância	45
3.4 Raios X	46
3.4.1 Filtros e monocromadores	50
3.5 Aspectos da Cristalografia Física	50
3.6 Rede Recíproca	54
3.7 Difração de Raios X	58
3.7.1 Formulação de Bragg para a difração de raios X	58
3.7.2 Formulação de Laue para a difração de raios X	60
3.8 Informações Contidas em um Difratoograma	61
3.8.1 Parâmetros de rede e volume da cela unitária	62
3.8.2 Cálculos de intensidades	63
3.8.3 Cálculo de tamanho de cristalitos	68
3.9 Refinamento Rietveld	70
3.9.1 Análise anisotrópica	76
3.9.2 Índices de refinamento	78
3.10 Modelo Magnético em Escala Microscópica	79
3.10.1 A origem das interações de troca	79
3.10.2 Interação de troca e a aproximação do campo médio	84
3.10.3 Ferromagnetismo no modelo de campo molecular	87
3.10.4 Antiferromagnetismo no modelo de campo molecular	92
3.10.5 Ferrimagnetismo no modelo de campo molecular	95
4. MATERIAIS E MÉTODOS	98
4.1 Síntese das Amostras	98

4.2 Difração de Raios X e Refinamento Rietveld	100
4.3 A Linha D10B-XPD	103
4.4 Medidas de Magnetização	106
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	109
5.1 Caracterização Estrutural	109
5.2 Caracterização Magnética	127
6. CONCLUSÕES	152
REFERÊNCIAS	154

1. INTRODUÇÃO

O estudo de manganitas de estrutura perovskita, contendo um elemento terra-rara e um metal de transição, recebeu importante incentivo e obteve consideráveis avanços desde a descoberta do efeito da magnetoresistência (BRINKS, 2001). Observa-se essa importância pelo grande número de publicações científicas encontradas na literatura, que descrevem além do processo de síntese, a caracterização estrutural e magnética desses compostos. Atualmente, não somente compostos do tipo TRMnTO_3 (TR=terra-rara e MT=metal de transição) são sintetizados, mas também compostos dopados a partir dessas estruturas, uma vez que também exibem características magnéticas importantes não totalmente elucidadas (ANTUNES, 2007a) (MUÑOZ, 2001).

Diferentes rotas de síntese têm sido utilizadas para a obtenção das fases $\text{TRMn}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}_3$, desde sínteses baseadas nas tradicionais rotas por reação em estado sólido (ANTUNES, 2007a), como também por rotas químicas (BARAHONA, 2008). Os compostos obtidos por meio de rotas físicas apresentam de maneira geral, baixa uniformidade microestrutural e grãos relativamente grandes. Em contrapartida, os métodos de síntese por rotas químicas podem muitas vezes apresentar vantagens, uma vez que essa metodologia permite o controle das etapas do processo de síntese, além da necessidade de tratamentos térmicos a temperaturas mais baixas comparadas com as rotas físicas. Desse modo, métodos derivados da síntese “Sol-Gel”, como o método dos precursores poliméricos modificado é amplamente utilizado (CUSHING, 2004).

Em termos de caracterização estrutural, a técnica da difração de raios X (DRX) associada ao método de refinamento Rietveld (RIETVELD, 1969) é bastante valiosa, pois esse método permite a extração de diversas informações estruturais e físicas das amostras estudadas. É possível, por exemplo, determinar os parâmetros de rede da cela unitária, as posições dos átomos, as distâncias e os ângulos interatômicos, além do tamanho de cristalito e a microdeformação (ANTUNES, 2008) (FARHOUDI, 2009) (LISBOA-FILHO, 2004). Com a utilização de feixes de raios X de diferentes energias, podem ser realizados estudos mais complexos em estruturas compostas por elementos químicos próximos entre si na tabela periódica, uma vez que esses não são diferenciados com as radiações utilizadas em difratômetros convencionais (FERREIRA, 2006) (FERREIRA, 2008).

Outro ponto importante, agora em relação às propriedades magnéticas, é relacionado com as interações envolvidas nas diferentes sub-redes presentes nos compostos do tipo $\text{TRMn}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}_3$. Fenômenos importantes como ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo e paramagnetismo, podem ser associados à sub-rede formada pela terra-rara, e às sub-redes formadas pelos metais de transição. O processo de substituição de átomos de manganês por metais de transição permite, por exemplo, a presença de íons divalentes e trivalentes de metais de transição, junto ao manganês no estado de oxidação três e quatro. Isso interfere nas interações entre as sub-redes citadas, e altera drasticamente as propriedades magnéticas dos compostos (ANTUNES, 2007a) (BARAHONA, 2008) (YANWEI, 2005).

Dentre os objetivos desse trabalho, procurou-se caracterizar a estrutura cristalográfica, e determinar as respostas magnéticas de compostos $\text{HoMn}_{1-x}(\text{Ni},\text{Co})_x\text{O}_3$, sintetizados via método de Pechini (PECHINI, 1967). No Capítulo 2 estão presentes informações da literatura de compostos base, e de compostos nos quais foram realizadas substituições, cujas propriedades estruturais e magnéticas permitem ser comparadas com as características e propriedades experimentais das amostras sintetizadas. O Capítulo 3 trata dos fundamentos mais importantes relacionados ao trabalho em termos de síntese química, cristalografia, difração de raios X, refinamento Rietveld e propriedades magnéticas. No Capítulo 4 são descritos os materiais, e os procedimentos experimentais utilizados nas sínteses e nas análises. E nos Capítulos 5 e 6 são apresentadas respectivamente, as discussões dos resultados, e as conclusões das análises realizadas nesse trabalho de pesquisa.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Compostos TRMTO₃ (TR=terra-rara, MT=metal de transição)

Estruturas perovskitas metaestáveis de simetria ortorrômbica do tipo YMnO₃ e HoMnO₃, são preparadas pelo método da complexação de citratos (BRINKS, 1997). Estudos realizados relatam a síntese desses compostos por meio de rotas químicas realizadas em relativas baixas temperaturas, e objetivam o entendimento dos processos envolvidos na síntese desses compostos, bem como o controle das etapas envolvidas na formação das fases. São obtidas através dessa metodologia, estruturas com diferentes graus de distorção da cela unitária, dependendo do elemento terra-rara utilizado.

De maneira geral, a literatura cita que os compostos do tipo TRMnO₃ podem adotar a estrutura ortorrômbica ou hexagonal. As estruturas perovskitas são termodinamicamente estáveis para manganitas contendo elementos terras-raras de raio iônico maior que o íon Dy³⁺, assumindo a simetria ortorrômbica e grupo espacial Pbnm. Por outro lado, nas terras-raras de raios iônicos menores ao cátion citado, essas estruturas tendem a assumir a simetria hexagonal e grupo espacial P6₃cm. Uma estrutura bastante estudada é aquela onde a terra-rara é formada pelo ítrio ou hólmio. Uma vez que esses elementos apresentam semelhantes valores para seus raios iônicos, tendem a formar compostos de mesma estrutura. Além disso, são encontrados relatos indicando que, com a utilização de altas pressões, estruturas do tipo perovskita contendo terras-raras de menores raios iônicos podem ser sintetizadas (BRINKS, 1997) (BRINKS, 2001).

Deve-se chamar a atenção que algumas variáveis envolvidas nas sínteses, como razão ácido carboxílico/metal, tempo e temperatura de poliesterificação e de tratamento térmico, além da atmosfera utilizada, podem influenciar bastante o produto final. Por exemplo, amostras de YMnO₃ preparadas em temperaturas de 350, 400 e 450 °C, para a remoção da fração orgânica antes da cristalização da fase em 900 °C em atmosfera de ar, resultaram respectivamente na obtenção de 85, 38 e 31% da fase ortorrômbica (BRINKS, 1997). Além disso, o tratamento térmico realizado em temperaturas da ordem de 800 °C é muitas vezes suficiente para induzir a cristalização das fases YMnO₃ e HoMnO₃. Entretanto, relata-se que mesmo sob condições especiais, devem ser evitadas temperaturas acima de 1000 °C, uma

vez que favorecem a transformação parcial da fase de simetria ortorrômbica em hexagonal. Para os compostos YMnO_3 e HoMnO_3 , tratamentos térmicos da ordem de 900°C têm sido realizados de maneira eficiente. A pressão positiva de oxigênio também é tida como um fator importante, uma vez que se mostra fundamental para a formação da fase com simetria ortorrômbica. Entretanto, a utilização de pressões da ordem de 7,7 bar se mostraram mais favoráveis à formação parcial da fase YMnO_3 com simetrias ortorrômbica e hexagonal, além da formação de uma fase não desejada de $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (BRINKS, 1997).

Na Figura 2.1 estão presentes os difratogramas das fases DyMnO_3 e HoMnO_3 (WANG, 2005) de simetria ortorrômbica e grupo espacial Pbnm , sintetizadas pela técnica de síntese hidrotermal. Reforçando informações anteriormente descritas, os autores afirmam que sob certas condições, a fase de simetria ortorrômbica compete com a fase de simetria hexagonal. Isso ocorre principalmente quando estiverem presentes elementos químicos como o ítrio, ou elementos químicos que estão entre o hólmio e o lutécio, de números atômicos 67 e 71, respectivamente. Nesse trabalho, os autores afirmam que a rota hidrotermal é uma rota alternativa, uma vez que não foram observados indícios das fases DyMnO_3 e HoMnO_3 com simetria hexagonal (WANG, 2005).

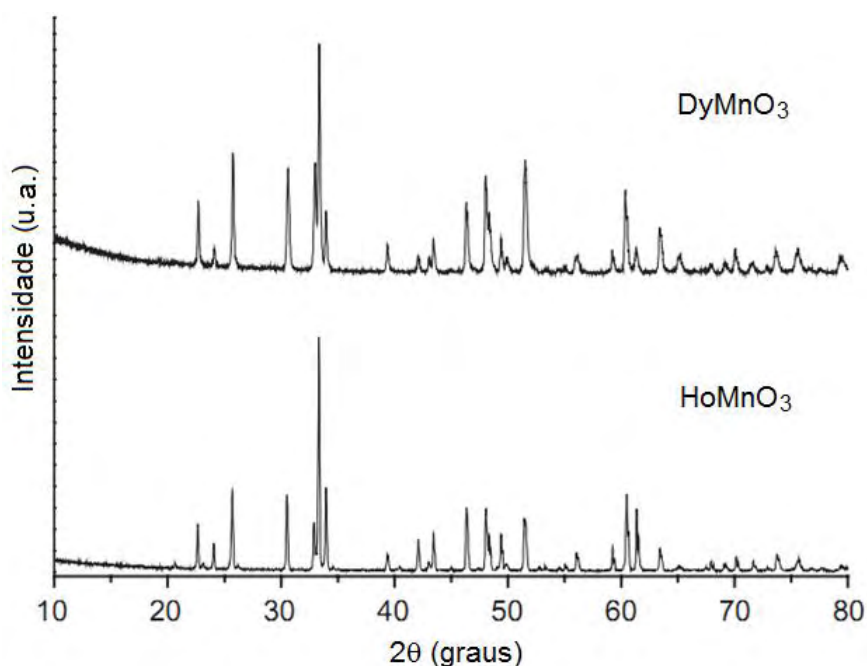


Figura 2.1 - Difratograma das fases DyMnO_3 e HoMnO_3 (WANG, 2005).

Análises cristalográficas das celas unitárias da série ortorrômbica TRMnO_3 indicam, que a redução dos raios iônicos das terras-raras causa o aumento na distorção da estrutura. Esse arranjo estrutural se evidencia principalmente nos octaedros formados por MnO_6 , cujas modificações estruturais tendem a reduzir os valores dos ângulos formados pelas ligações químicas Mn-O-Mn. Para a estrutura HoMnO_3 , esses valores são da ordem de 144° . Análises de difração de raios X associadas com o método de refinamento Rietveld indicam, que os parâmetros de rede da cela unitária da fase HoMnO_3 de simetria ortorrômbica são da ordem de $a=5,2572 \text{ \AA}$, $b=5,8353 \text{ \AA}$ e $c=7,3606 \text{ \AA}$ (BRINKS, 2001) (MUÑOZ, 2001).

A Figura 2.2 ilustra a cela unitária da fase DyMnO_3 de estrutura ortorrômbica e grupo espacial Pbnm . Em azul são representados os átomos de disprosio, e em amarelo os poliedros centrados nos átomos de manganês, contendo átomos de oxigênio em cada um de seus vértices. Os dados do refinamento demonstraram um valor muito próximo à distorção observada para a fase HoMnO_3 (MORI, 2000).

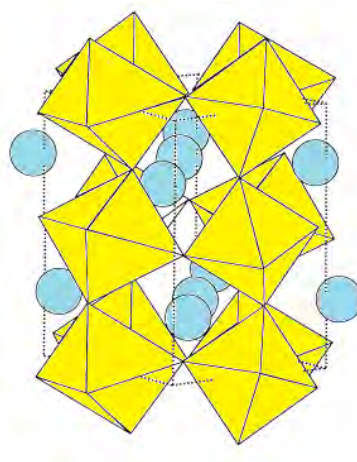


Figura 2.2 - Cella unitária da fase DyMnO_3 de simetria ortorrômbica (MORI, 2000).

Na Figura 2.3 estão presentes as curvas da susceptibilidade magnética (χ) e seu inverso (χ^{-1}) em função da temperatura, considerando a curva FC^1 da amostra ortorrômbica HoMnO_3 sob a aplicação de um campo de $H=5 \text{ kOe}$. Na figura, a curva FC evidencia uma transição antiferromagnética-paramagnética em 6 K. Sendo que o valor de -17 K determinado para a temperatura de Weiss (θ) indica a presença de interações antiferromagnéticas (MUÑOZ, 2001).

¹ Curvas de magnetização ZFC e FC, ver seção 4.4.

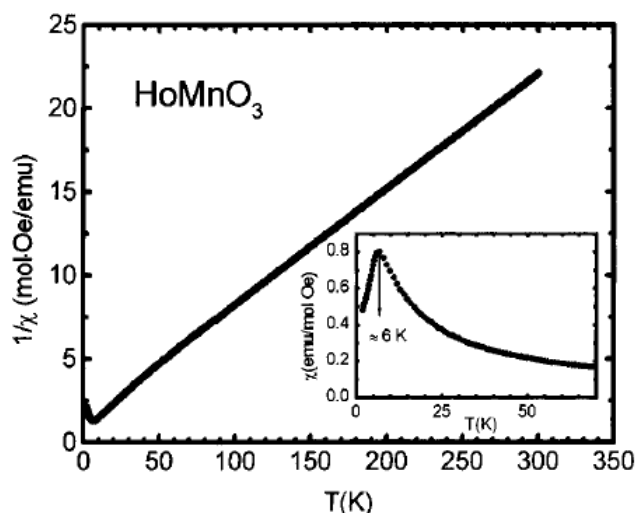


Figura 2.3 - Curvas da susceptibilidade magnética (*inset*) e seu inverso em função da temperatura, para a amostra HoMnO_3 de simetria ortorrômbica sob a aplicação de um campo de $H=5$ kOe (MUÑOZ, 2001).

Considerando as perovskitas do tipo TRMnO_3 pertencentes ao grupo espacial Pnma , a literatura relata duas diferentes estruturas com respeito ao arranjo de spins, como pode ser observada na Figura 2.4 (MUÑOZ, 2001).

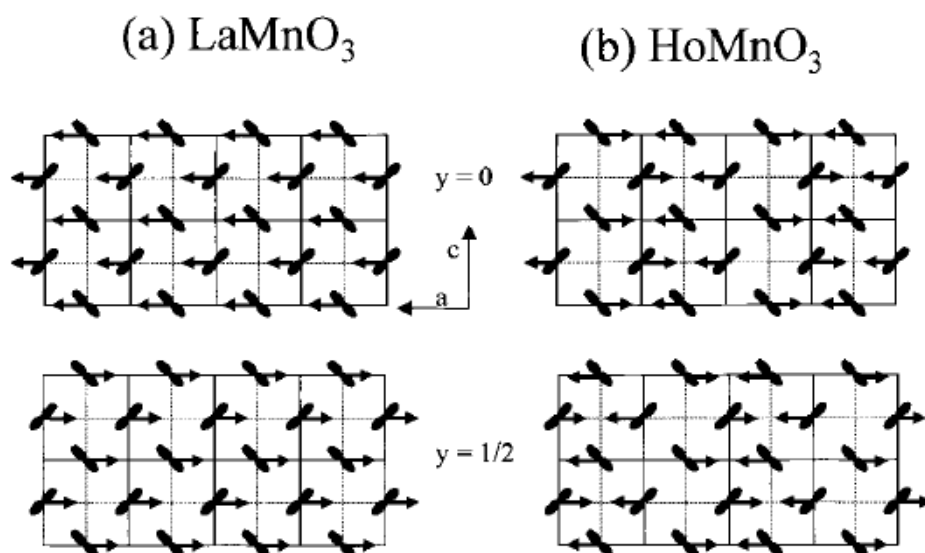


Figura 2.4 - Ordenamento magnético das sub-redes de manganês nos compostos LaMnO_3 e HoMnO_3 (MUÑOZ, 2001).

Considerando a figura anterior, quando a terra-rara é o lantânio, o acoplamento magnético entre momentos dos átomos de manganês vizinhos dentro de camadas

perpendiculares ao eixo b é ferromagnético, e entre as camadas adjacentes o acoplamento é antiferromagnético. Isso leva a quatro acoplamentos ferromagnéticos e dois antiferromagnéticos para cada momento de um átomo de manganês. Quando a terra-rara é o hólmio, o acoplamento em cada camada pode ser descrito como antiferromagnético entre dois átomos de manganês vizinhos entre si, e ferromagnético com outros dois. Nesse caso, camadas adjacentes apresentam acoplamento antiferromagnético, o que leva à existência de dois acoplamentos ferromagnéticos e quatro antiferromagnéticos, para cada momento de cada átomo de manganês (MUÑOZ, 2001).

Na Figura 2.5 está apresentada a curva de susceptibilidade magnética e seu inverso em função da temperatura para a amostra HoMnO_3 de simetria hexagonal, sob aplicação de um campo de $H=1$ kOe. Na figura é possível observar somente uma contribuição paramagnética, a qual é atribuída na literatura à alta susceptibilidade paramagnética do cátion Ho^{3+} ($\mu_{\text{ef}}=10,40\mu_B$).

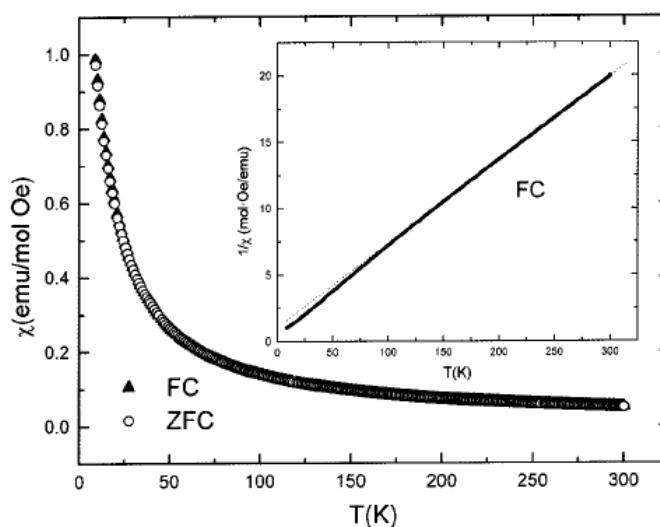


Figura 2.5 - Curvas da susceptibilidade magnética e seu inverso (*inset*) em função da temperatura, para a amostra HoMnO_3 de simetria hexagonal sob a aplicação de um campo de $H=1$ kOe (ALONSO, 2001).

No artigo é citado o valor de -17 K para a temperatura de Weiss, indicando a presença de interações antiferromagnéticas. Além disso, a indexação do padrão de difração determinou parâmetros de cela unitária hexagonal da ordem de $a=6,1413 \text{ \AA}$ e $c=11,4122 \text{ \AA}$ (ALONSO, 2001).

Assim como as manganitas, compostos como EuNiO_3 são preparados pela técnica da complexação de citratos (ALONSO, 1995). Entretanto, diversos autores citam diferenças, principalmente em relação ao uso de tratamentos térmicos em diferentes atmosferas. A literatura relata a formação das fases SmNiO_3 e EuNiO_3 com a utilização de tratamentos térmicos em $1000\text{ }^\circ\text{C}/12\text{h}$, em pressões de oxigênio da ordem de 200 bar. Para a fase EuNiO_3 , a caracterização pela difração de raios X associada ao método de refinamento Rietveld, mostrou que essa fase apresentou a simetria ortorrômbica de grupo espacial Pbnm , com parâmetros de rede da ordem de $a=5,2938\text{ \AA}$, $b=5,4560\text{ \AA}$ e $c=7,5359\text{ \AA}$. Quando o elemento terra-rara é o gadolínio, a fase GdNiO_3 é obtida com tratamento térmico em $850\text{ }^\circ\text{C}$, a uma pressão de oxigênio de 900 bar. Agora, quando a terra-rara é o ítrio, disprosio ou o hólmio, a formação da fase ocorre em $900\text{ }^\circ\text{C}$ com a utilização de uma pressão hidrostática de 2 GPa na presença de KClO_4 . Essas estruturas citadas são razoavelmente distorcidas devido aos pequenos raios iônicos das terras-raras, que forçam a inclinação dos octaedros formados por NiO_6 para efeitos de otimização estrutural (ALONSO, 1999a) (ALONSO, 1999b).

Na Figura 2.6 estão presentes os difratogramas das amostras sintetizadas como descrito no parágrafo anterior. Para o caso do composto DyMnO_3 não foi observada uma mudança para a simetria monoclinica, entretanto, foram detectadas para os casos onde estavam presentes o ítrio e o hólmio. Estudos mostram que a evolução na sequência TRNiO_3 (TR=samário, európio, gadolínio, disprosio, hólmio e ítrio), leva a um aumento gradual na distorção e uma transição para estruturas do tipo monoclinica (ALONSO, 1999b).

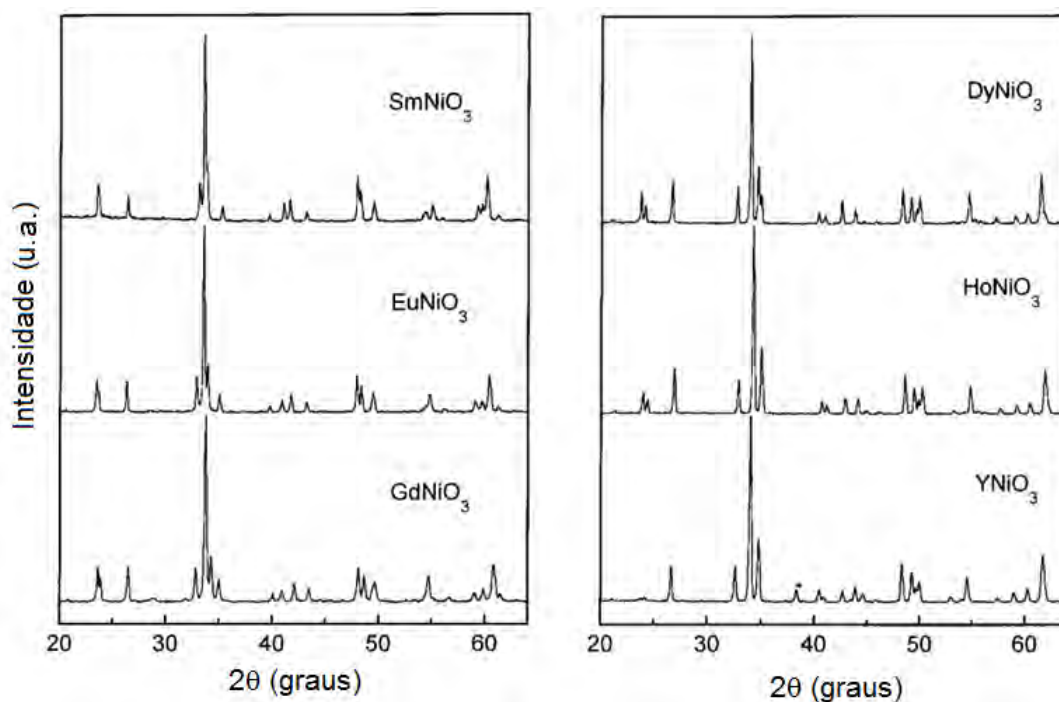


Figura 2.6 - Difratoograma da fase $TRNiO_3$ (TR=samário, európio, gadolínio, disprósio, hólmio e ítrio) (ALONSO, 1999b).

Medidas de susceptibilidade em função da temperatura para as amostras $DyNiO_3$ e $GdNiO_3$ estão ilustradas na Figura 2.7. Sob a aplicação de um campo de $H=1$ kOe, as curvas de magnetização evidenciaram que a resposta magnética da amostra $GdNiO_3$ é influenciada pela alta susceptibilidade paramagnética do cátion Gd^{3+} ($\mu_{ef}=7,94\mu_B$) (ALONSO, 1999a).

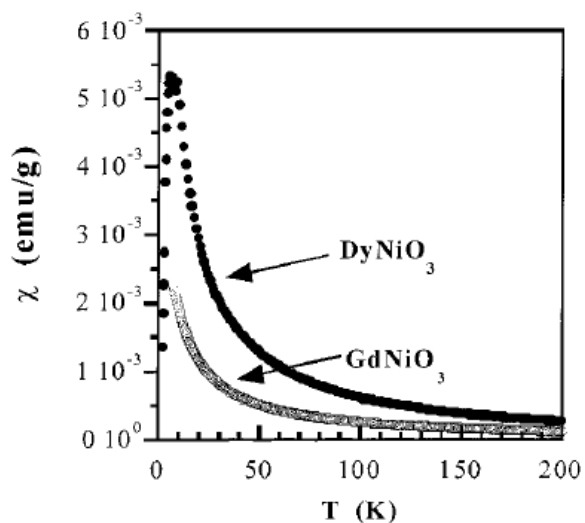


Figura 2.7 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras $DyMnO_3$ e $GdMnO_3$ (ALONSO, 1999a).

Óxidos de terras-raras a base de cobalto também são muito estudados, principalmente devido às propriedades de transições eletrônicas e de transições metal-isolante. O estudo dessas famílias tem sido conduzido não somente em amostras policristalinas, mas na forma de monocristais também. Além disso, a literatura relata que amostras GdCoO_3 e NdCoO_3 possuem propriedades termoelétricas. A mais, o composto HoCoO_3 é conhecido por ter uma estrutura perovskita ortorrômbica do tipo GdFeO_3 e grupo espacial Pbnm (MOON, 2001).

A fase TRCoO_3 (TR=praseodímio, térbio, túlio, itérbio, lutécio, disprósio, hólmio ou érbio) de estrutura perovskita, é sintetizada pelo método dos citratos precursores. Quando a terra-rara é praseodímio, térbio, disprósio, hólmio ou érbio, quantidades estequiométricas dessa fase são preparadas a partir de reagentes TR_2O_3 e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em ácido cítrico, com a adição de ácido nítrico para a dissolução dos óxidos de terras-raras. No processo, as soluções são colocadas no mesmo Becker, sendo o solvente lentamente evaporado, levando à formação de uma resina orgânica contendo uma distribuição aleatória dos cátions a nível atômico. A resina é tratada a 120 °C, e lentamente decomposta em temperaturas da ordem de 600 °C/12h. Nos compostos onde estão presentes praseodímio, térbio ou disprósio, os precursores são tratados a 950 °C/12h em atmosfera de ar. Quando estão presentes érbio ou hólmio, os precursores são tratados a 900 °C/12h em uma pressão de 200 bar de oxigênio. Finalizando o processo, as amostras são resfriadas à temperatura ambiente a uma taxa de 5 °C/min para favorecer a oxigenação das amostras (ALONSO, 2006).

Quando a terra-rara é túlio, itérbio ou lutécio, as amostras são sintetizadas pela mistura de TR_2O_3 e $\text{Co}(\text{OH})_2$. Nesse processo, os óxidos de partida são misturados com KClO_4 (30% em peso), colocados e selados em uma cápsula de ouro de dimensões 8x10 mm, e colocados em um cilindro de grafite aquecido. A reação é, desse modo, processada com o uso de um pistão com a aplicação de uma pressão da ordem de 2 GPa, em um ambiente aquecido a 900 °C/25min. Posteriormente o material é resfriado a temperatura ambiente antes da retirada da pressão. O produto resultante então é lavado em água visando à dissolução do KCl, e as amostras são secas em ar na condição de 150 °C/1h (ALONSO, 2006).

No artigo é relatado que todas as fases sintetizadas foram analisadas pela difração de nêutrons. Por meio do refinamento Rietveld, foi determinado que as celas unitárias ortorrômbicas de grupo espacial Pbnm apresentaram diferentes graus

de distorção nos octaedros CoO_6 , sendo as maiores distorções observadas para os últimos membros da série dos lantanídeos. Na Figura 2.8 está o difratograma da amostra HoCoO_3 . Por meio do processo de indexação foi determinado parâmetros de rede da ordem de $a=5,1437 \text{ \AA}$, $b=5,4159 \text{ \AA}$ e $c=7,3751 \text{ \AA}$ (ALONSO, 2006).

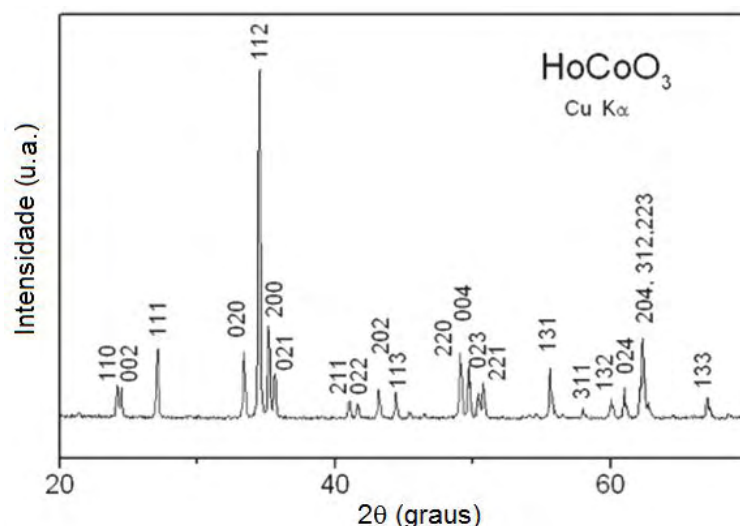


Figura 2.8 - Difração de raios X da fase HoCoO_3 de simetria ortorrômbica (ALONSO, 2006).

2.2 Compostos TRMnMTO_3 (TR=terra-rara, MT=metal de transição)

Na literatura são encontrados trabalhos, os quais descrevem resultados de análises cristalográfica e magnética em torno de substituições parciais, de átomos de manganês por átomos de cobalto em estruturas perovskitas $\text{ErMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, com $0,2 \leq x \leq 0,7$. Medidas magnéticas revelaram que o sistema referido possui componente ferromagnética, com o comportamento de inversão de spin em baixas temperaturas. Uma vez que o momento efetivo do íon Er^{3+} possui um alto valor ($\mu_{\text{ef}}=9,58\mu_B$), predominante sobre os momentos dos metais de transição, é esperada a inversão dos momentos magnéticos da terra-rara, considerando uma interação antiferromagnética entre a sub-rede da terra-rara com as sub-redes formadas pelos metais de transição (ANTUNES, 2007a) (ANTUNES, 2007b).

Amostras do tipo $\text{ErMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ são comumente preparadas via reação em estado sólido, na qual os reagentes estequiometricamente calculados, Er_2O_3 , MnO e

Co_3O_4 são tratados a $1150^\circ\text{C}/6\text{h}$, seguida do processo de sinterização. Os autores relatam que duas categorias de amostras foram sintetizadas, ambas tratadas em 1250°C , entretanto a primeira em atmosfera de ar e a segunda em atmosfera de oxigênio. Na Figura 2.9 está ilustrado o resultado da difração de nêutrons para a amostra $\text{ErCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, obtido na faixa de temperatura de 1,5 a 300 K. Refinamentos realizados em análise de difração de nêutrons conduziram a uma estrutura magnética, na qual os íons do érbio e dos metais de transição estão alinhados em sentidos opostos ao longo do eixo c (ANTUNES, 2007a).

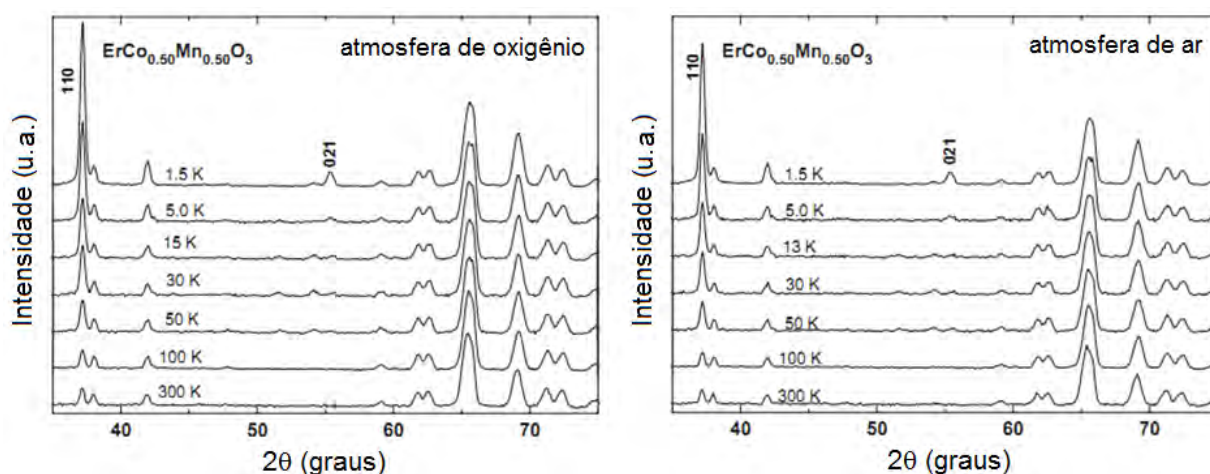


Figura 2.9 - Difração de nêutrons da fase $\text{ErCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ (ANTUNES, 2007a).

Na Figura 2.10 estão presentes as curvas ZFC (círculos brancos) e FC (círculos pretos) para a amostra $\text{ErMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ com diferentes teores de cobalto, sob a aplicação de um campo de $H=250\text{ Oe}$. As curvas ZFC das amostras com $x>0,2$ demonstraram um antiferromagnetismo máximo, atribuído pelos autores as interações antiferromagnéticas entre os planos, e as interações de troca ferromagnéticas nos planos (ANTUNES, 2007a).

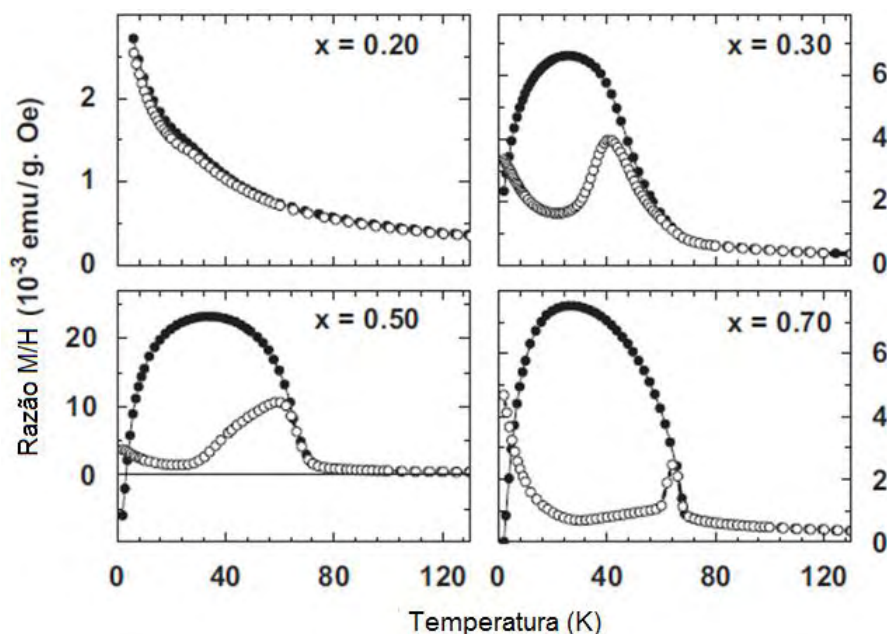


Figura 2.10 - Curvas ZFC (círculos brancos) e FC (círculos pretos) para amostra $\text{ErMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, sob aplicação de um campo de $H=250$ Oe (ANTUNES, 2007a).

Na figura anterior, observa-se nas curvas FC que a magnetização sofre uma queda em baixas temperaturas, podendo atingir um mínimo que pode tomar valores negativos. Esse comportamento de inversão de spin pode ser explicado, assumindo que na análise ZFC as sub-redes magnéticas estejam relativamente desacopladas e experimentam o mesmo campo magnético. Dessa forma, as sub-redes do érbio e dos metais de transição (manganês e cobalto) irão contribuir independentemente para a magnetização total. Agora, durante o processo FC, as sub-redes formadas pelos metais de transição serão ordenadas na temperatura crítica, e será imposto um campo interno sobre os momentos do érbio. O momento total da sub-rede do érbio é maior que o momento total das sub-redes dos metais de transição, e a inversão de spin ocorre, considerando a interação de troca antiferromagnética entre as sub-rede da terra-rara e dos metais de transição. Importante considerar também a existência de outro importante mecanismo de acoplamento, o mecanismo de interação de dupla troca ferromagnético devido ao manganês nos estados de oxidação três e quatro, que ocorre na temperatura crítica (ANTUNES, 2007a) (ANTUNES, 2007b).

Ainda sobre o sistema $\text{ErMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, observa-se que as substituições de manganês por cobalto de valência 2+ ficam limitadas a 50% devido ao equilíbrio de carga. Entretanto, uma maior substituição pode ocorrer uma vez que ambos estados

de oxidação Co^{2+} e Co^{3+} são possíveis. As amostras preparadas via reação em estado sólido, com os reagentes tratados em $1150^\circ\text{C}/6\text{h}$, seguida da sinterização em atmosfera de ar ou oxigênio em 1250°C , apresentaram a estrutura perovskita de simetria ortorrômbica e grupo espacial Pbnm. Para a amostra onde $x=0,5$ tratada termicamente em atmosfera de oxigênio, os parâmetros de rede obtidos foram da ordem de $a=5,2200 \text{ \AA}$, $b=5,5900 \text{ \AA}$ e $c=7,4700 \text{ \AA}$ (ANTUNES, 2007a). Amostras com $x=0,3$ ou $0,7$ indicaram que a utilização de atmosfera de oxigênio favorece a presença de Co^{3+} . Isso é crucial, visto que as propriedades magnéticas são relacionadas com a presença de diferentes cátions (Er^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}) (ANTUNES, 2007b).

Na Figura 2.11 estão presentes curvas de magnetização para a amostra $\text{ErMn}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_3$, sob a aplicação de um campo de $H=250 \text{ Oe}$. Os autores relatam a presença de uma componente ferromagnética de campo coercivo da ordem de $H_c=2000 \text{ Oe}$ quando $T=25 \text{ K}$. Para temperaturas mais altas esse valor se reduz drasticamente em $T=60 \text{ K}$, e a magnetização se mostra totalmente reversível em $T=80 \text{ K}$ (ANTUNES, 2007a).

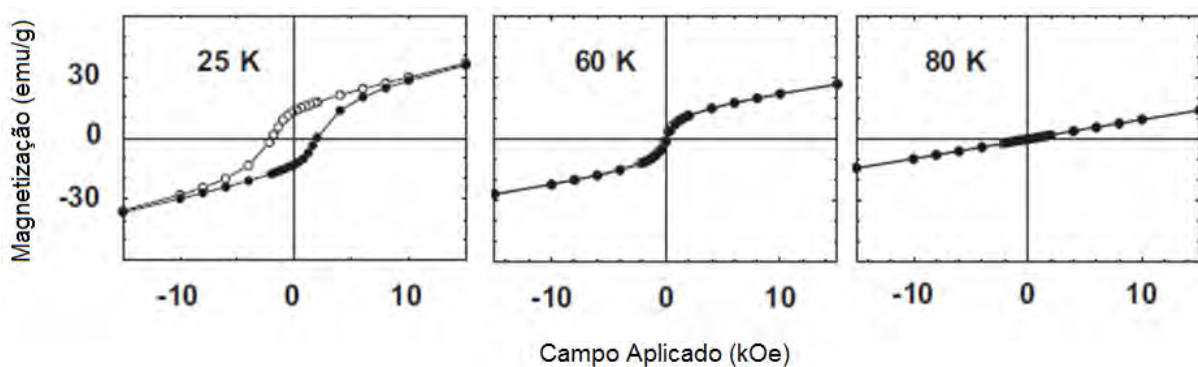


Figura 2.11 - Curvas de magnetização por campo para a amostra $\text{ErMn}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_3$, sob a aplicação de um campo de $H=250 \text{ Oe}$ em diferentes temperaturas (ANTUNES, 2007a).

Na Figura 2.12 está presente a histerese da amostra $\text{ErMn}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_3$ obtida em $T=2 \text{ K}$. É possível observar duas anomalias simétricas ao campo aplicado. Ambas são encontradas para substituições com outros valores de x , mas de forma menos pronunciada. Segundo os autores, essas anomalias estão relacionadas ao fenômeno de inversão de momento magnético. Admite-se que a presença

simultânea de diversos íons Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} e Mn^{3+} , junto ao forte momento magnético do Er^{3+} leva a esse comportamento (ANTUNES, 2007a) (ANTUNES, 2007b) (ANTUNES, 2007c).

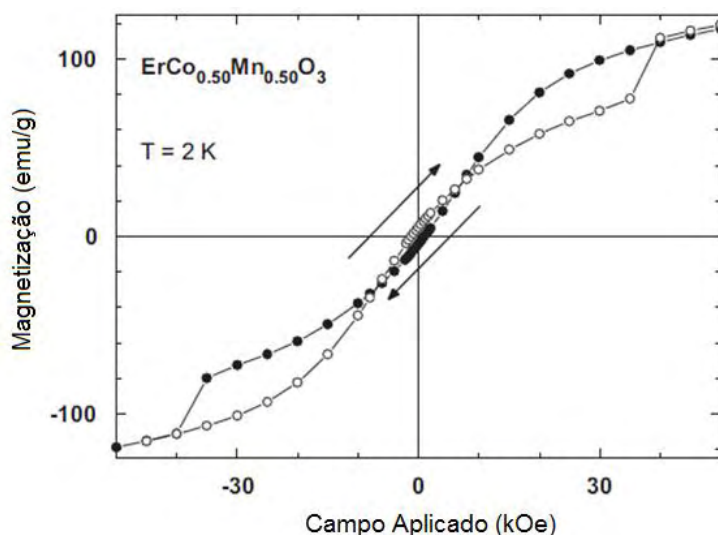


Figura 2.12 - Curvas de magnetização por campo para a amostra $\text{ErMn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_3$ em $T=2\text{ K}$ (ANTUNES, 2007a).

A Figura 2.13 exibe os ciclos ZFC e FC para as amostras $\text{ErMn}_{0.60}\text{Co}_{0.40}\text{O}_3$ tratadas em atmosfera de ar e de oxigênio, analisadas em $T=2\text{ K}$.

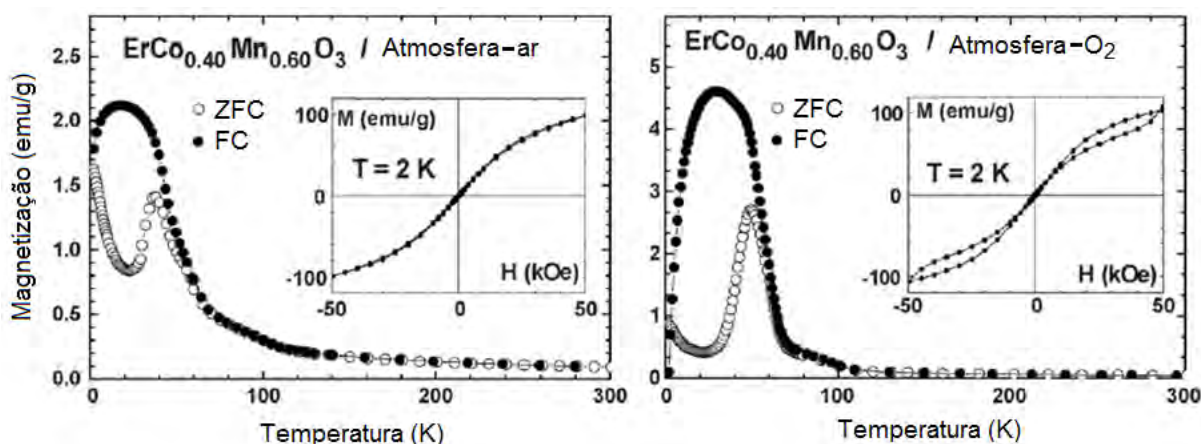


Figura 2.13 - Curvas de magnetização por temperatura e magnetização por campo (*inset*) para a amostra $\text{ErMn}_{0.60}\text{Co}_{0.40}\text{O}_3$ em $T=2\text{ K}$ (ANTUNES, 2007b).

Na figura anterior, na curva de magnetização por campo observa-se um salto em alto e em baixo campo na amostra tratada com atmosfera de oxigênio. Esse fato não

ocorre na amostra tratada em atmosfera de ar, o que indica que a presença de Co^{3+} , favorecida pelo tratamento com oxigênio, é essencial para a dinâmica de interação entre as sub-redes (ANTUNES, 2007a) (ANTUNES, 2007b).

Já foi citado que a substituição parcial de manganês por átomos de cobalto divalentes ocorre até o limite de 50%, quando existe um equilíbrio de carga $\text{Er}^{3+}\text{Mn}_{0.50}^{4+}\text{Co}_{0.50}^{2+}\text{O}_3^{2-}$. Isso está ligado ao fato do parâmetro c da cela unitária não variar monotonicamente. Esse aumenta para valores entre $x=0,3$ e $0,5$ e se reduz para valores maiores de x . Esse fato pode ser descrito em termos da possibilidade do estado de valência do cobalto. Durante a primeira metade das substituições, cátions Co^{2+} de grande raio iônico substituem cátions Mn^{3+} de menor raio iônico. Quando todos os átomos de manganês restantes forem convertidos em Mn^{4+} , então o Co^{3+} de pequeno raio iônico é incorporado na estrutura, produzindo a redução no parâmetro c (ANTUNES, 2007b).

Para esse sistema, observa-se que o mecanismo ferromagnético se desenvolve ao longo da série de substituições. Com $x=0,3$ observa-se um valor negativo para a temperatura de Weiss. Quando $x=0,4$ e $0,5$ esse valor se torna positivo e crescente, reduzindo seu valor quando $x=0,6$ e $0,7$. Esse comportamento evidencia a coexistência de antiferromagnetismo e ferromagnetismo para esse sistema (ANTUNES, 2007b). Os autores relatam também curvas ZFC e FC em monocristais de estrutura ortorrômbica $\text{ErMn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_3$, revelando o mesmo comportamento de inversão de spin observado em amostras policristalinas. Entretanto, não se obteve evidências das anomalias na curva de histerese, o que sugere que esse efeito é dependente de fatores estequiométricos (ANTUNES, 2008).

Outro sistema relatado na literatura é sintetizado com substituições parciais de átomos de manganês por cobalto, mas com lantânio e gadolínio como elemento terra-rara. As propriedades magnéticas desses compostos são interessantes e causadas pela presença simultânea de cátions Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} . A importância do papel da terra-rara também fica evidenciada. Quando a terra-rara é o lantânio, observa-se somente a resposta magnética da sub-rede formada pelo cobalto e o manganês. Entretanto, quando a terra-rara é o gadolínio, de forte momento magnético, sua sub-rede interage com a sub-rede dos metais de transição e observa-se a inversão de spin (BARAHONA, 2008). A técnica de síntese via rota química é utilizada para a síntese do composto $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Nesse processo, reagentes a base de nitratos dissolvidos são adicionados à solução contendo ácido

cítrico, sendo o solvente evaporado em temperaturas de 70 °C em vácuo até a formação do gel. Esse é então tratado em 250 °C durante várias horas, finalizando com a calcinação em 700 °C/6h em atmosfera de ar. Para o caso do composto $\text{GdMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, tem se utilizado da síntese via reação em estado sólido.

Na Figura 2.14 estão presentes os ciclos ZFC (círculos brancos) e FC (círculos pretos) da série dos compostos $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ e $\text{GdMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, com diferentes concentrações de cobalto, analisadas em um campo de $H=250$ Oe. Para a amostra contendo lantânio, durante o processo de medida da curva ZFC somente é observado o ordenamento magnético da rede formada pelos metais de transição. No caso da amostras contendo gadolínio, a presença de um sinal paramagnético devido à presença da terra-rara é observada. Os autores relatam que a magnetização da terra-rara é desprezível em baixos campos. Dessa forma as curvas ZFC para ambas as séries apresentaram comportamentos semelhantes, caracterizadas por um antiferromagnetismo devido às sub-redes formadas pelo cobalto e o manganês (BARAHONA, 2008).

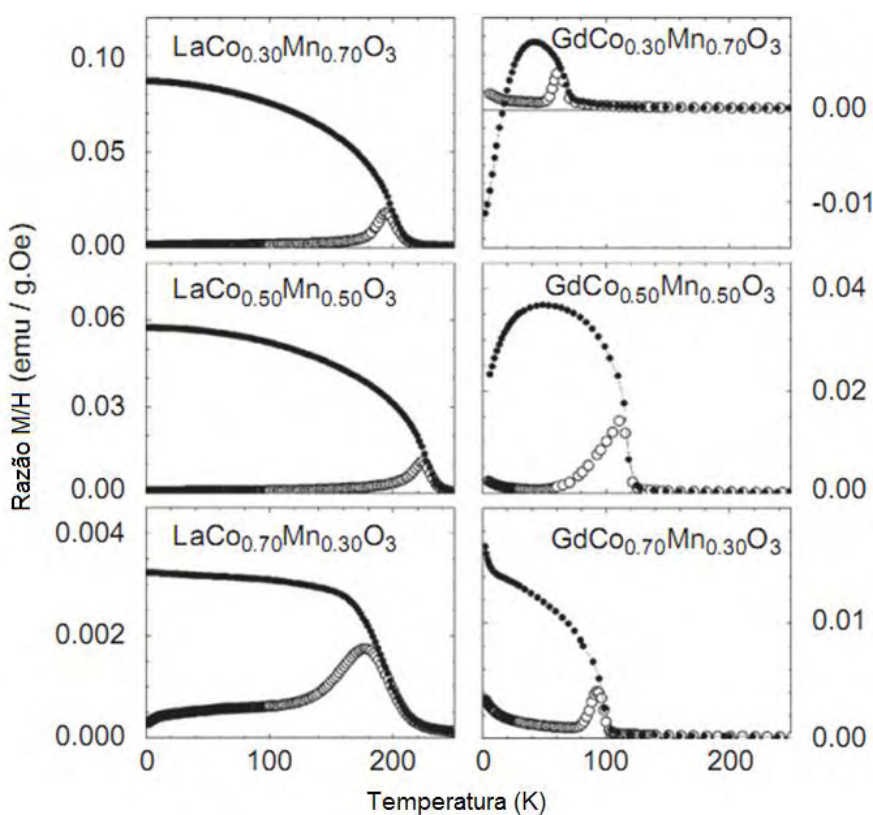


Figura 2.14 - Curvas ZFC (círculos brancos) e FC (círculos pretos) para os compostos $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ e $\text{GdMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, sob a aplicação de um campo de $H=250$ Oe (BARAHONA, 2008).

Entretanto, o procedimento FC exhibe uma considerável diferença para ambos os compostos. Quando a terra-rara é o lantânio, somente é observada a resposta ferromagnética da sub-rede formada pelos metais de transição, considerando que o lantânio é um íon não magnético. Por outro lado, quando o átomo de terra-rara é gadolínio, de forte momento magnético, fica evidente na curva FC o comportamento de inversão de spin quando $x=0,3$ e $0,5$. Em pequenas concentrações de cobalto, os autores atribuem o ordenamento magnético devido aos pares $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$. Com o aumento na concentração do cobalto, o cátion Mn^{3+} é substituído por Co^{2+} , o qual também se acopla ferromagneticamente ao Mn^{4+} , e o valor de T_c apresenta um aumento em seu valor. No caso da razão $\text{Co/Mn}=50/50$, as interações ferromagnéticas estarão otimizadas quando todo cátion Mn^{3+} tiver sido substituído pelo Co^{2+} . Aumentando mais a concentração de cobalto ($x=0,7$), a quantidade de manganês decresce, e em termos de equilíbrio de carga, o cobalto trivalente passa a ser introduzido na rede, resultando em interações de diferentes naturezas devido aos acoplamentos $\text{Co}^{2+}\text{-Mn}^{4+}$ e $\text{Co}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ (BARAHONA, 2008) (CAMPOS, 2008).

Na Figura 2.15 estão presentes curvas de magnetização por campo para a fase $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ em diferentes concentrações de cobalto. Para valores maiores que $x=0,1$ há o aumento no valor do campo coercivo até o valor $x=0,5$. Para maiores valores de x o campo coercivo e a magnetização decrescem rapidamente (BARAHONA, 2008).

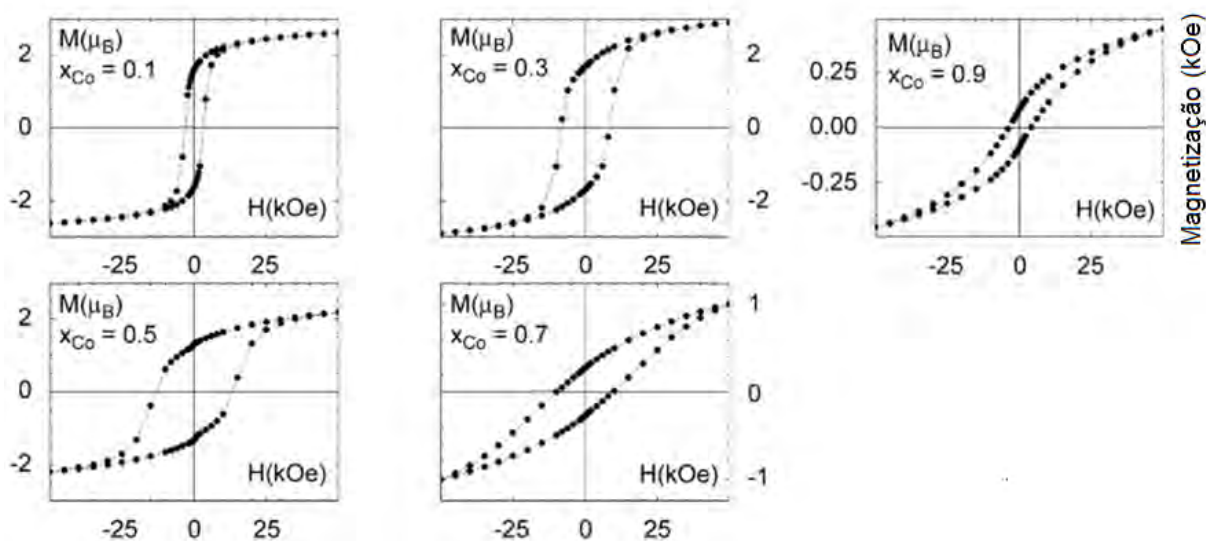


Figura 2.15 - Curva de magnetização por campo analisada em $T=2$ K para a fase $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (BARAHONA, 2008).

Na Figura 2.16 estão curvas de magnetização por campo realizadas em $T=2$ K para a fase $\text{GaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Para essas curvas, os autores afirmam que o comportamento antiferromagnético domina em todas as histereses, sendo o campo coercivo atingindo seu valor maior com concentrações de cobalto de $x=0,5$ (BARAHONA, 2008).

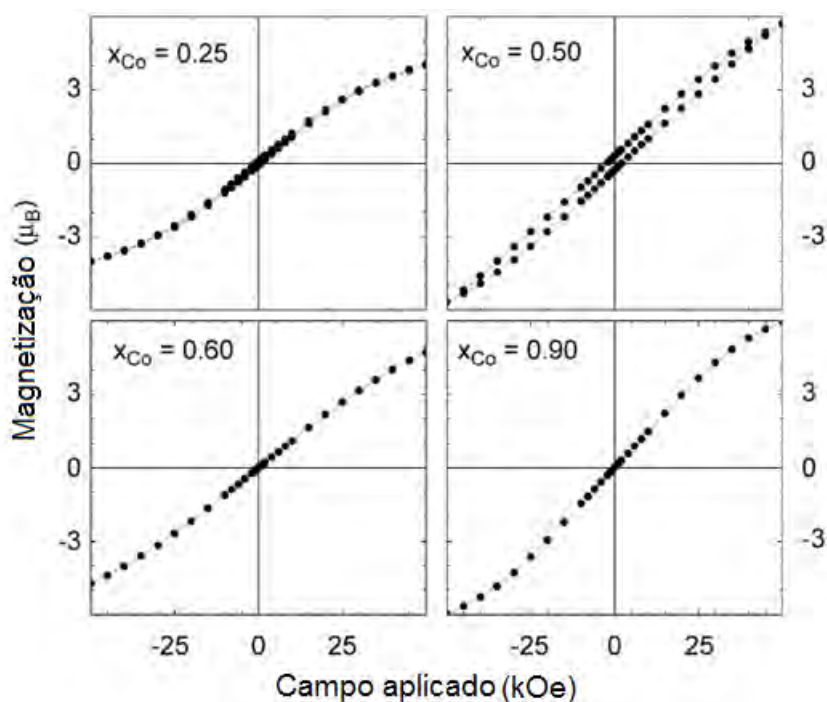


Figura 2.16 - Curva de magnetização por campo analisada em $T=2$ K para a fase $\text{GaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (BARAHONA, 2008).

Não somente materiais *bulk* de fórmula química TRMnMTO_3 são sintetizados. A literatura relata estudos de síntese e análise magnética de filmes finos de $\text{GaMn}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{O}_3$, depositados sobre substrato de SrTiO_3 pela técnica de laser pulsado. Comparações entre as propriedades magnéticas demonstram que o valor de T_c do filme fino é maior do que seu equivalente em *bulk*. Na Figura 2.17, estão presentes as curvas ZFC e FC da amostra $\text{GaMn}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{O}_3$ depositada sobre substrato de SrTiO_3 , analisadas em um campo de $H=20$ Oe.

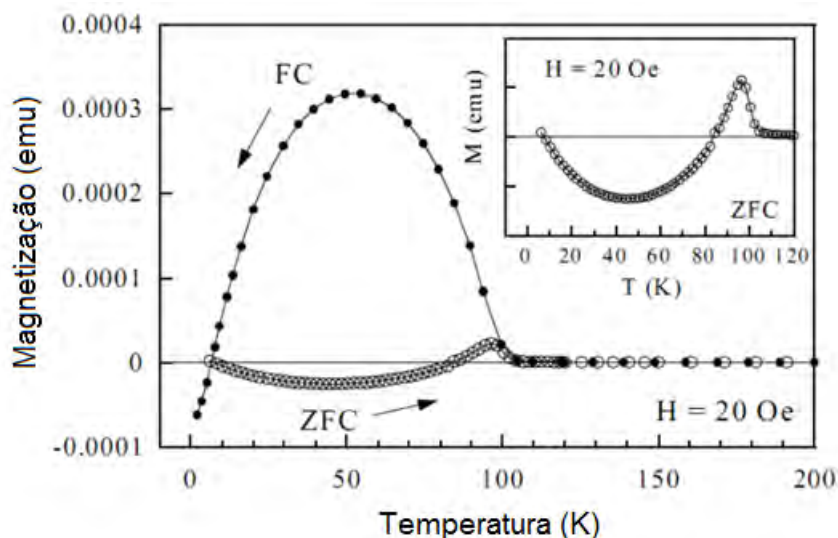


Figura 2.17 - Curvas ZFC e FC do filme fino de $\text{GaMn}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{O}_3$ depositado sobre substrato de SrTiO_3 , sob a aplicação de um campo de $H=20$ Oe (YANWEI, 2005).

Na Figura anterior observam-se valores negativos para a magnetização. O autor considera que no início ciclo ZFC, os domínios magnéticos do manganês estejam orientados de forma aleatória. Com a aplicação do campo $H=20$ Oe em baixas temperaturas, a magnetização total ($M_{\text{Mn}}-M_{\text{Gd}}$) toma pequenos valores positivos.

Quando a temperatura aumenta até $T=5$ K, a magnetização do gadolínio decresce mais rapidamente que a do manganês e observa-se a redução na magnetização total. Nesse caso, uma vez que o campo aplicado é muito menor que o campo coercivo, $H_c=1600$ Oe em $T=5$ K, como pode ser observado na Figura 2.18, torna-se difícil para os domínios do manganês se alinharem ao campo. Como resultado, a magnetização decresce e atinge o valor nulo em $T=7$ K, e um valor mínimo na temperatura de $T=50$ K.

Com o aumento da temperatura, o valor da magnetização começa a experimentar valores crescentes para a magnetização, sendo que em $T=83$ K seu valor é novamente nulo (YANWEI, 2005). Para entender esse fato, é necessário observar na Figura 2.19, a curva de magnetização por campo para o filme fino de $\text{GaMn}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{O}_3$ depositado sobre substrato de SrTiO_3 obtida em $T=50$ K (YANWEI, 2005).

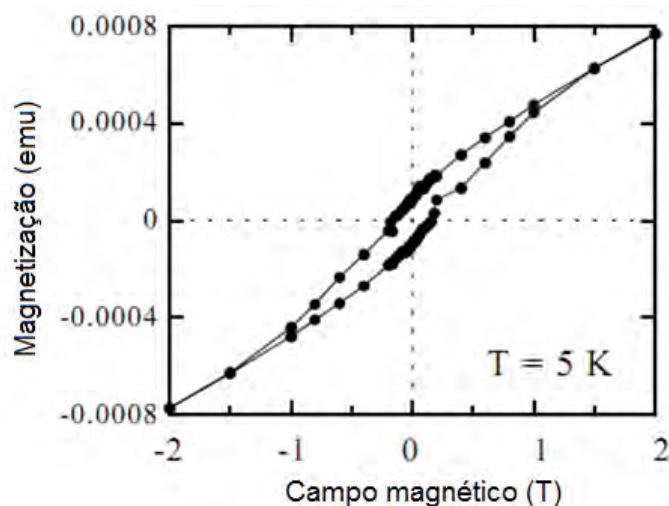


Figura 2.18 - Curva de magnetização por campo do filme fino de $\text{GaMn}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{O}_3$ depositado sobre substrato de SrTiO_3 em $T=5\text{ K}$ (YANWEI, 2005).

Na Figura 2.19 observa-se em $T=50\text{ K}$ um baixo valor para o campo coercivo, $H_c=100\text{ Oe}$. Esse fato sugere que os domínios podem gradualmente começar a rotacionar na direção do campo aplicado, fazendo que o valor da magnetização total atinja o valor nulo em $T=83\text{ K}$. Com do aumento da temperatura, a magnetização toma valores positivos até exibir o comportamento paramagnético em temperaturas maiores que $T=95\text{ K}$, como mostra a Figura 2.17 (YANWEI, 2005).

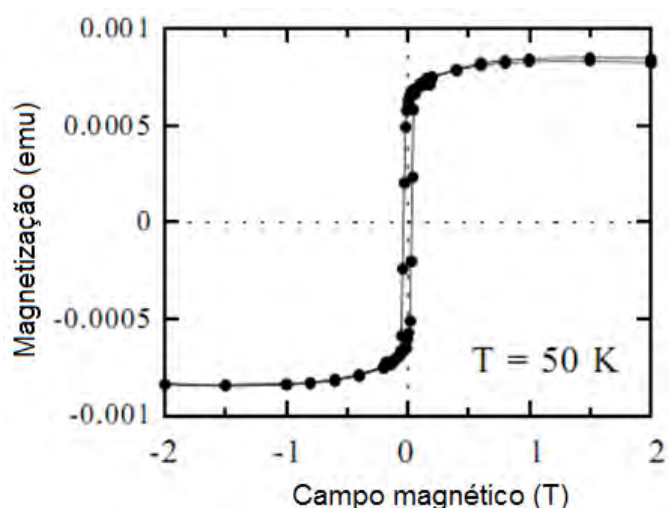


Figura 2.19 - Curva de magnetização por campo do filme fino $\text{GaMn}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{O}_3$ depositado sobre substrato de SrTiO_3 em $T=50\text{ K}$ (YANWEI, 2005).

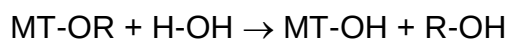
Ainda considerando a Figura 2.17, observa-se que no ciclo FC a magnetização cresce rapidamente com o ordenamento dos momentos até $T=50$ K. Abaixo dessa temperatura, chamada de temperatura de inversão ou de compensação, a magnetização decresce e toma valores negativos a partir de $T=7$ K (YANWEI, 2005).

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Processo “Sol-Gel”

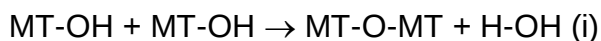
A síntese de materiais por meio de rotas químicas genericamente denominadas de “Sol-Gel” originou-se na metade do século XIX. Inicialmente, esse processo de síntese foi estabelecido em termos da hidrólise e policondensação de precursores baseados em alcóxidos, sendo que ambas as reações apareceram originalmente nos trabalhos de J. J. Ebelmen no ano de 1846. Entretanto, foi somente em 1903 que essa metodologia começou a receber maiores atenções, com os trabalhos com síntese de filmes óxidos realizados por W. Geffcken e E. Berger (CUSHING, 2004). Com o passar das décadas, a versatilidade da técnica “Sol-Gel” foi sendo reconhecida, sendo possível observar este fato pelos números de publicações encontradas na literatura e que fazem referência ao método. Como sugere o próprio nome, a síntese “Sol-Gel” se origina a partir da formação de uma solução composta por partículas dispersas em movimento browniano, sendo que após etapas intermediárias e a retirada do solvente, o processo é finalizado com a formação de um gel polimérico.

Desconsiderando a natureza dos reagentes, a síntese via rota “Sol-Gel” pode ser descrita por várias etapas. O processo se inicia com a hidrólise dos precursores, e a formação de uma solução estável de metais alcóxidos, ou de metais precursores solvatados. Considerando que MT é um metal e que R pertence ao grupo alquila, nessa etapa o metal reage com a água formando uma suspensão coloidal de metais ligados a ânions hidróxidos, de acordo com a reação de hidrólise esquematizada a seguir (BRINKER, 1990) (CUSHING, 2004)



Após a hidrólise ocorre o processo de policondensação da rede do óxido, o que leva ao aumento da viscosidade da solução e a formação do gel. O pH da solução também é um fator importante, soluções ácidas geram géis uniformes com moléculas ligadas por elos fracos, enquanto que soluções neutras ou básicas tendem a formar *clusters*. A policondensação do precursor hidrolisado pode ocorrer de acordo com duas reações. Na primeira (i) ocorre a reação com um metal alcóxido

hidrolisado (M-OH), resultando na formação de água. Na segunda (ii) ocorre a reação com um metal alcóxido não hidrolisado (M-OR), resultando na formação de R-OH. Ambas as reações descritas são esquematizadas a seguir (BRINKER, 1990) (CUSHING, 2004)



Posteriormente o gel é levado ao processo de envelhecimento, no qual ocorre a sinerese. Durante essa etapa a reação de policondensação continua, e o gel se transforma em uma massa sólida acompanhada pela expulsão do solvente e a contração do gel. Essa etapa é um processo complicado devido a duas possíveis mudanças fundamentais no gel. Se a secagem for realizada por evaporação térmica, o resultado é um material sólido micro-poroso e denso, chamado de xerogel. Caso a secagem seja realizada em condições críticas, o resultado é um material sólido e macro-poroso de baixa densidade chamado de aerogel. Após o processo de densificação o material é levado à calcinação em temperaturas da ordem de 400 a 800 °C, que promovem a remoção das espécies voláteis e a formação da fase desejada (BRINKER, 1990) (CUSHING, 2004).

3.2 Método dos Precursores Poliméricos Modificado (Método de Pechini)

Em 1967, M. P. Pechini lançou sua patente, a qual descrevia o processo de síntese baseado na formação de uma resina polimérica, produzida pela poliesterificação entre o metal quelado por um ácido carboxílico e um poliálcool. Embora Pechini tenha desenvolvido o método para a síntese de filmes finos, o método foi posteriormente adaptado para a obtenção de materiais no formato de pó (CUSHING, 2004). Ao contrário dos tradicionais processos “Sol-Gel”, nos quais os metais se tornam parte integrante da rede do gel, no método de Pechini a rede de gel é formada pela poliesterificação de um agente quelante com um poliálcool, sendo os íons metálicos fracamente ligados à matriz orgânica. Além disso, o método se destaca frente a outros métodos de síntese, por propiciar uma composição

química reprodutível, com granulometria controlada, estrutura estável e alta pureza (CUSHING, 2004) (KAKIHANA, 1996) (LOPES, 2004) (PECHINI, 1967).

Na literatura são encontrados diversos relatos complementares para esta metodologia, uma vez que a escolha do ácido carboxílico e do poliálcool, assim como o pH da solução podem influenciar na formação de complexos estáveis, e permitir a síntese relativamente fácil de óxidos considerados complexos. Considerando a qualidade do produto final da amostra, essa metodologia permite a obtenção de fases com baixo grau de aglomeração, grande homogeneidade, e estreita faixa de distribuição de tamanhos de partículas. Dependendo da fase sintetizada, tratamentos térmicos em atmosferas especiais podem induzir à formação de uma fase óxida estequiométrica, e permitir o controle do tamanho das partículas (CUSHING, 2004).

O método de Pechini é baseado em duas reações, a quelação e a poliesterificação. A primeira reação do processo está ilustrada na Figura 3.1, e é caracterizada pela formação de quelatos entre os cátions metálicos e um ácido carboxílico.

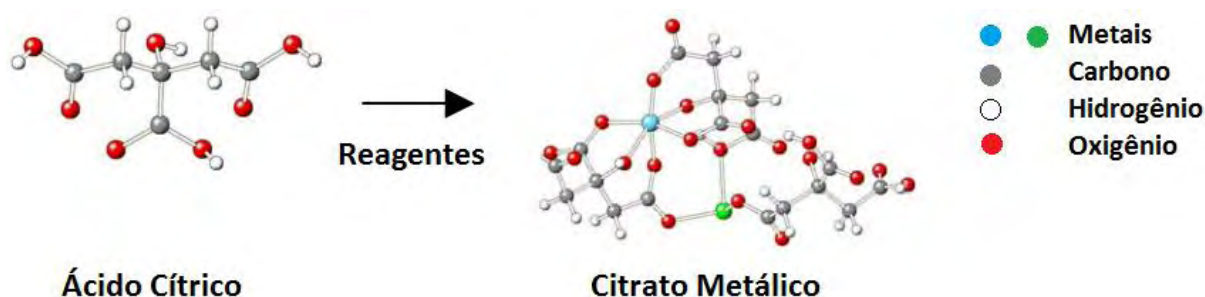


Figura 3.1 - Reação de quelação (LOPES, 2004).

A segunda reação do processo está ilustrada na Figura 3.2, e é caracterizada pelo processo de poliesterificação realizado com a adição de um poliálcool. Sua finalidade é estabelecer uma cadeia polimérica que propicie uma distribuição homogênea dos cátions metálicos ao longo da cadeia polimérica (CARREÑO, 2002).

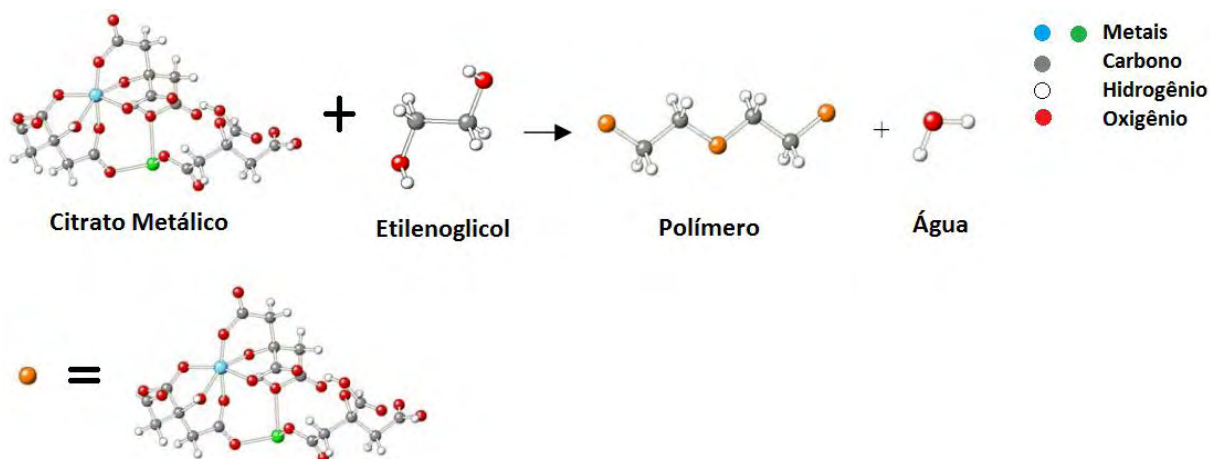


Figura 3.2 - Reação de poliesterificação (LOPES, 2004).

Na Figura 3.3 estão presentes as etapas envolvidas na síntese pelo método de Pechini. Logo após as reações de quelação e poliesterificação, o aquecimento da solução em temperaturas da ordem de 80 °C sob atmosfera de ar possibilita a condensação e a formação de moléculas de água e éster. Quando a maior parte do solvente é retirada, ocorre a formação de uma resina polimérica sólida. Essa resina é normalmente tratada termicamente em temperaturas da ordem de 300 a 450 °C para a eliminação da maior parte do material orgânico, e posterior tratamento térmico em temperaturas que propiciem a formação da fase desejada.

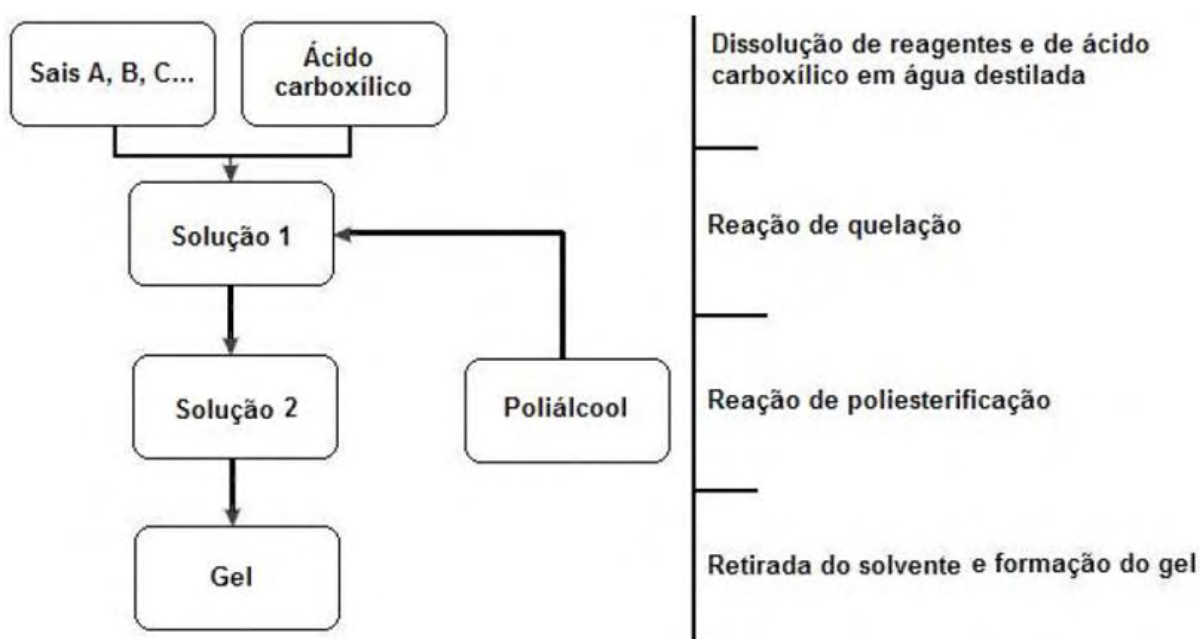


Figura 3.3 - Diagrama do método de Pechini.

No método de Pechini estão presentes duas equações fundamentais. A primeira é a razão molar entre o ácido carboxílico/metál (Equação 1), e a segunda é a razão entre o ácido carboxílico/poliálcool (Equação 2). Estas razões são utilizadas nos cálculos para a determinação das quantidades utilizadas nas etapas de quelação e poliesterificação, respectivamente (TAI, 1992).

$$\frac{\text{Ácido carboxílico}}{\text{Metal}} = \frac{1}{3} \quad [1] \quad ; \quad \frac{\text{Ácido carboxílico}}{\text{Poliálcool}} = \frac{60}{40} \quad [2]$$

3.3 Fator de Tolerância

As manganitas óxidas geralmente apresentam a fórmula química ABO_3 , na qual a terra-rara ou íons bivalentes de metais ocupam o sítio A, e os átomos de manganês ocupam o sítio B. O modelo estrutural ideal para uma estrutura cúbica do tipo perovskita corresponde ao átomo de manganês ocupando o centro do cubo, com os íons correspondentes ao sítio A ocupando os vértices, como mostra a Figura 3.4a. Em torno de cada átomo de manganês forma-se um octaedro com íons de oxigênio, o que aumenta a coesão através das ligações covalentes entre o manganês e o oxigênio. Os íons de oxigênio são compartilhados entre octaedros vizinhos, e dessa forma não se observa deformações ou rotações desta estrutura de forma isolada, como ilustra a Figura 3.4b. Devido aos efeitos de deformações e arranjos atômicos nos sítios octaédricos (MnO_6), essa estrutura cúbica do tipo perovskita ideal raramente ocorre. Isso se deve, por exemplo, à resultante da diferença entre os raios iônicos nos sítios A, à temperatura de tratamento térmico, e à pressão parcial de oxigênio durante a síntese do composto. Considerando a estrutura compacta da perovskita cúbica ideal, define-se o fator de tolerância pela equação a seguir (VICTOR, 2007).

$$f = \frac{r_a + r_o}{r_b + r_o} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \quad [3]$$

Onde r_a é o raio iônico do elemento no sítio A, r_b é o raio iônico do elemento no sítio B, e r_o é o raio iônico do oxigênio. O fator de tolerância descreve

qualitativamente o grau de desvio da estrutura real em relação à estrutura cúbica ideal. No caso de perovskitas cúbicas compactas, tem-se para o fator de tolerância o valor unitário e ângulos O-B-O de 180° . À medida que o valor do fator de tolerância diminui, a rede cristalina tende a adotar a simetria romboédrica ($0,96 < f < 1$), e possivelmente a simetria ortorrômbica ($f < 0,96$), nas quais o ângulo O-B-O desvia-se gradualmente de 180° . A literatura afirma também a garantia de estabilidade para a estrutura perovskita dentro da faixa $0,89 < f < 1,02$ (VICTOR, 2007).

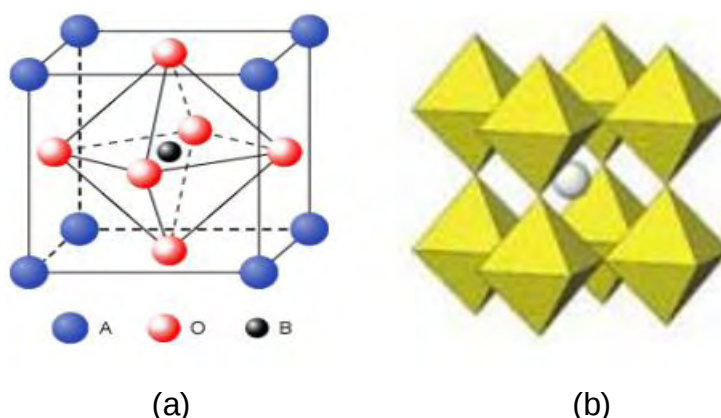


Figura 3.4 - Perovskita cúbica ideal (a) e sítios octaédricos (BO_6) (b) (Vargas, 2007).

3.4 Raios X

Foi em 1895, durante um experimento com descargas elétricas em gases rarefeitos em um tubo de raios catódicos, que Wilhelm Conrad Röntgen fez a descoberta dos raios X. Por seu feito, recebeu no ano de 1901 o prêmio Nobel em Física. Informações atribuídas ao próprio Röntgen relatam que, durante seu trabalho com um tubo de Crookes coberto por uma blindagem de papelão preto, ele notou o efeito de uma radiação de natureza desconhecida. Ao passar uma corrente através do tubo ele notou a fluorescência em um papel contendo platino-cianeto de bário que estava sobre a mesa, próximo ao tubo. Essa radiação parecia possuir propriedades semelhantes à da luz, entretanto não poderia ser a mesma radiação uma vez que o tubo estava blindado. Percebendo se tratar de uma nova espécie de radiação, ele passou a estudá-la exaustivamente para descobrir todas as suas propriedades. Röntgen descobriu que essa radiação denominada de raios X possuía

entre suas propriedades, alta capacidade de penetração e capacidade de gerar uma impressão em chapas fotográficas (BLEICHER, 2000) (MARTINS, 1998).

Os raios X são um exemplo de radiação ionizante de natureza eletromagnética, podendo apresentar comprimentos de onda da ordem de 0,01 a 10 nm. Se originam de um processo extra nuclear, e podem ser gerados quando partículas de alta energia cinética são rapidamente desaceleradas por um alvo metálico. Um método bastante comum consiste em fazer com que um elétron de alta energia cinética, gerado no cátodo de um tubo de raios catódicos, seja acelerado e colida com um alvo metálico, chamado ânodo (CULLITY, 2001).

O diagrama de um tubo de raios X convencional pode ser visto na Figura 3.5. Esses tubos, normalmente refrigerados a água, são compostos por um invólucro contendo vácuo, no qual uma diferença de potencial faz com que elétrons sejam acelerados de um cátodo, geralmente um filamento de tungstênio, para um ânodo. Na desaceleração dos elétrons são emitidos raios X, os quais atravessam uma janela de berílio, podendo o feixe ser utilizados em alguma aplicação específica (CULLITY, 2001).

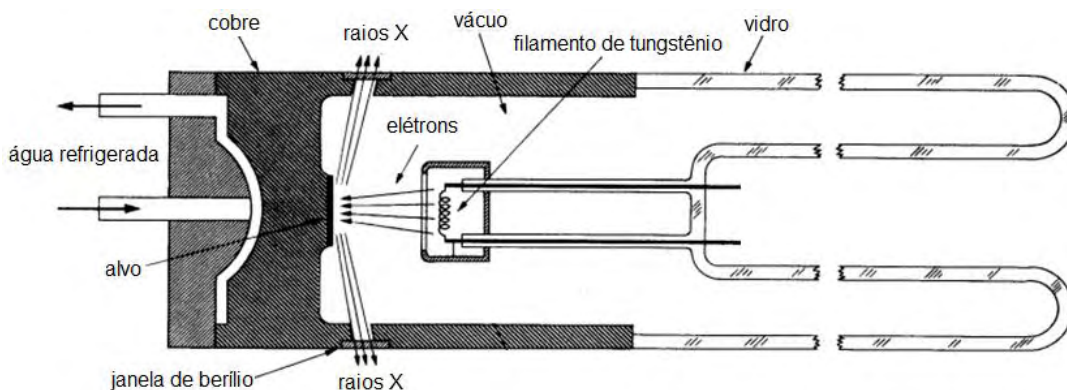


Figura 3.5 - Seção reta de um tubo de raios X convencional (CULLITY, 2001).

Em nível atômico, a emissão de raios X pode ser descrita como na Figura 3.6. Quando um elétron atinge o átomo do alvo metálico (I), um elétron da camada eletrônica do átomo é excitado e liberado na forma de um fotoelétron (II), deixando uma vacância nesta camada. Para efeito de estabilidade, outro elétron de uma camada mais externa faz uma transição eletrônica para a vacância deixada pelo fotoelétron (III), liberando energia na forma de um fóton de raios X (IV). A energia

deste fóton de raios X corresponde à diferença de energia entre a camada eletrônica inicial do elétron que fez a transição, e a camada final (BLEICHER, 2000).

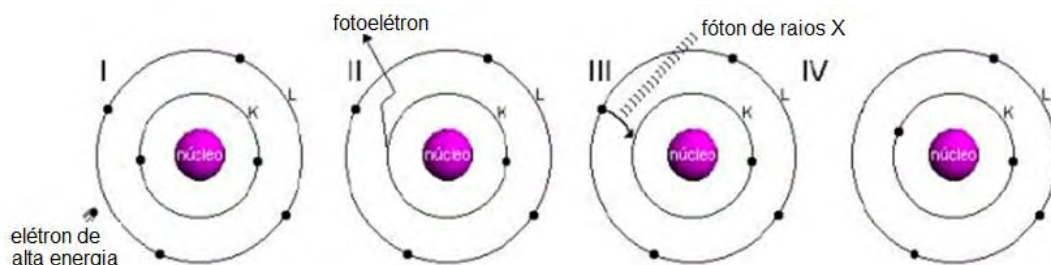


Figura 3.6 - Produção de raios X a nível atômico (BLEICHER, 2000).

Os difratômetros convencionais fazem uso do tubo de raios X descritos anteriormente. No processo de geração de raios X, elétrons de um cátodo aquecido são acelerados para um ânodo por um potencial da ordem de 30 a 50 kV. Durante as desacelerações dos elétrons com os átomos do alvo metálico, parte da energia é convertida em raios X, os quais apresentam dois tipos de espectros característicos, descritos a seguir.

- Espectro contínuo

Embora todos os elétrons de um feixe incidam no alvo com a mesma velocidade, a perda de energia devido à desaceleração pela incidência no alvo difere para cada elétron. Dessa forma, a energia dos fótons de raios X emitidos estará dentro de uma faixa contínua de um intervalo de energia, e os comprimentos de onda dos fótons de raios X originarão um espectro contínuo. Este espectro, mostrado na Figura 3.7, é caracterizado por um limite de comprimento de onda curto, que é dependente da voltagem de aceleração dos elétrons, mas independente do material utilizado como alvo (CULLITY, 2001).

- Espectro característico

Na estrutura eletrônica dos átomos, os elétrons ocupam órbitas com energias discretas. Quando há a existência de orbitais vazios ou semi preenchidos, podem ocorrer transições eletrônicas entre os níveis de energia. Um elétron que absorva um fóton passará para um nível de energia maior, enquanto que a transição para um nível de menor energia provocará a emissão de um fóton. O bombardeamento de

elétrons de alta energia pode arrancar elétrons das camadas mais internas dos átomos, deixando-o ionizado. A tendência do átomo é voltar ao seu estado de menor energia, por meio de transições eletrônicas de elétrons localizados em níveis mais externos para níveis mais internos, o que ocasiona a emissão de fótons de raios X de determinados comprimentos de onda. Estas transições eletrônicas são características de cada elemento químico, e fornecem um espectro característico. Na Figura 3.7 está ilustrado o espectro característico para um alvo de molibdênio (CULLITY, 2001). É possível observar na figura a existência de duas linhas de emissão, $K\alpha$ e $K\beta$, que correspondem às linhas de emissão do decaimento de um elétron da camada L para a camada K e da camada M para a camada K, respectivamente. (CULLITY, 2001).

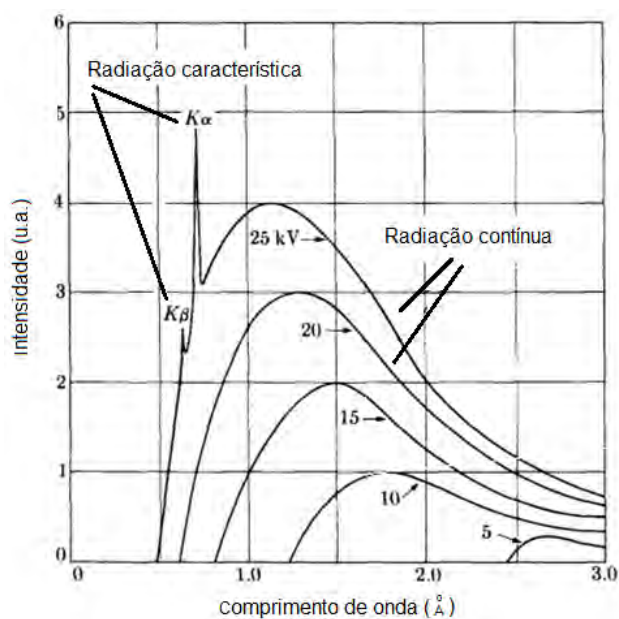


Figura 3.7 - Espectro de raios X contínuo e característico de um alvo de molibdênio (CULLITY, 2001).

Outra maneira de produzir raios X é por meio da utilização de aceleradores de partículas tais como o *Síncrotron*. Um acelerador de partícula é um equipamento que fornece altas energias a feixes de partículas subatômicas eletricamente carregadas, como o elétron. Os elétrons são acelerados, atingindo energias da ordem de 1 GeV, e mantidos em uma órbita circular com velocidades muito altas. No anel do acelerador de partículas existem regiões denominadas de estações experimentais,

para as quais os feixes de elétrons têm sua trajetória desviada, permitindo a utilização de radiação com energia desejada (LNLS, 2008).

3.4.1 Filtros e monocromadores

A radiação que sai de um tubo de raios X é composta pela radiação branca (formada por vários comprimentos de onda), e pelas linhas $K\alpha$ e $K\beta$, como mostra a Figura 3.7. Esse grande número de comprimentos de onda inviabiliza a realização de um experimento e compromete a qualidade da análise. Dessa forma, para a utilização de radiação o mais monocromática possível, são utilizados filtros e monocromadores. Nos difratômetros convencionais são utilizados filtros, que são capazes de absorver muito mais a componente $K\beta$ do que a componente $K\alpha$. O filtro reduz a intensidade do feixe de raios X incidente, minimizando a incidência da componente $K\beta$ e permitindo o trabalho com a componente $K\alpha$. A escolha do filtro é dependente do alvo, para o caso da utilização de um tubo de cobre, são normalmente utilizados filtros de níquel. Da mesma forma que o filtro, o monocromador também altera a intensidade do feixe incidente. Constituído por um cristal que atua como uma rede de difração, o monocromador permite que apenas uma faixa estreita em torno de certo comprimento de onda, seja utilizada em um experimento (JENKINS, 1996) (KAHN, 2008) (PECHARSKY, 2008).

3.5 Aspectos da Cristalografia Física

Originalmente, a cristalografia foi definida como o estudo de formas macroscópicas cristalinas, na qual um cristal foi tradicionalmente definido em termos de estruturas e simetrias destas formas. Entretanto, esse conceito foi redefinido a partir da descoberta do fenômeno da difração de raios X, tornando seu principal objeto de estudo os arranjos atômicos em materiais cristalinos. A cristalografia moderna se preocupa com a descoberta, descrição, e entendimento de estruturas cristalinas em escala microscópica, sendo a difração de raios X utilizada como ferramenta para esse propósito. Os materiais cristalinos são conhecidos por serem

as estruturas mais simétricas conhecidas na natureza. E é essa alta simetria que possibilita o desenvolvimento e aprimoramento de teorias microscópicas para a descrição de diversas propriedades físicas dos cristais (CARACELLI, 2008).

Em cristalografia temos dois conceitos, que juntos fornecem o significado de estrutura cristalina: a base e a rede. Uma base é uma unidade material, como átomos ou moléculas. Já uma rede corresponde a uma ordem periódica infinita de nós ou pontos em duas ou três dimensões. Dessa forma, uma estrutura cristalina pode ser definida como uma região da matéria, dentro da qual os átomos ou moléculas estão arranjados em um padrão periódico, como pode ser observado na Figura 3.8 (CARACELLI, 2008) (GIACOVAZZO, 2002).

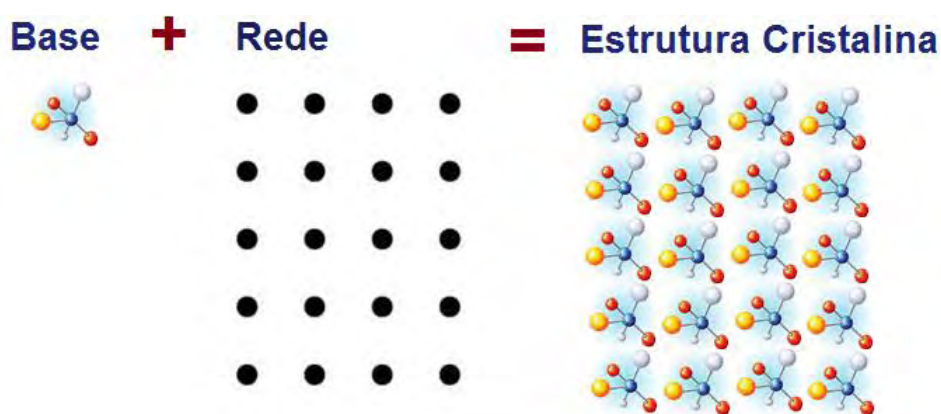


Figura 3.8 - Definição de uma estrutura cristalina no plano bidimensional.

No estudo dos cristais são considerados dois níveis de simetria. O primeiro, denominado de simetria de grupo pontual, corresponde às operações básicas de rotação e reflexão que podem ser executadas com a unidade cristalina, sem a deslocá-la translacionalmente. O segundo, denominado de simetria translacional, está diretamente associado ao conceito de cristal. Considerando que n_1 , n_2 e n_3 sejam números inteiros, e que existam três vetores $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$, então $\vec{T}$ é um vetor da rede cristalina que conecta dois pontos que possuem a mesma vizinhança. Esse vetor é tido como uma operação de translação que pode ser escrito como (PUREUR, 2001)

$$\vec{T} = n_1 \cdot \vec{a}_1 + n_2 \cdot \vec{a}_2 + n_3 \cdot \vec{a}_3 \quad [4]$$

É importante realçar que uma rede cristalina é um conceito geométrico, empregado para caracterizar o arranjo de um cristal em escala microscópica. Nesse sentido, a cada ponto da rede cristalina é atribuído a um átomo ou a um conjunto de átomos. Se impusermos a condição de simetria translacional expressa pela equação anterior, teremos um número limitado de redes cristalinas possíveis chamadas de rede cristalinas de Bravais. As redes de Bravais são entidades geométricas que podem ser definidas de duas maneiras (PUREUR, 2001)

- Uma rede de Bravais é um conjunto infinito de pontos que ocupam posições no espaço, tais que se nos colocarmos sobre qualquer um deles, observaremos exatamente o mesmo arranjo e orientação dos demais pontos (PUREUR, 2001).

Ou, de forma equivalente

- Uma rede de Bravais consiste de todos os pontos cujos vetores de posição têm a forma da equação 4. Diz-se que os vetores primitivos $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$, são geradores da rede cristalina (PUREUR, 2001).

Outro conceito fundamental é o de cela unitária. Essa pode ser descrita como a menor estrutura, que por translação forma a estrutura de um cristal. Na natureza são encontradas celas unitárias com sete tipos de simetria, e cujas características são descritas na Figura 3.9. (ASKELAND, 2003).

Sistema	Parâmetros de rede	Sistema	Parâmetros de rede
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 120^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$		

Figura 3.9 - Os sistemas cristalinos (ASKELAND, 2003).

Considerando os sete sistemas cristalinos junto à propriedade de simetria descrita anteriormente, em 1848, o cristalógrafo francês A. Bravais evidenciou que na natureza só existem 14 redes cristalinas ordenadas, redes estas que levam seu nome e estão presentes na Figura 3.10 (ITC-A1, 2004) (LQES, 2010) (PECHARSKY, 2008).

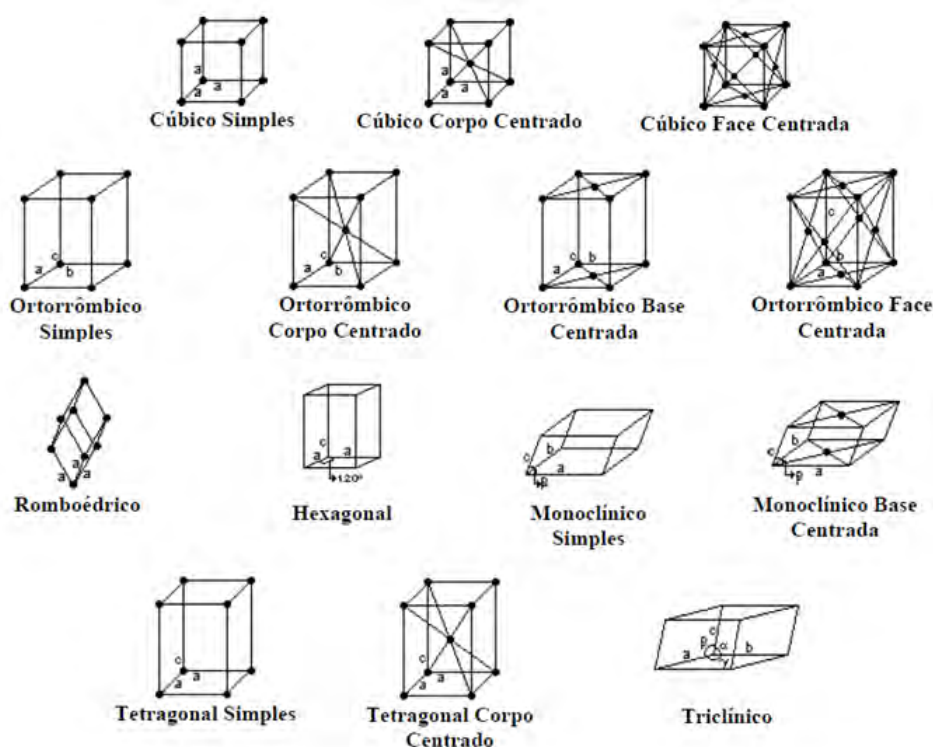


Figura 3.10 - As redes cristalinas de Bravais (LQES, 2010).

Considerando os grupos pontuais que são formados por um conjunto de rotações, reflexões e inversões, mantendo-se ao menos um ponto fixo, verifica-se a existência de 32 grupos pontuais. Entretanto, quando se introduz uma base, deve-se levar em conta tanto a simetria da rede, quanto do arranjo que constitui a base. Considerando as estruturas que podem ser associadas a uma rede de Bravais, observa-se que é possível a existência de 230 grupos de simetria possíveis para as estruturas cristalinas (ITC-A, 1983) (PECHARSKY, 2008) (PUREUR, 2001).

3.6 Rede Recíproca

Além dos conceitos descritos anteriormente, para o estudo dos materiais cristalinos é importante conhecer outro conceito fundamental, o de espaço recíproco, também conhecido como espaço dos vetores de onda $\vec{k}$. A vantagem da utilização do espaço recíproco é que as propriedades periódicas da rede cristalina podem ser descritas de forma mais simples e concisa (PUREUR, 2001). Uma vez que nos materiais cristalinos existe a simetria de translação, qualquer função que descreva alguma propriedade do cristal deve obrigatoriamente ser periódica na rede cristalina. Considerando o vetor da rede cristalina dada pela equação 4, podemos descrever a afirmativa anterior como

$$f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{l}) \quad [5]$$

Para a igualdade anterior ser satisfeita, considera-se que a função $f(\vec{r})$ possua a forma de uma onda plana, ou seja,

$$f(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad [6]$$

Isso evidencia que deva existir alguma condição para que a função seja periódica na rede cristalina. Pois nem para todos os vetores de onda $\vec{k}$ a onda plana terá a periodicidade da rede. Sendo assim, são escolhidos vetores de onda $\vec{G}$, no qual a igualdade a seguir seja satisfeita

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = e^{i\vec{G}(\vec{r} + \vec{l})} \quad [7]$$

E esse conjunto discreto e infinito de todos os vetores de onda $\vec{G}$ que satisfazem a equação anterior, é que define uma rede recíproca no espaço dos vetores de onda. Desse modo, os vetores $\vec{l}$ descrevem a rede cristalina no espaço real, enquanto que os vetores $\vec{G}$ descrevem a rede cristalina no espaço recíproco. Além

disso, a equação anterior possibilita obter a rede periódica uma vez conhecida a rede de Bravais. Para isso basta observar a igualdade a seguir

$$e^{i\vec{G}\vec{l}} = 1 \quad [8]$$

A periodicidade da rede cristalina possibilita que qualquer função que obedeça a simetria da rede seja expandida em uma série de Fourier, cujos termos contêm apenas vetores do espaço recíproco. Assim, podemos escrever

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} A_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad [9]$$

onde os coeficientes de Fourier são definidos no volume da cela unitária, ou seja,

$$A_{\vec{G}} = \frac{1}{V_{\text{cela}}} \int_{\text{cela}} f(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\vec{r}} d\vec{r} \quad [10]$$

Agora, a equação 9 pode ser obtida se tomarmos a transformada de Fourier de $f(\vec{r} + \vec{l})$, ou seja,

$$f(\vec{r} + \vec{l}) = \sum_{\vec{G}} A_{\vec{G}} e^{i\vec{G}(\vec{r} + \vec{l})} = \sum_{\vec{G}} A_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} e^{i\vec{G}\vec{l}} = \sum_{\vec{G}} A_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} = f(\vec{r}) \quad [11]$$

Fica evidente a vantagem do uso da rede recíproca, pois na expansão de Fourier de uma dada propriedade física de um cristal, somente serão relevantes os termos correspondentes a vetores da rede recíproca (PUREUR, 2001). Agora, é possível examinar a condição que permite a construção da rede recíproca explicitamente. Considerando que n é um número inteiro, a equação 8 implica que

$$\vec{G} \cdot \vec{l} = 2\pi \cdot n \quad [12]$$

Uma vez que o vetor da rede cristalina tem a forma da equação 4, podemos escolher vetores geradores da rede recíproca dados por

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} ; \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} ; \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad [13]$$

E uma vez que

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 &= 2\pi & , & & \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_2 &= 0 & , & & \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_3 &= 0 \\ \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_1 &= 0 & , & & \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_2 &= 2\pi & , & & \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_3 &= 0 \\ \vec{b}_3 \cdot \vec{a}_1 &= 0 & , & & \vec{b}_3 \cdot \vec{a}_2 &= 0 & , & & \vec{b}_3 \cdot \vec{a}_3 &= 2\pi \end{aligned}$$

Pode-se representar um vetor qualquer da rede recíproca a partir dos vetores geradores definidos pela equação 13, ou seja, pode-se escrever o vetor de onda na forma a seguir

$$\vec{G} = h.\vec{b}_1 + k.\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad [14]$$

onde h, k e l são números inteiros, e a equação 12 é satisfeita, pois,

$$\vec{G} \cdot \vec{I} = (h.\vec{b}_1 + k.\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \cdot (n_1.\vec{a}_1 + n_2.\vec{a}_2 + n_3.\vec{a}_3) = 2\pi \cdot n \quad [15]$$

Os vetores dados pela equação 14 geram uma rede no espaço recíproco, cuja cela unitária é formada pelos vetores $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ e $\vec{b}_3$. Esta rede recíproca é uma entidade geométrica análoga à rede cristalina direta.

Uma das importantes propriedades do espaço recíproco é que, o espaçamento interplanar de uma família de planos cristalinos perpendiculares ao vetor de onda, é inversamente proporcional ao módulo do vetor de onda. Para demonstrar essa propriedade considere um vetor $\vec{G}$ qualquer, multiplicado por um vetor da rede $\vec{I}$. Considerando a equação 15 tem-se

$$\vec{G} \cdot \vec{I} = 2\pi \cdot N \quad [16]$$

Sendo N um número inteiro, a projeção do vetor $\vec{T}$ na direção do vetor $\vec{G}$ terá um comprimento dado por

$$d = \frac{2\pi \cdot N}{|\vec{G}|} \quad [17]$$

Na Figura 3.11, estão representados vários planos em um cristal. Observa-se, que existem vários vetores da rede direta que possuem a propriedade descrita pela equação anterior. Todos esses vetores definem um plano cristalino perpendicular ao vetor $\vec{G}$, que pertence à família (hkl) , e que está a uma distância d da origem. Devido à simetria de translação da rede, a origem sempre estará num plano paralelo à família (hkl) . Portanto, o valor da distância na equação anterior pode ser interpretado como o espaçamento entre dois planos paralelos (PUREUR, 2001).

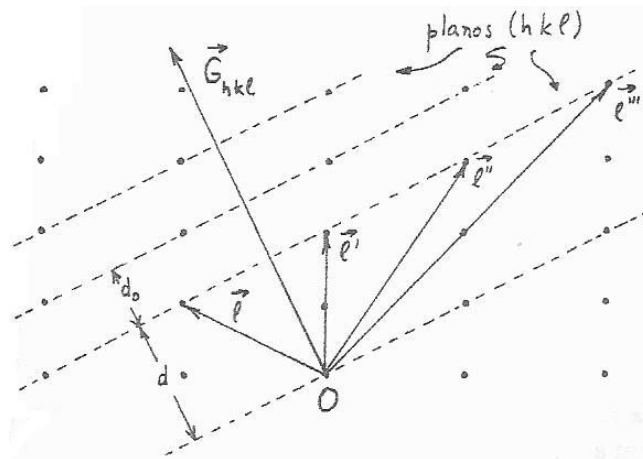


Figura 3.11 - Espaçamento interplanar (PUREUR, 2001).

Se a origem for escolhida de modo que $\vec{T}$ coincida com um dos vetores geradores da rede, e tomarmos o menor valor para o vetor $\vec{G}$ perpendicular aos planos (hkl) , tem-se $N=1$ na equação 17, e a distância resultante d_0 , será o espaçamento entre dois planos paralelos, ou seja,

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|} \quad [18]$$

3.7 Difração de Raios X

Em janeiro de 1912 P. P. Ewald encontrou-se com Max von Laue, que estava interessado no sistema adotado por Ewald em sua tese de doutorado, o qual um cristal consistia de pequenos osciladores periodicamente espaçados entre si por uma distância de 10^{-8} cm. Laue estava a par dos experimentos realizados por Röntgen, e também que o mesmo já havia concluído que os raios X possuíam a magnitude desse espaçamento. Na primavera de 1912 Laue convenceu W. Friedrich e P. Knipping a obterem o primeiro padrão de difração em uma chapa fotográfica de um cristal de sulfato de cobre. Posteriormente, W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg fizeram vários experimentos e várias análises das teorias de Laue sobre a difração de raios X, resultando na Lei de Bragg.

A técnica da difração de raios X com a utilização de dispositivos convencionais foi desenvolvida de maneira independente, por Debye e Scherrer na Alemanha em 1916, e por Hull em 1917. Inicialmente esta técnica foi utilizada na identificação de fases, no cálculo das dimensões de celas unitárias, e na análise de imperfeições. Décadas mais tarde, em 1967, os trabalhos de H. Rietveld chamaram novamente a atenção para essa área, devido à possibilidade da realização de refinamentos e a caracterização estrutural com medidas de difração de raios X e de nêutrons (BIRKHOLZ, 2006). A técnica da difração de raios X é atualmente utilizada, na identificação e refinamento de fases cristalinas com equipamentos convencionais ou aceleradores de partículas. Sendo que a análise de seus dados permite a caracterização estrutural, e a determinação de certas propriedades intrínsecas do material analisado.

3.7.1 Formulação de Bragg para a difração de raios X

Quando raios X incidem sobre a estrutura de um cristal, esses são difratados. Isso ocorre particularmente quando a distância entre os centros espalhadores de um cristal, seus átomos, possuem entre si distâncias da ordem do comprimento da radiação incidente. Uma vez que os raios X sejam difratados, esses podem sofrer interferência construtiva e destrutiva, e sensibilizar um detector para formar um

padrão de difração (CULLITY, 2001). Considere a geometria da Figura 3.12, que representa o fenômeno da difração de raios X em uma estrutura cristalina.

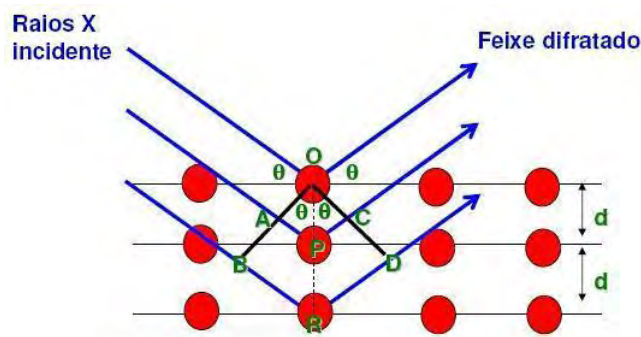


Figura 3.12 - Difração de raios X em um cristal (CARACELLI, 2008).

Observa-se na figura, que a soma das distâncias $AP + PC$ é um múltiplo inteiro do comprimento de onda incidente. Além disso, considerando o triângulo OPC , observa-se que as distâncias AP e PC são iguais a $d \cdot \sin(\theta)$. Matematicamente

$$AP + PC = n \cdot \lambda \quad [19] \quad \text{e} \quad AP = PC = d \cdot \sin(\theta) \quad [20]$$

Deduz-se, portanto que

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad [21]$$

onde

λ = comprimento de onda incidente.

d = distância entre planos atômicos.

θ = ângulo de Bragg.

n = ordem de difração (n = número inteiro).

A equação 21 é chamada de Lei de Bragg. Para que a difração de raios X possa ser utilizada na análise de uma fase cristalina, é necessário que essa equação seja satisfeita. Essa lei é uma consequência direta da periodicidade da rede cristalina, e impõe uma correspondência entre λ e θ . Para os ângulos que satisfazem esta equação têm-se interferências construtivas, e para os outros ângulos tem-se interferências destrutivas (CULLITY, 2001).

3.7.2 Formulação de Laue para a difração de raios X

Segundo Max Von Laue, a idéia básica para considerar a difração de raios X é considerar um cristal como um arranjo de objetos microscópicos idênticos, colocados nos pontos de uma rede de Bravais, e que reemitem a radiação recebida em todas as direções. Além disso, os feixes difratados serão observados somente nas direções onde a radiação reemitida por todos os pontos da rede interferem construtivamente entre si (PUREUR, 2001). Considere na Figura 3.13, dois centros espalhadores separados por um vetor de rede $\vec{l}$. A radiação incidente possui vetor de onda $\vec{k}$, enquanto que a radiação refletida possui um vetor de onda $\vec{k}'$. Supondo que o espalhamento seja totalmente elástico, tem-se que

$$|\vec{k}| = |\vec{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad [22]$$

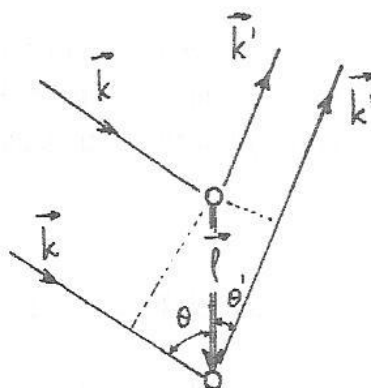


Figura 3.13 - Espalhamento por dois átomos separados por um vetor da rede (PUREUR, 2001).

Voltando à figura anterior, observa-se que a condição para a ocorrência de interferência construtiva é dada por

$$l \cdot \cos \theta + l \cdot \cos \theta' = n\lambda \quad [23]$$

onde n é um número inteiro. Isso é equivalente a escrever

$$\vec{l} \cdot \vec{k} - \vec{l} \cdot \vec{k}' = n\lambda \quad [24]$$

onde

$$\hat{k} = \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} \quad [25] \quad \text{e} \quad \hat{k}' = \frac{\vec{k}'}{|\vec{k}'|} \quad [26]$$

Reescrevendo, obtemos

$$\vec{l} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = n \lambda |\vec{k}| = 2\pi n \quad [27]$$

Uma vez que $\vec{l}$ é um vetor da rede de Bravais, as relações 24 a 27 mostram que a condição de interferência construtiva ocorrerá somente se a variação do vetor de onda da radiação incidente for igual a um vetor da rede recíproca, ou seja,

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G} \quad [28]$$

Dessa forma, um pico de difração de Laue implica numa variação do vetor de onda $\vec{k}$ da radiação incidente, por uma quantidade correspondente a um vetor $\vec{G}$. Além de indicar isso, a equação 28 é também equivalente à lei de Bragg, descrita pela equação 21 (PUREUR, 2001).

3.8 Informações Contidas em um Difratoograma

Na determinação de uma estrutura cristalina, é importante observar quais informações podemos encontrar em um difratograma. Para isso é necessário além de conhecimentos de cristalografia e difração de raios X, saber que tipos de informações importantes estão presentes em um difratograma. Têm-se três tipos de informações importantes que podem ser analisadas independentemente umas das outras, descritas a seguir, cujo conhecimento é importante durante a realização do refinamento de uma estrutura cristalina.

3.8.1 Parâmetros de rede e volume da cela unitária

Os padrões de difração são normalmente fornecidos em termos de Intensidades (unidades arbitrárias) versus 2θ (graus). A Difração de Raios X e a Cristalografia Física nos mostram que as posições dos picos de difração estão relacionadas aos parâmetros da cela unitária, e conseqüentemente ao seu volume. Uma vez conhecida a posição dos picos em um difratograma, o processo de indexação a partir da lei de Bragg e das equações das distâncias interplanares, Figura 3.14, pode permitir a determinação do sistema cristalino, do grupo espacial, de seus parâmetros de rede e de seu volume (CULLITY, 2001).

Cúbico	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$	$V = \text{volume da cela unitária}$
		$S_{11} = b^2 c^2 \sin^2 \alpha,$
Tetragonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$	$S_{22} = a^2 c^2 \sin^2 \beta,$
		$S_{33} = a^2 b^2 \sin^2 \gamma,$
Hexagonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$	$S_{12} = abc^2(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma),$
		$S_{23} = a^2 bc(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha),$
Ortorrômico	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$	$S_{13} = ab^2 c(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta).$
Monoclínico	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$	
Triclínico	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$	
Romboedral	$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$	

Figura 3.14 - Distâncias interplanares nos sistemas cristalinos (CULLITY, 2001).

Se houver pequenas variações nas posições dos picos de difração, estas podem informar pequenas variações nas dimensões da cela unitária, útil na análise das dimensões da cela unitária de compostos dopados. Os sistemas tetragonais e hexagonais possuem dois parâmetros de rede distintos, o sistema ortorrômico possui três, o que torna o processo de indexação mais complicado. Mesmo assim o procedimento de indexação e determinação dos parâmetros de cela unitária pode ser realizado por meio de métodos matemáticos e analíticos (CULLITY, 2001).

3.8.2 Cálculos de intensidades

A comparação entre difratogramas de diferentes fases, mesmo que ambos pertençam ao mesmo sistema e grupo espacial e seus parâmetros de rede sejam próximos, nos permite observar picos com as mais diferentes intensidades entre as fases. Essas podem ser utilizadas na determinação das posições atômicas e na análise quantitativa de fases. As intensidades dos picos de difração são influenciadas por vários fatores, sendo que, de maneira simplificada, a equação para o cálculo das intensidades dos picos de difração corresponde à (CULLITY, 2001)

$$I = |F^2| \cdot p \cdot \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \cdot e^{-2B} \quad [29]$$

Na equação anterior, I é a intensidade, F o fator de estrutura, p o fator de multiplicidade, o termo dentro dos parênteses é o fator de Lorentz e de polarização, e o termo exponencial é o fator de deslocamento atômico (CULLITY, 2001).

- Fator de espalhamento atômico

Quando um feixe de raios X encontra um átomo, cada elétron espalha parte da radiação de forma coerente. A onda espalhada por um átomo é a soma das ondas espalhadas pelos seus elétrons. Dessa forma, um átomo com número atômico Z , espalha uma onda a uma amplitude Z vezes a amplitude de um único elétron. Uma vez que os elétrons em um átomo estão situados em diferentes pontos do espaço, isso introduz diferenças de fases entre as ondas espalhadas por diferentes elétrons. O resultado é a redução no valor do espalhamento atômico (f_0) com o aumento do ângulo de espalhamento (CULLITY, 2001) (PUREUR, 2001).

O espalhamento atômico é influenciado também pelo comprimento de onda da radiação incidente. Uma vez que para um mesmo valor de θ , o valor de f_0 será maior para menores valores de comprimentos de onda. Normalmente os valores de f_0 são descritos em termos de $\sin(\theta)/\lambda$, como pode ser observado na Figura 3.15 para o íon Ho^{3+} . O átomo de hólmio tem o número atômico 67, já o íon Ho^{3+} possui 64 elétrons. Sendo assim, o espalhamento frontal e de maior intensidade se inicia no

valor 64, e vai decrescendo de acordo com o aumento do ângulo de espalhamento θ para um dado comprimento de onda λ .

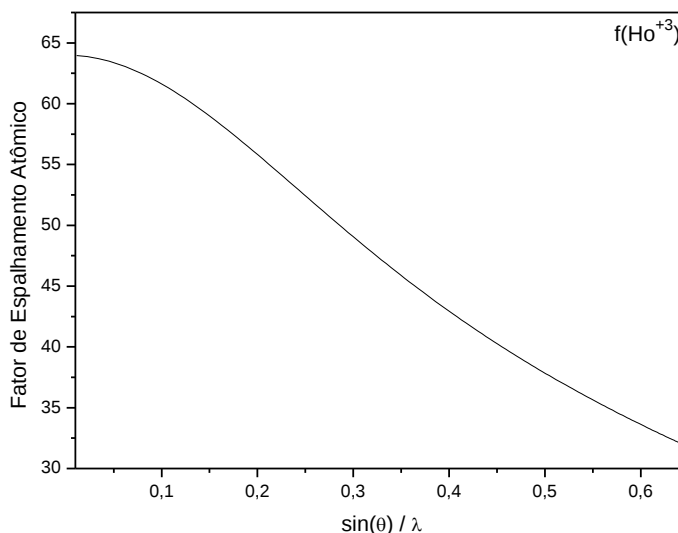


Figura 3.15 - Fator de espalhamento para o íon Ho^{+3} .

O cálculo do fator de espalhamento atômico como o da Figura 3.15, utiliza-se da equação descrita por D. Cromer e J. Mann, que possui a forma descrita pela equação 30. Os termos a_i , b_i , e c são coeficientes de Cromer-Mann, que podem ser obtidos em tabelas, ou em programas como o SCATFAC (CROMER, 2009).

$$f_0(\sin\theta/\lambda) = \sum_{i=1}^4 a_i \cdot e^{-b_i(\sin\theta/\lambda)^2} + c \quad [30]$$

- Fator de espalhamento atômico total

Se considerarmos os efeitos de absorção durante o processo de espalhamento, teremos o fator de espalhamento atômico total, dado pela equação a seguir.

$$f = f_0 + f' + if' \quad [31]$$

Os coeficientes f' e f'' são devidos ao espalhamento ressonante, e podem ser encontrados em programas como o próprio SCATFAC, uma vez que o programa é baseado em tabelas relacionadas aos fatores de absorção atômicos. A consideração

sobre os valores envolvidos no fator de espalhamento atômico é fundamental quando o trabalho envolve dois átomos vizinhos na tabela periódica. Seus fatores de espalhamento atômico terão valores semelhantes dependendo do comprimento de onda utilizado. Para esses casos a utilização de radiações de diferentes comprimentos de onda para permite diferenciar nos planos dos difratogramas, as contribuições dos diferentes átomos que compõem a amostra.

- Fator de espalhamento atômico e efeitos vibracionais

É representado pelo fator B, também chamado de fator de Debye-Waller. Este fator exponencial é dependente do ângulo, e pode ser relatado ao parâmetro de deslocamento atômico médio $\langle u \rangle$ observado na equação de Debye-Waller, descrita a seguir

$$B = 8\pi^2 \langle u \rangle^2 \quad [32]$$

Para efeitos práticos, o cálculo do fator de espalhamento atômico considerando os efeitos de espalhamento, absorção e vibração térmica pode ser descrito da seguinte forma

$$f_b = f \cdot e^{-B(\sin \theta / \lambda)^2} \quad [33]$$

- Fator de estrutura

Para o cálculo da intensidade de um feixe difratado, o espalhamento coerente precisa ser considerado não na forma de átomos isolados, mas considerando todos os átomos do cristal. O fator de estrutura leva em conta todos os átomos presentes no cristal, bem como suas posições dentro da cela unitária (CULLITY, 2001) (PUREUR, 2001). Para a determinação do fator de estrutura, deve-se assumir que a lei de Bragg seja satisfeita. Essa é uma condição necessária para a existência de picos de difração, mas não suficiente para que uma reflexão ocorra, pois em certas estruturas cristalinas é possível que algumas linhas de difração estejam ausentes devido às condições de extinções sistemáticas (PUREUR, 2001). As posições atômicas dentro da cela unitária são fundamentais para o fator de estrutura, pois cada um deles será um centro espalhador. Assim, para um pico de Bragg associado

a uma variação do vetor de onda dada pela equação 28, o fator que resulta da diferença de fase de dois raios espalhados pelos átomos situados em posições $\vec{d}_i$ e $\vec{d}_j$ da cela unitária será $e^{i\vec{G} \cdot (\vec{d}_i - \vec{d}_j)}$, conforme a Figura 3.16. Referido a um raio espalhado pela origem da cela unitária, o fator de fase do átomo na posição $\vec{d}_i$ será $e^{i\vec{G} \cdot \vec{d}_i}$ (PUREUR, 2001).

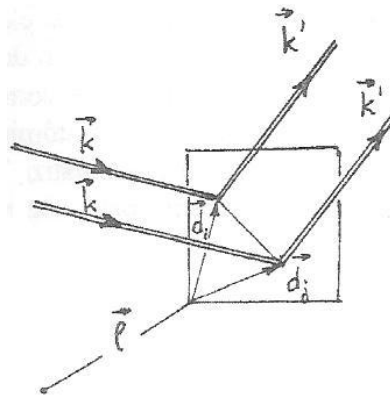


Figura 3.16 - Espalhamento de radiação por uma cela unitária que contém uma base (PUREUR, 2001).

Agora, o raio difratado pela cela unitária será formado pela soma dos raios espalhados por cada um dos átomos que nela estiverem contidos, e sua amplitude será proporcional ao fator

$$F_{\vec{G}} = \sum_{i=1}^n f_i(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{d}_i} \quad [34]$$

onde consideramos a existência de n átomos na cela unitária ocupando posições $\vec{d}_i$, e cujos fatores de espalhamento atômicos são denotados por f_i . O termo exponencial na equação anterior é o fator de fase para o raio difratado pelo átomo i , uma vez que seja satisfeita a condição de Bragg. E a quantidade $F_{\vec{G}}$ é o fator de estrutura. Se representarmos as posições da base como

$$\vec{d}_i = x_1 \vec{a}_1 + y_1 \vec{a}_2 + z_1 \vec{a}_3 \quad [35]$$

e o vetor da rede recíproca como

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad [36]$$

O fator de estrutura pode ser escrito como

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^n f_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad [37]$$

Desse modo o Fator F_{hkl} se relaciona à intensidade do pico de difração de Bragg, associado aos planos (hkl) e ao vetor $\vec{G}$. E a intensidade do pico difratado será proporcional ao módulo do fator de estrutura ao quadrado (PUREUR, 2001).

- Fator de multiplicidade

Existem planos cristalográficos que por possuírem a mesma distância interplanar, difratam na mesma posição 2θ . Esse é o caso de, por exemplo, planos (100), (010) e (001) em uma cela cúbica. Uma vez que estes planos têm seus correspondentes negativos, temos um total de seis planos que contribuem para a dada reflexão. Desse modo temos que a multiplicidade desta reflexão é seis. A Tabela 3.1 informa os fatores de multiplicidade para o método do pó, de acordo com o sistema cristalino e seus índices de Miller (hkl) (CULLITY, 2001). Essa é uma consideração importante a ser realizada no cálculo das intensidades.

Tabela 3.1 - Fatores de multiplicidade (CULLITY, 2001).

Cúbico	hkl/48	hhl/24	0kl/24	0kk/12	hhh/8	00l/6	
Hexagonal	hkl/25	hhl/12	0kl/12	hk0/12	hh0/6	0k0/6	00l/2
Romboédrico	hkl/25	hhl/12	0kl/12	hk0/12	hh0/6	0k0/6	00l/2
Tetragonal	hkl/16	hhl/8	0kl/8	hk0/8	hh0/4	0k0/4	00l/2
Ortorrômico	hkl/8	0kl/4	h0l/4	hk0/4	h00/2	0k0/2	00l/2
Monoclínico	hkl/4	h0l/2	0k0/2				
Triclínico	hkl/2						

- Fator de Lorentz e de Polarização

O fator de Lorentz e de Polarização é composto por dois fatores distintos. O fator de Lorentz, que leva em conta fatores trigonométrico, e o fator de polarização, que leva em conta o espalhamento da radiação não polarizada. Ambos os fatores, que globalmente reduzem à intensidade dos picos de difração, dependem apenas do ângulo de incidência, e dessa forma são agrupados na mesma equação, descrita como

$$FLP = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta)\cos(\theta)} \quad [38]$$

3.8.3 Cálculo de tamanho de cristalitos

O terceiro tipo de informação importante que podemos extrair de um difratograma é referente à uma propriedade física relacionada à amostra, que é o cálculo de tamanho de cristalito.

- A equação de Scherrer

Em 1918, P. Scherrer mostrou que quando uma radiação monocromática incide com uma orientação aleatória sobre um cristal, a largura do pico de difração pode ser relacionada ao tamanho de cristalito da amostra. Dessa forma Scherrer notou que quanto mais largo for o pico de difração, menor será o tamanho do cristalito. Por um método de aproximação, Scherrer obteve a expressão para a largura a meia altura de um feixe difratado como descrito na equação a seguir (AZÁROFF,1968) (CULLITY, 2001) (PATTERSON, 1939)

$$B = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos(\chi/2)} \quad [39]$$

Na equação anterior, o termo B (2θ-rad) corresponda à largura a meia altura experimental do pico de difração subtraída dos efeitos instrumentais. No caso de um perfil Gaussiano tem-se $B^2 = B_{\text{exp}}^2 - B_{\text{ins}}^2$, e no caso de um perfil Lorentziano tem-se

$B=B_{\text{exp}}-B_{\text{ins}}$. O termo λ é o comprimento de onda dos raios X incidente, L é a dimensão linear da partícula (m), $X/2$ corresponde ao ângulo de Bragg (θ -rad), e K é a constante de Scherrer. Segundo Patterson, Scherrer obteve o valor dessa constante através da expressão a seguir (PATTERSON, 1939)

$$2\left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = 0,93 \quad [40]$$

Uma vez que vários autores utilizam métodos de aproximação diferentes e definições diferentes para a largura B , diferentes valores têm sido encontrados para a constante K . (PATTERSON, 1939) (LEMINE, 2009). Chama-se a atenção que cristalitos muito pequenos, e cujos picos de difração sejam muito largos, seus picos de difração tornam-se insuficientes para a aplicação da equação de Scherrer. Entretanto, ela pode ser aplicada a cristalitos na faixa de 1 a 100 nm (GUINIER, 1963).

- A equação de Williamson-Hall

Em 1953, Williamson e Hall propuseram uma metodologia para a extração simultânea do tamanho de cristalito e da microdeformação (ε) com dados de difração de raios X. Essa equação é descrita na forma a seguir

$$B = \frac{K \cdot \lambda}{L \cos(\theta)} + 2\varepsilon \cdot \tan(\theta) \quad [41]$$

Multiplicando ambos os lados da equação por $\cos(\theta)$, obtemos

$$B \cos(\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L} + 2\varepsilon \cdot \sin(\theta) \quad [42]$$

O primeiro termo à direita da igualdade, que corresponde à equação de Scherrer, é utilizado para o cálculo de tamanho de cristalito, e o segundo utilizado para o cálculo da microdeformação. A equação 42 corresponde à forma da equação linear $Y = b + ax$. Desse modo, a linearização da reta sobre o gráfico $B \cdot \cos(\theta)$ vs $\sin(\theta)$,

fornece tanto o intercepto no eixo Y relacionado ao tamanho de cristalito, quanto à inclinação da curva relacionada à microdeformação da rede.

Se os dados presentes no gráfico de Williamson-Hall forem lineares, podemos observar dois tipos de comportamento. Se a inclinação da reta for crescente, há a indicação de uma microdeformação homogênea positiva, ou seja, a indicação de uma expansão da rede. Caso contrário, há a indicação de uma contração da rede. Outro caso deve ser levado em conta, que se os dados não se mostrarem lineares para a microdeformação, isso indica a não homogeneidade na microdeformação (LEMINE, 2009).

3.9 Refinamento Rietveld

O refinamento Rietveld é um método que trabalha com dados de difração de raios X e de nêutrons. Pode-se determinar, por exemplo, os parâmetros de rede e o volume de uma cela unitária, as posições dos átomos e os ângulos interatômicos, a ocorrência de orientação preferencial, e o cálculo de tamanho de cristalito e a microdeformação. Resumidamente, realizar um refinamento é aproximar um difratograma teórico sobre os dados experimentais por meio da variação de parâmetros, relacionados à forma e à intensidade dos picos de difração. Durante o refinamento deseja-se que a diferença entre a intensidade calculada (y_{oi}) e a intensidade observada (y_i), seja mínima. A função M a ser minimizada e a função de intensidade calculada utilizada pelo método são dadas a seguir (RIETVELD, 1969) (YOUNG, 1993).

$$M = \sum_j w_j (y_{oi} - y_i)^2 \quad [43]$$

onde

$$y_{oi} = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} L_{ph\phi} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + y_{bi} \quad [44]$$

onde

- w_j é o termo de ponderação
- ϕ_{rsi} é a correção de rugosidade superficial no ponto i
- $S\phi$ é o fator de escala
- $J_{h\phi}$ é a multiplicidade da reflexão
- $L_{ph\phi}$ é o fator de Lorentz e de Polarização
- $F_{h\phi}$ é o fator de estrutura
- $G_{h\phi i}$ é o valor da função de perfil
- $a_{h\phi i}$ é o valor da função de assimetria
- $P_{h\phi}$ é a função para corrigir a orientação preferencial
- Y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo

- Rugosidade superficial

Para a minimização dos efeitos de rugosidade superficial, a superfície da amostra na análise deve ser a mais plana possível. Isso pode ser obtido quando a granulação das partículas da amostra apresentar tamanhos da ordem de 25 μm . Durante o refinamento observa-se o efeito da rugosidade superficial quando a diferença entre os dados experimentais e os dados calculados a baixo ângulo é negativa, e alto ângulo é positiva. A rugosidade superficial apresenta uma forte correlação com o parâmetro de deslocamento atômico. Para evitar que esse possa convergir para valores negativos, são utilizadas funções de correção de absorção, como a função de Suortti, dada pela equação a seguir, onde p e q são fatores refináveis (LARSON, 2004) (SUORTTI, 1972).

$$SR = 1 - p \cdot e^{(1-q)} - p \cdot e^{(-q/\sin\theta)} \quad [45]$$

- Fator de escala

Esse termo é uma constante utilizada para o ajuste da intensidade dos dados calculados. A utilização desta correção é fundamental para a análise quantitativa, uma vez que mais de uma fase pode estar presente e ser refinada. Desse modo, considerando que S_{ph} é o fator de escala da fase, M_p é a massa da cela unitária, a fração mássica de cada fase pode ser obtida com da equação a seguir (HILL, 1987) (LARSON, 2004).

$$W_p = \frac{S_{ph} \cdot m_p}{\sum_{S=1}^{NP} S_{ph} \cdot m_p} \quad [46]$$

- Multiplicidade da reflexão

Esse termo leva em conta que é possível a existência de mais de um plano cuja geometria contribua para a intensidade de um mesmo pico de difração, justamente pelo fato de possuírem o mesmo valor para a distância interplanar. A Tabela 3.1 indica quantos planos contribuem para cada reflexão, dependendo do sistema cristalino e dos valores dos índices de Miller (CULLITY, 2001).

- Fator de estrutura

O fator de estrutura corresponde à razão entre a amplitude da onda espalhada por todos os átomos da cela unitária, e a amplitude da onda espalhada por um elétron. Em medidas de difração de raios X nas quais a fase contém elementos químicos próximos entre si na tabela periódica, pode ser inviável a identificação dos sítios de ocupação desses átomos. Isso se deve ao fato de que a utilização de um único comprimento de onda pode não permitir observar diferenças na curva do fator de espalhamento de cada tipo de átomo. Sendo assim, com a utilização de diferentes comprimentos de onda que permitam observar esse contraste, pode ser possível observar diferenças nas intensidades dos picos no difratograma, o que evidencia para as famílias de planos quais os ocupados preferencialmente por cada átomo. Nas Figuras 3.17, 3.18 e 3.19 estão os gráficos dos fatores de espalhamento para o cobalto, manganês e níquel, medidos nas radiações com energia abaixo da borda de absorção de cada elemento, respectivamente.

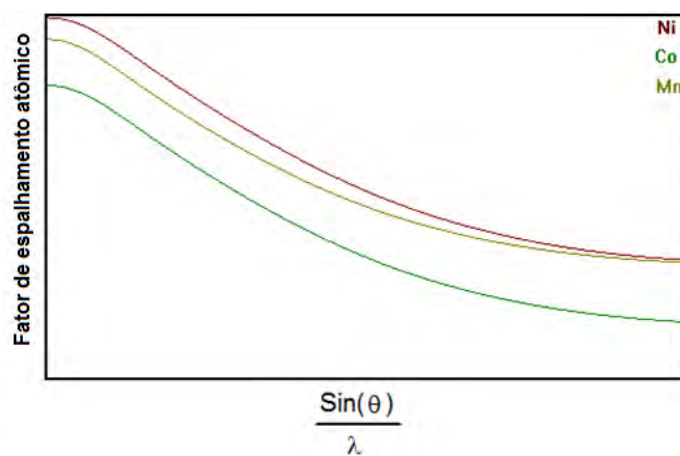


Figura 3.17 - Fatores de espalhamento abaixo da borda de absorção do cobalto.

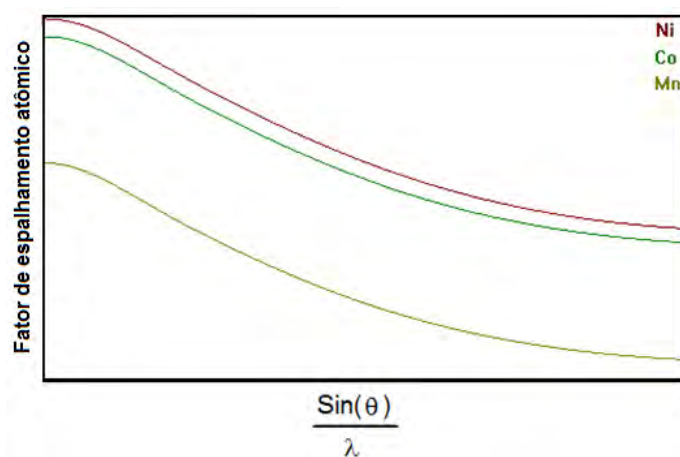


Figura 3.18 - Fatores de espalhamento abaixo da borda de absorção do manganês.

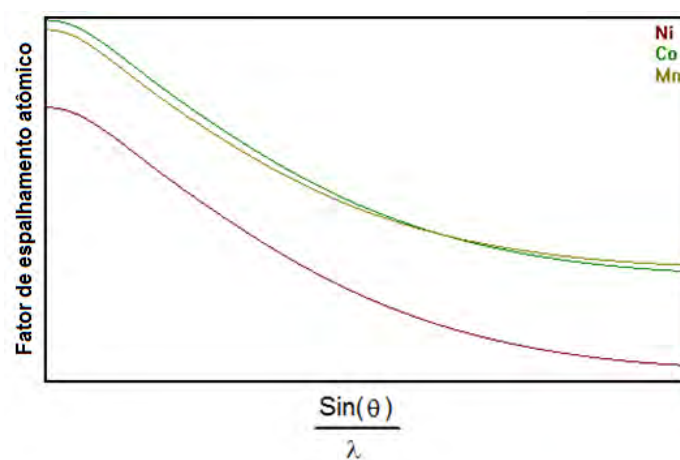


Figura 3.19 - Fatores de espalhamento abaixo da borda de absorção do níquel.

- Função de perfil

Para o refinamento de um padrão de difração é necessário escolhermos uma função de perfil, que é a função que vai modelar a forma dos picos de difração. No valor da largura a meia altura tem-se três contribuições: a primeira devido ao alargamento instrumental, a segunda devido aos tamanhos dos cristalitos, e terceira devido à microdeformação. Observa-se que os picos de difração se adaptam melhor com uma função chamada função de Voigt, definida como uma convolução entre uma função de Gauss com uma função de Lorentz. Essa é a função adequada para o ajuste de um pico de Bragg, quando temos um comportamento isotrópico do tamanho de cristalito e da microdeformação. Como nem sempre isso acontece, a solução é utilizar uma soma de funções de Voigt, o que pode tornar impossível o ajuste de perfil. A solução é a utilização de uma função Pseudo-Voigt, que leva em conta a anisotropia do tamanho de cristalito e da microdeformação. Uma função muito utilizada é a função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting modificada (PV-TCHZ), que permite relacionar os alargamentos com as características físicas de cada fase refinada, dada pela equação abaixo (THOMPSON, 1987) (YOUNG, 1989).

$$pV - TCHZ = \eta L + (1-\eta)G \quad [47]$$

onde L e G são as funções de Lorentz e de Gauss, respectivamente, e a fração lorentziana η é dada por

$$\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3 \quad [48]$$

e

$$q = H_L/H \quad ; \quad H = (H_G^5 + AH_G^4 H_L + BH_G^3 H_L^2 + CH_G^2 H_L^3 + DH_G H_L^4 + H_L^5)^{1/5} \quad [49]$$

Onde $A=2,69269$, $B=2,42843$, $C=4,47163$ e $D=0,07842$ são constantes de normalização. As componentes de Gauss H_G e de Lorentz H_L da largura total à meia altura são dadas por

$$H_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + Z / \cos^2 \theta)^{1/2} \quad [50]$$

e

$$H_L = (X \tan \theta + Y / \cos \theta) \quad [51]$$

No GSAS, os parâmetros Z e X podem ser relacionados ao tamanho de cristalito pela, U e Y podem ser relacionados com a microdeformação da rede, e V e W podem ser relacionados aos parâmetros instrumentais (LARSON, 2004) (YOUNG, 1989) (THOMPSON, 1987).

- Orientação preferencial

Esse efeito ocorre, quando os planos cristalográficos apresentam a tendência em se orientar em determinadas orientações cristalográficas. Essa orientação produz certos erros sistemáticos que alteram as intensidades relativas das reflexões. Uma função utilizada para a correção de orientação preferencial é a March-Dolasse. Sua correção é realizada pela função a seguir

$$P_K = [r_1 \cdot \cos^2 \alpha_K + (1/r_1) \cdot \sin^2 \alpha_K]^{-3/2} \quad [52]$$

onde

r_1 é o parâmetro de refinamento

α_K é o ângulo entre o plano (hkl) e o vetor de orientação preferencial

- Intensidade de radiação de fundo

Em seu trabalho original, Rietveld removeu a radiação de fundo das intensidades obtidas experimentalmente antes de proceder com o refinamento. Entretanto, o peso w_i presente na função de minimização é calculado com base na intensidade observada. Foi Willes e Young que introduziram um polinômio para o ajuste da radiação de fundo durante o refinamento, o que elimina qualquer tratamento prévio dos dados (PAIVA-SANTOS, 2004). A função para a correção da radiação de fundo de Willes e Young, utilizada no programa DBWS é dada a seguir

$$Y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} \right) - 1 \right]^m \quad [53]$$

onde

Y_{bi} é a intensidade do background

B_m são os parâmetros refináveis

BKPOS é um termo especificado pelo usuário

No caso do GSAS, existem diversas funções que podem ser utilizadas, como a função *Shifted Chebyshev*. Praticamente todos os tipos de radiação de fundo podem ser modelados por meio dessa função (LARSON, 2004) (PAIVA-SANTOS, 2004).

3.9.1 Análise anisotrópica

O cálculo de tamanho de cristalito é um assunto bastante complexo, e que ainda gera muitas discussões devido às inúmeras metodologias empregadas. Como exemplo, a equação de Scherrer e a equação de Williamson-Hall. Ambas permitem estimar o tamanho de cristalito isotrópico, sendo que a segunda permite estimar também a microdeformação. Com resultados obtidos no refinamento no GSAS (LARSON, 2004), é possível realizar análises isotrópicas e anisotrópicas para o tamanho de cristalito e para a microdeformação. Pode-se estimar se o formato dos cristalitos é mais parecido com a forma de plaquetas ou de agulhas. No GSAS, existem várias funções de perfis que, e por meio do refinamento de seus parâmetros, nos permite determinar aproximadamente o formato e os tamanhos dos cristalitos. A função de perfil número 4 no GSAS é bastante utilizada para a determinação da microdeformação anisotrópica (STEPHENS, 1999).

- Equações para o cálculo de tamanho de cristalito anisotrópico

Para o cálculo anisotrópico do tamanho de cristalito, utilizamos as equações a seguir

$$P_{II} = \frac{(18000 \cdot k \cdot \lambda)}{\pi (X - X_i + X_e)} \quad [54] \quad \text{e} \quad P_{\perp} = \frac{(18000 \cdot k \cdot \lambda)}{\pi (X - X_i)} \quad [55]$$

onde

K é a constante de Scherrer

λ é o comprimento de onda da radiação

X_i é o valor inicial do parâmetro LX (no GSAS - valor instrumental)

X é o valor do parâmetro LX (no GSAS)

X_e é o valor do parâmetro ptec (no GSAS)

- Equações para o cálculo da microdeformação

A função de microdeformação é mais eficiente no ajuste de anisotropia. A função de perfil número 4 no GSAS é descrita por uma superfície no espaço recíproco, cuja distância radial da origem é dada pela equação a seguir (STEPHENS, 1999).

$$S(HKL) = \left(\frac{\pi d^2}{18000} \cdot \sqrt{\sum_{HKL} S_{HKL} \cdot h^H \cdot k^K \cdot l^L} \right) \cdot 100\% \quad [56]$$

A função dentro da raiz é dependente da simetria de Laue e é descrita como

$$\Gamma_S^2 = \sum_{HKL} S_{HKL} \cdot h^H \cdot k^K \cdot l^L ; H + K + L = 4 \quad [57]$$

No caso ortorrômbico, por exemplo, temos a seguinte equação (LARSON, 2004).

$$\Gamma_S^2 = S_{400}h^4 + S_{040}k^4 + S_{004}l^4 + 3(S_{220}h^2k^2 + S_{202}h^2l^2 + S_{002}k^2l^2) \quad [58]$$

Na determinação da microdeformação deve-se usar a equação 56, sendo o argumento da raiz escolhida de acordo com a simetria de Laue (LARSON, 2004) (STEPHENS, 1999).

3.9.2 Índices de refinamento

Para avaliar a convergência e a qualidade do refinamento são utilizados certos índices. O primeiro índice, no qual está presente a função de minimização é dada pela equação a seguir.

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_j w_j (y_{oi} - y_i)^2}{\sum_j w_j (y_{oi})^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [59]$$

Se o valor de R_{wp} está diminuindo com o refinamento, isso indica a convergência dos parâmetros. Uma vez que seu valor se mantenha constante, é sinal de que o mínimo foi atingido.

O segundo parâmetro é o χ^2 . Considerando que

$$R_{exp} = \left(\frac{(N - P)}{\sum_j w_j (y_{oi})^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [60]$$

O valor do índice χ^2 é dado por

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_j (y_o - y_{oi})^2}{(N - P)}} \quad [61]$$

Onde N é o número de pontos medidos e P é o número de parâmetros refinados. Se o refinamento está sendo satisfatório, o valor do χ^2 tende a convergir para o valor unitário. (YOUNG, 1993).

Os índices descritos anteriormente servem para avaliar a qualidade do refinamento, embora avalie somente o perfil do difratograma. Para avaliar a qualidade do modelo estrutural é utilizado o índice R_{Bragg} . Uma vez que as intensidades integradas estão relacionadas com a estrutura cristalina, esse é o

índice recomendado para se avaliar o modelo estrutural refinado. Esse índice é dado pela equação a seguir (YOUNG, 1982).

$$R_{\text{Bragg}} = \left(\frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \right) \quad [62]$$

3.10 Modelo Magnético em Escala Microscópica

No estudo dos diferentes arranjos magnéticos presente nos materiais, duas variáveis são determinantes no estudo de suas propriedades magnéticas, o arranjo espacial dos momentos e a temperatura. Em alguns casos, os momentos magnéticos não estão acoplados entre si. Dessa forma, o comportamento coletivo dos momentos magnéticos do material é nulo, e o material apresenta um estado paramagnético. Em outras situações, sob a aplicação de um campo magnético de excitação, o comportamento coletivo se manifesta abaixo de certa temperatura, denominada de temperatura crítica (T_c). Abaixo dessa temperatura, fenômenos como ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo, podem ser evidenciados e seus arranjos microscópicos de momentos magnéticos atômicos possíveis de serem analisados através da difração de nêutrons. Mesmo nos casos onde os arranjos são fortemente ordenados, em altas temperaturas, a desordem proveniente da agitação térmica se sobrepõe, e o comportamento paramagnético é observado. Dentre as diferentes interações responsáveis pelo comportamento magnético microscópico da matéria, as interações de troca e de dupla troca têm um papel fundamental (CYROT, 2005).

3.10.1 A origem das interações de troca

As interações de troca são nada mais que interações eletrostáticas, decorrentes do fato de que cargas de sinais opostos colocados juntas são energeticamente desfavoráveis. Custa relativamente uma grande parcela de energia mantê-las juntas, energia liberada ao serem afastadas uma das outras.

Considere um modelo constituído por apenas dois elétrons, cada um contendo uma coordenada espacial definida por $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$, respectivamente. A função de onda para o esse sistema de dois elétrons pode ser descrita como o produto dos estados eletrônicos de cada elétron. Se o primeiro elétron possuir o estado $\psi_a(\vec{r}_1)$, e o segundo elétron possuir o estado $\psi_b(\vec{r}_2)$, então a função de onda conjunta será $\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2)$. Entretanto, esse produto não obedece a uma simetria de troca, já que se as posições dos dois elétrons forem trocadas, sua nova função de onda conjunta será $\psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)$, a qual não é múltipla da função de onda inicial. Por isso, somente os casos que produzem estados simétricos ou anti-simétricos são apropriados na operação de troca de partículas (BLUNDEL, 2001).

A função de onda global dos elétrons precisa ser anti-simétrica. Para isso, a parte referente ao spin na função de onda, precisa ser um estado singlete anti-simétrico χ_S ($S=0$) para um estado espacial simétrico, ou um estado triplete simétrico χ_T ($S=1$) para um estado espacial anti-simétrico. E assim, pode-se descrever a função de onda para o estado singlete Ψ_S e para o estado triplete Ψ_T como (BLUNDEL, 2001).

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) + \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)] \chi_S \quad [63]$$

e

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)] \chi_T \quad [64]$$

onde, tanto a parte espacial quanto a parte de spin estão incluídas. Além do mais, as energias para ambos os estados pode ser descrito como (BLUNDEL, 2001).

$$E_S = \int \Psi^*_S \hat{H} \Psi_S d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad [65]$$

e

$$E_T = \int \Psi^*_T \hat{H} \Psi_T d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad [66]$$

Assumindo que ambas as partes do spin das funções de onda, χ_S e χ_T , estejam normalizadas e que $\hat{H}$ é o Hamiltoniano, a diferença de energia entre os dois estados é dado por (BLUNDEL, 2001).

$$E_S - E_T = 2 \int \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \hat{H} \psi_a(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad [67]$$

A diferença entre os estados singlete e triplete pode ser parametrizada com utilização dos operadores $\hat{S}_1$ e $\hat{S}_2$. Dessa forma $\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = -3/4$ para o estado singlete e $\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = 1/4$ para o estado triplete. Assim, pode-se escrever o Hamiltoniano na forma (BLUNDEL, 2001).

$$\hat{H} = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T) \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad [68]$$

Essa soma apresenta um termo constante e um termo dependente do spin. A constante pode ser incorporada em outro termo de energia constante, mas o segundo termo é mais interessante na definição da integral de troca, definida como (BLUNDEL, 2001).

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \hat{H} \psi_a(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad [69]$$

Com isso pode-se escrever o Hamiltoniano da seguinte forma (BLUNDEL, 2001).

$$\hat{H}^{\text{spin}} = -2J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad [70]$$

A equação anterior mostra que se $J < 0$ ($E_S < E_T$), o estado singlete ($S=0$) é favorável, e que se $J > 0$ ($E_S > E_T$), o estado triplete é favorável ($S=1$). Essa equação pode parecer simples para um sistema de dois elétrons, mas para um corpo rígido está longe de ser trivial. Mesmo assim, ela é aplicável a todos os átomos vizinhos, o que motiva ao modelo do Hamiltoniano de Heisenberg, descrito a seguir (BLUNDEL, 2001).

$$\hat{H} = -\sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad [71]$$

onde o termo 2 foi omitido uma vez que a somatória inclui cada par de spin duas vezes. Na equação, J_{ij} é a constante de troca entre os spins i e j .

Mecanismo de troca direta

Esse mecanismo ocorre, quando átomos magnéticos vizinhos interagem entre si diretamente via interação de troca, sem qualquer tipo de intermediação. Muitas vezes, o mecanismo de troca direta pode não ser o mecanismo de controle das propriedades magnéticas, devido às poucas sobreposições diretas entre orbitais vizinhos. Por exemplo, nas terras-raras os elétrons na camada 4f são fortemente localizados e próximos ao núcleo, o que indica que a interação de troca direta provavelmente é pouco eficaz. Mesmo os metais de transição como Fe, Co e Ni, onde o orbital 3d se estende ainda mais do núcleo, é extremamente difícil justificar como a interação direta pode levar à observação das propriedades magnéticas. Além disso, nesses metais o papel da condução elétrica não pode ser desprezado, para uma descrição correta, é necessário levar em conta tanto a localização, quanto o caráter de banda dos elétrons. Por isso, em muitos materiais magnéticos é necessário considerar também a interação de troca indireta (BLUNDEL, 2001).

Mecanismo de troca indireta em sólidos iônicos: *superexchange*

As interações de troca normalmente são de curto alcance. Entretanto, as interações de troca denominada como *superexchange* possuem um alcance maior. Essa pode ser definida como uma interação de troca entre íons magnéticos que não são vizinhos entre si, mediada por um íon não magnético, localizado entre os íons magnéticos. Esse processo é energeticamente favorável a um acoplamento antiferromagnético, e pode ser compreendido através da Figura 3.20, que mostra dois íons de metais de transição separados por um átomo de oxigênio. Para simplificar, considere que o momento magnético do íon do metal de transição seja devido a um único elétron desemparelhado em sua configuração eletrônica. Se esse sistema for perfeitamente iônico, cada metal de transição terá um único elétron desemparelhado em um orbital d, e o oxigênio dois elétrons no orbital p (BLUNDEL, 2001).

Considerando a configuração descrita anteriormente, em (a) temos em cada metal de transição um único elétron desemparelhado, alinhado antiferromagneticamente um com o outro, e em (b) e (c) a combinação de dois estados excitados, o que leva a uma favorável configuração em termos de energia.

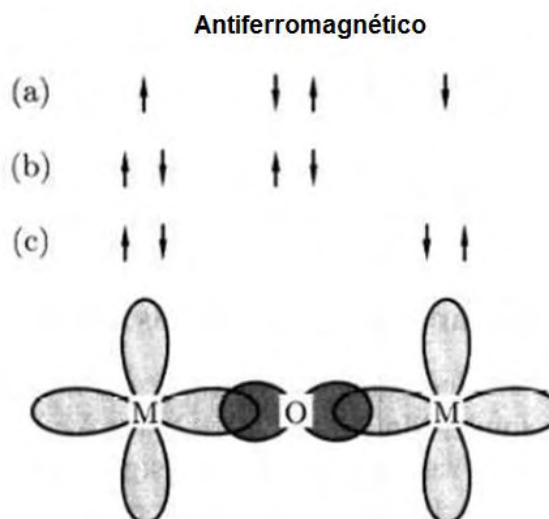


Figura 3.20 - Mecanismo de *superexchange* em um óxido magnético (BLUNDEL, 2001).

Mecanismo de dupla troca

Em alguns óxidos, é possível a ocorrência da interação de troca ferromagnética, devido ao fato do íon magnético poder apresentar mais de um estado de oxidação. Exemplos desse material ocorrem quando estão presentes íons de manganês no estado 3+ e 4+. Um material pertencente a essa classe é o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), o qual adota a estrutura do tipo perovskita. O elemento químico estrôncio é divalente e o lantânio é trivalente. Isso implica que a fração x de íons de manganês possui valência 4+ e a fração $1-x$ de íons de manganês possuem valência 3+. Os membros finais da série ($x=0$ e $x=1$) são isolantes antiferromagnéticos, esperado para um material óxido, no qual o magnetismo ocorre pelo processo de *superexchange* mediado pelos átomos de oxigênio (BLUNDEL, 2001).

O alinhamento ferromagnético ocorre devido ao mecanismo de dupla troca, a qual pode ser entendida por meio da Figura 3.21. O elétron de energia no orbital e_g do íon Mn^{3+} pode saltar para um sítio vizinho, somente se houver uma vacância de mesmo spin. Caso o íon vizinho seja Mn^{4+} , no qual não existam elétrons com energia no

orbital e_g , isso pode apresentar um problema. Entretanto, considerando a primeira regra de Hund, existe uma forte interação de troca entre o elétron no orbital e_g com os três elétrons no orbital t_{2g} , os quais precisam permanecer todos alinhados, como mostra a Figura 3.21a. Agora, como mostra a Figura 3.21b, não é energeticamente favorável um elétron no orbital e_g , saltar para o íon vizinho, no qual os três átomos do orbital t_{2g} estão alinhados antiparalelamente. O alinhamento ferromagnético dos átomos vizinhos é, portanto, requerido para manter o arranjo *high-spin* em ambos os íons, o doador e o receptor. Uma vez que esse salto ocorre com a redução da energia global, o alinhamento ferromagnético permite que elétrons no orbital e_g possam saltar através dos íons (BLUNDEL, 2001).

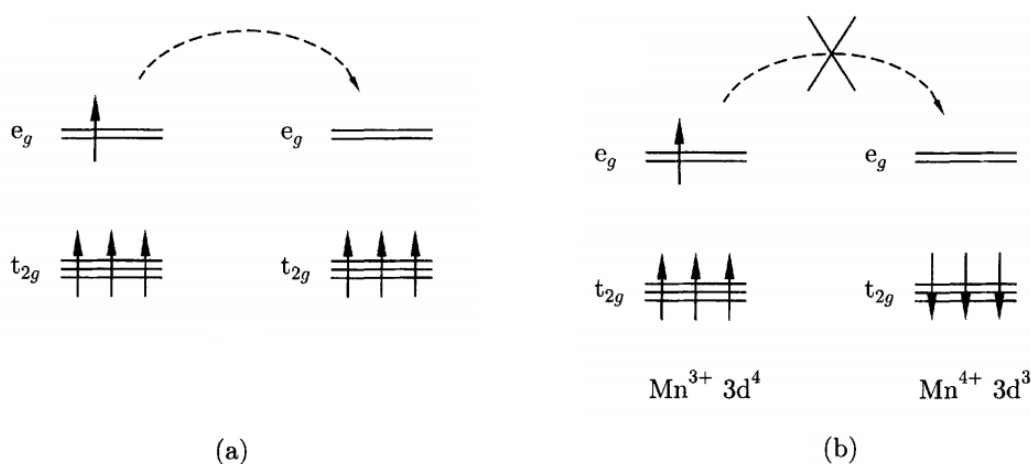


Figura 3.21 - Mecanismo de dupla troca para um acoplamento entre Mn^{+3} e Mn^{+4} . Em (a) íons ferromagneticamente alinhados, em (b) íons antiferromagneticamente alinhados (BLUNDEL, 2001).

3.10.2 Interação de troca e a aproximação do campo médio

Já foi comentado que a interação de troca tem origem eletrostática, o que foi demonstrado por Heisenberg em 1929. A energia associada a essa interação ($\mathcal{J}_{ij}$) pode ser descrita em termos dos momentos magnéticos de dois átomos vizinhos i e j , e descrita como (CYROT, 2005).

$$\mathcal{J}_{ij} = -\mu_0 n_{ij} \vec{m}_i \cdot \vec{m}_j \quad [72]$$

Na equação, μ_0 é a permeabilidade do vácuo, e dependendo do sinal do coeficiente n_{ij} , os momentos magnéticos $\vec{m}_i$ e $\vec{m}_j$ tenderão a se alinhar paralelamente ou antiparalelamente um com o outro. Agora, a densidade de energia de troca (E_{ex}) pode ser expressa como uma somatória sobre a unidade de volume (CYROT, 2005)

$$E_{ex} = -\frac{\mu_0}{2} \sum_{i,j \neq 1} n_{ij} \vec{m}_i \vec{m}_j \quad [73]$$

ou

$$E_{ex} = -\frac{\mu_0}{2} \sum_i \vec{m}_i \vec{H}_i \quad [74]$$

onde

$$\vec{H}_i = \sum_{j \neq 1} n_{ij} \cdot \vec{m}_j \quad [75]$$

Na equação 73 e 74, o fator 1/2 surge pelo fato de que na somatória sobre i e j, a interação de cada par de elétrons é considerada duas vezes. O termo $\vec{H}_i$ pode então ser considerado como um campo local atuando sobre o momento $\vec{m}_i$. Ele varia em função do tempo, da mesma forma que os momentos $\vec{m}_j$, sendo impossível determinar a orientação de todos os momentos magnéticos para um dado campo a uma dada temperatura. Em 1906, P. Weiss, procurando explicar o ferromagnetismo, propôs o modelo do campo molecular, levando significativos avanços à área do magnetismo. Esse modelo consiste em desconsiderar o caráter flutuante de $\vec{H}_i$ e considerar somente sua média a uma dada temperatura. Assim, o valor médio da energia $\langle \phi_{ij} \rangle$ de uma amostra a uma temperatura T é dado por (CYROT, 2005).

$$\langle \phi_{ex} \rangle_T = -\mu_0 \sum_i \langle \vec{m}_i \vec{H}_i \rangle_T \quad [76]$$

Assumindo o pressuposto de Weiss, temos

$$\langle \rho_{\text{ex}} \rangle_T = -\mu_0 \sum_i \langle \vec{m}_i \rangle_T \langle \vec{H}_i \rangle_T \quad [77]$$

onde o termo $\vec{H}_m$, denominado de campo molecular ou campo de troca é descrito como

$$\langle \vec{H}_i \rangle_T = \vec{H}_m = \sum_{i \neq j} n_{ij} \langle \vec{m}_j \rangle_T \quad [78]$$

Se todos os momentos forem considerados idênticos, temos que

$$\langle \vec{m}_j \rangle_T = \langle \vec{m} \rangle_T \quad [79]$$

e

$$\vec{H}_m = w\vec{M} \quad [80]$$

onde

$$\vec{M} = N \langle \vec{m} \rangle_T \quad [81]$$

é a magnetização da amostra. Na equação anterior, N é o número de átomos magnéticos por unidade de volume, e na equação 80, w é o coeficiente molecular expresso como (CYROT, 2005).

$$w = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} n_{ij} \quad [82]$$

O campo molecular possui o mesmo efeito que um campo magnético aplicado, mas é na maioria das vezes muito maior. Dessa forma, o efeito que um campo aplicado pode realizar, isto é, o alinhamento de todos os momentos em baixas

temperaturas, é obtido pelo campo molecular em temperaturas significativamente maiores que a temperatura ambiente, considerando um comportamento ferromagnético. Em termos da teoria de campo molecular, a energia de troca por unidade de volume, como a densidade de energia de troca (E_{ex}) pode ser descrita como (CYROT, 2005).

$$E_{ex} = -(1/2) \mu_0 w \vec{M}^2 \quad [83]$$

3.10.3 Ferromagnetismo no modelo de campo molecular

Os materiais ferromagnéticos são aqueles, nos quais os momentos magnéticos estão em escala microscópica, e abaixo de uma temperatura crítica (T_c), paralelamente alinhados uns com os outros, mesmo na ausência de um campo externo. Esse fato demonstra existir uma magnetização espontânea $\vec{H}_m$. O modelo de campo molecular para o ferromagnetismo, consiste em considerar momentos magnéticos idênticos, acoplados por uma interação de troca positiva, levando ao campo molecular $\vec{H}_m = w \vec{M}$, onde $w > 0$. Esse campo tem o mesmo efeito que um campo externo, e sua adição na aproximação quântica (função de Brillouin) ou clássica (função de Langevin), associado ao momento iônico considerado, levam a troca do termo $\vec{H}$ por $\vec{H}_m = w \vec{M}$. Dessa forma a magnetização é assumida paralelamente a um campo aplicado. Agora, considerando a função de Brillouin ($\mathfrak{J}_J(\vec{x})$), uma aproximação quântica com (CYROT, 2005)

$$\vec{x} = \frac{\mu_0 \vec{m}_0 (\vec{H} + w \vec{M})}{k_B T} \quad [84]$$

resulta em

$$m = \frac{\vec{M}}{\vec{M}_0} = \mathfrak{J}_J(x) = \mathfrak{J}_J \left(\frac{\mu_0 \vec{m}_0 \vec{H}}{k_B T} + \frac{\mu_0 w \vec{M}_0^2}{N k_B T} m \right) \quad [85]$$

onde m é a magnetização reduzida, razão entre a magnetização e a magnetização espontânea, m_0 é o momento magnético orbital, K_B é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura. Para valores definidos de campo e temperatura, a magnetização reduzida é dada pelas equações a seguir (CYROT, 2005).

$$m = \mathfrak{I}_J(x) \quad [86] \quad \text{e} \quad m = -\frac{\vec{H}}{w \vec{M}_0} + \frac{N k_B T}{\mu_0 w \vec{M}_0^2} \bar{x} \quad [87]$$

A resolução dessas equações pode ser obtida numericamente, ou graficamente, como mostra a Figura 3.22. Na ausência de campo aplicado $\vec{H} = 0$, a linha reta dada pela equação 87 passa pela origem. Quando a temperatura é suficientemente baixa, então a inclinação da reta será menor que $(J+1)/3J$, que corresponde à inclinação da função de Brillouin. Desse modo, existe além da solução $\vec{M} = 0$, uma solução dada pelo ponto A, e o material apresenta uma magnetização espontânea dada por $\vec{M}_S(T) = m \vec{M}_0$. Em $T=0$, ponto onde $\bar{x}$ é um ponto no infinito e m atinge o valor unitário, temos que $\vec{M}_S = \vec{M}_0 = N g_J \mu_B J$. Na equação, g_J é o fator de Landé e μ_B é magnéton de Bohr (CYROT, 2005).

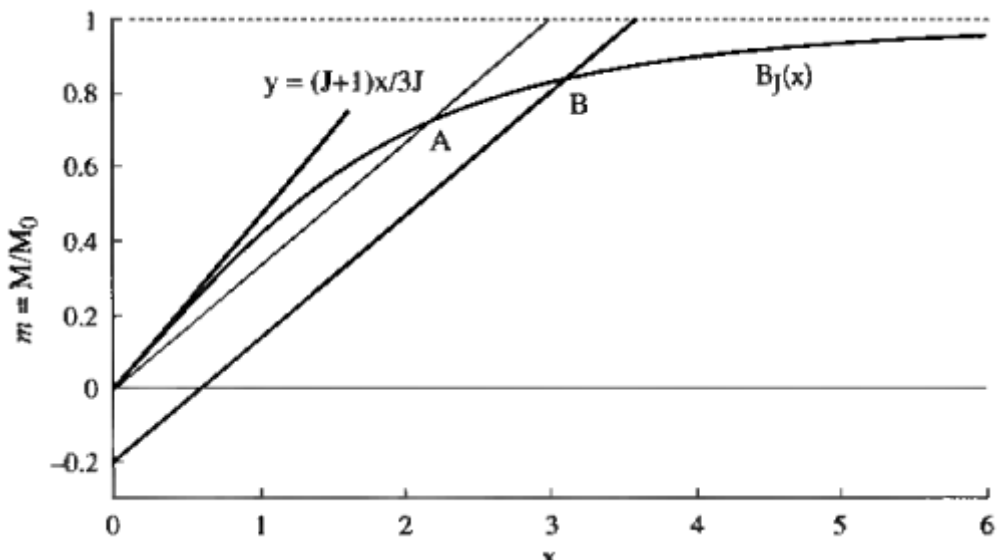


Figura 3.22 - Determinação gráfica da magnetização para qualquer campo e temperatura em um ferromagneto (CYROT, 2005).

Agora, quando a temperatura aumenta o ponto A se desloca para a esquerda, até que $\vec{M}_S(T)$ atinja o valor nulo na temperatura crítica, temperatura na qual a inclinação da reta é $J(J+1)/3J$. No caso da teoria de campo molecular, a temperatura crítica pode ser deduzida como (CYROT, 2005)

$$T_C = \mu_0 \frac{(J+1)\vec{M}_0^2 w}{3 J N k_B} = \wp w \quad [88]$$

onde a constante de Curie é escrita como

$$\wp = \frac{\mu_0 N g_j^2 J(J+1) \mu_B^2}{3 k_B} = \frac{\mu_0 N m_{\text{eff}}^2}{3 k_B} \quad [89]$$

e onde o momento efetivo é descrito como

$$m_{\text{eff}} = g_j \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad [90]$$

Na descrição clássica o resultado

$$T_C = \wp w \quad [91]$$

também é obtido, mas nesse caso

$$\wp = \frac{\mu_0 N m_0^2}{3 k_B} \quad [92]$$

E de acordo com resultados experimentais, o valor da magnetização espontânea varia rapidamente ao se aproximar de T_c , como mostra a Figura 3.23.

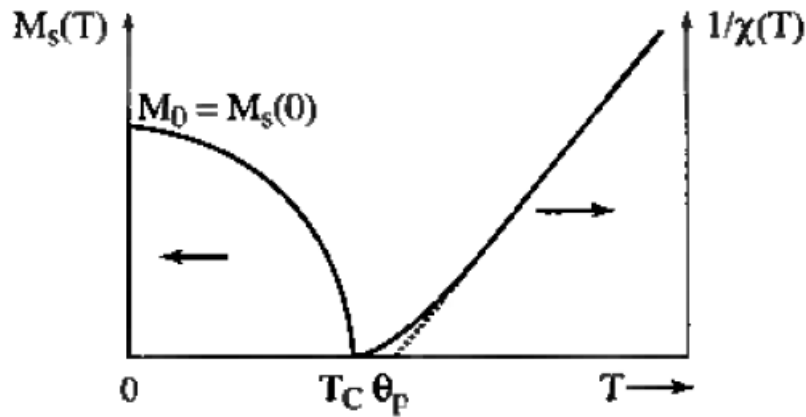


Figura 3.23 - Variação térmica da magnetização espontânea $M_s(T)$, e o recíproco da susceptibilidade magnética para um material ferromagnético (CYROT, 2005).

Ainda considerando a Figura 3.22, quando um campo externo é aplicado em uma temperatura menor que a temperatura crítica, a reta representada pela equação 87 se move no sentido de aumentar os valores de x . Dessa forma ela se aproxima do ponto B ($H=H_B$), mantendo a mesma inclinação, e o valor da magnetização aumenta com o campo aplicado. Acima da temperatura crítica e em baixo campo, a magnetização se torna fraca. Uma vez que x possui pequeno valor, pode-se utilizar a expressão a seguir (CYROT, 2005).

$$\mathfrak{I}_J(x) = \frac{(J+1)x}{3J} \quad [93]$$

para chegar à expressão a seguir

$$y = \frac{(J+1)}{3J} \mu_0 \left(\frac{m_0 \vec{H}}{k_B T} + \frac{w \vec{M}_0^2}{N k_B T} y \right) \quad [94]$$

que permite obter a lei de Curie-Weiss, descrita como

$$\chi = \frac{\mathcal{C}}{T - T_C} \quad [95]$$

e que pode ser escrita na forma

$$\chi^{-1} = \frac{T}{\theta - w} \quad [96]$$

A variação térmica do inverso da susceptibilidade é linear. Entretanto, ao contrário da lei de Curie, que passa pela origem, ela corta o eixo da temperatura em $T=\theta_P$, chamada de temperatura paramagnética de Curie. A Figura 3.24 ilustra que a interação de troca leva a uma mudança na susceptibilidade recíproca, e que o ordenamento na temperatura crítica, que corresponde ao desaparecimento da magnetização espontânea, tem o valor próximo à θ_P (CYROT, 2005).

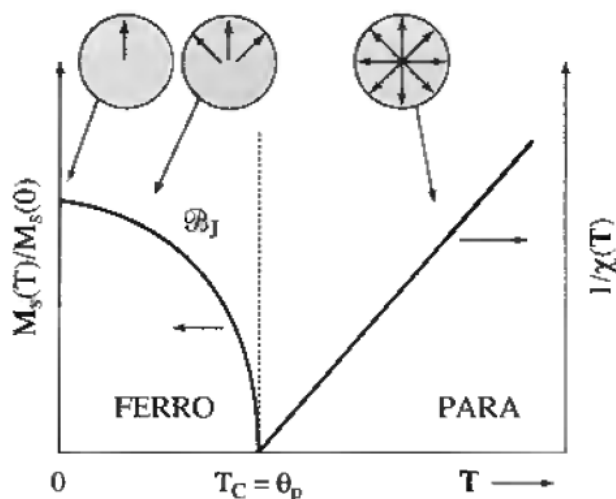


Figura 3.24 - Representação teórica da variação térmica da magnetização espontânea (M_s), e da susceptibilidade paramagnética recíproca (χ^{-1}) em um ferromagneto (CYROT, 2005).

Além disso, o valor de T_c na equação 88 é uma medida de interação de troca. No caso do ferro, cobalto e níquel, onde as interações de troca são relativamente grandes, a temperatura crítica atinge valores da ordem de 1043K, 1404K e 631K, respectivamente (CYROT, 2005).

Qualitativamente, a variação da magnetização espontânea associada à função de Brillouin é mostrada na Figura 3.24, junto ao recíproco da susceptibilidade. Ambas as curvas são válidas na aproximação do campo molecular. A Figura 3.23 mostra que experimentalmente, a lei de Curie-Weiss não é observada na vizinhança da temperatura crítica, onde a aproximação do campo molecular é menos válida. Dessa

forma, a variação térmica do recíproco da susceptibilidade em alta temperatura pode ser descrita como (CYROT, 2005).

$$\chi^{-1} = \frac{T - \theta_P}{\phi} \quad [97]$$

onde a temperatura θ_P é ligeiramente maior que T_c , e a diferença entre elas depende da natureza da substância, associada com a persistência magnética de curto alcance acima da temperatura crítica (CYROT, 2005).

3.10.4 Antiferromagnetismo no modelo de campo molecular

Os materiais antiferromagnéticos são aqueles, cuja resposta a um campo magnético externo, aplicado abaixo da temperatura de ordenamento, denominado de temperatura de Néel (T_N), podem ser caracterizados pelo ordenamento de duas sub-redes magnéticas. O ordenamento magnético das sub-redes ocorre uma em oposição à outra, resultando em uma magnetização nula. Na Figura 3.25 é possível observar a representação da rede de spins (a), a magnetização em função do campo aplicado em diversas temperaturas (b), e o inverso da susceptibilidade magnética, cujo prolongamento ilustrado pela linha tracejada, demonstra valores negativos para a temperatura de Weiss (c), característicos desse ordenamento (CYROT, 2005).

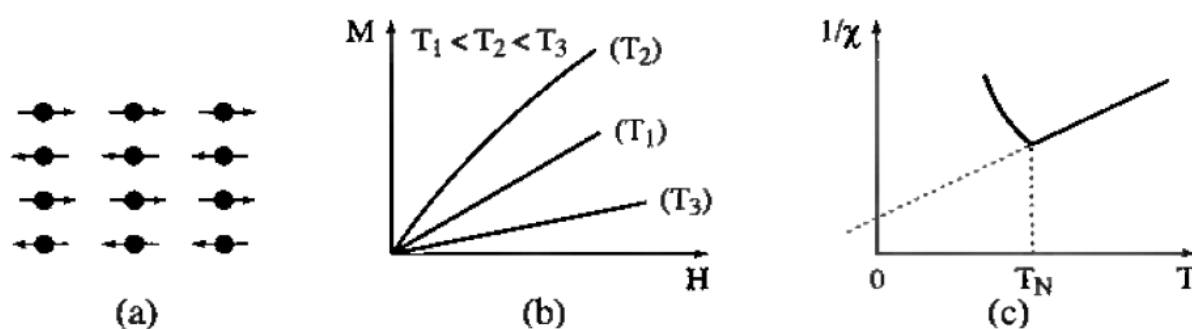


Figura 3.25 - Rede antiferromagnética: Rede de spins (a), magnetização em função do campo magnético externo (b), e o inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura (c) (CYROT, 2005).

Experimentalmente, observa-se que o antiferromagnetismo exibe um valor máximo na susceptibilidade na temperatura de Néel (T_N), correspondente à temperatura de ordenamento do material. Acima dessa temperatura, o comportamento paramagnético se evidencia, e a susceptibilidade magnética em função da temperatura segue a lei de Curie-Weiss para o ferromagnetismo. Entretanto, θ_p é sempre maior que T_c , e muitas vezes possuem valores negativos. Além disso, abaixo de T_N , a susceptibilidade se reduz progressivamente, tendendo ao valor nulo (CYROT, 2005).

A descrição do antiferromagnetismo devido à L. Néel consiste em considerar duas sub-redes idênticas A e B, onde a interação de troca é assumida como positiva para cada uma delas, e negativa entre elas. Seja $w_{AB} = w_{BA} = -w$ e $w_{AA} = w_{BB} = w'$, os coeficientes do campo molecular entre as duas sub-redes e das redes, respectivamente, onde w e w' possuem valores positivos. O campo total atuando em cada sub-rede A e B, representados por i e j , onde $i \neq j$, pode ser descrito como (CYROT, 2005).

$$\vec{H}_i = \vec{H} - w \vec{M}_j + w' \vec{M}_i \quad [98]$$

Considerando que em uma temperatura qualquer, $\vec{M}_i$ é paralelo a $\vec{H}_i$, pode-se escrever

$$\vec{M}_i = \vec{M}_i^0 \mathfrak{J}_J \left(\frac{\mu_0 \vec{m}_0 |\vec{H}_i|}{k_B T} \right) \quad [99]$$

Na região paramagnética, a variável da função de Brillouin é pequena, e uma vez que todos os vetores são colineares, a equação anterior pode ser escrita como:

$$\vec{M}_i = \left(\frac{\mathcal{P}}{T} \right) (\vec{H} - w \vec{M}_j + w' \vec{M}_i) \quad [100]$$

onde

$$\wp = \frac{N' \mu_0 \vec{m}_{\text{eff}}^2}{3 k_B} \quad [101]$$

Na equação anterior $N'=N/2$ é o número de átomos magnéticos de cada sub-rede, por unidade de volume. Na ausência de campo aplicado, o sistema da equação 100 possui soluções M_A e M_B diferente de zero somente se o determinante dos coeficientes desse sistema seja nulo. Em altas temperaturas, para cada solução existirá uma temperatura de Néel, as quais deverão satisfazer a equação a seguir (CYROT, 2005)

$$\left(\frac{1 - \wp w'}{T_N} \right)^2 - \left(\frac{\wp w}{T_N} \right)^2 = 0 \quad [102]$$

O que leva à equação da temperatura de Néel, que evidencia que T_N é a soma dos valores absolutos dos coeficientes de campo molecular (CYROT, 2005).

$$T_N = \wp(w + w') \quad [103]$$

Susceptibilidade paramagnética

Acima da temperatura de Néel, na presença de um pequeno campo magnético, o sistema da equação 100 leva a:

$$\vec{M} = \vec{M}_A + \vec{M}_B = \frac{2\wp \vec{H}}{T - \theta_P} \quad [104]$$

e o recíproco da susceptibilidade pode ser escrito como

$$\chi^{-1} = \frac{T - \theta_P}{2\wp} \quad [105]$$

com

$$\theta_P = \wp(w' - w) \quad [106]$$

Essa equação corresponde à lei de Curie-Weiss, na qual, diferente dos materiais ferromagnéticos, o valor da temperatura θ_P é menor que a temperatura T_N , podendo tomar valores negativos.

3.10.5 Ferrimagnetismo no modelo de campo molecular

Assim como nos materiais antiferromagnéticos, a resposta dos materiais ferrimagnéticos na presença de um campo também é caracterizada pela presença de duas sub-redes. Entretanto, como nesse caso a sub-rede paralela não compensa a sub-rede antiparalela, a resultante é a presença de uma magnetização espontânea. Isso se deve ao arranjo magnéticos das sub-redes não serem idênticos, o que pode ser ocasionado pelo fato do número de átomos em cada sub-rede serem diferentes, ou essas serem compostas por diferentes tipos de átomos. Desse modo, ambas sub-redes possuem diferentes resultantes para seus momentos magnéticos, o que gera uma resultante não nula para o momento magnético total. No caso do modelo molecular, é considerada a existência de duas sub-redes colineares com diferentes magnetizações, $\vec{M}_A$ e $\vec{M}_B$. Nesse caso, $w_{AB} = w_{BA} = -w$ ($w > 0$), $w_{AA} = \alpha_A w$ ($w_{AA} > 0$), e $w_{BB} = \alpha_B w$ ($w_{BB} > 0$), são os coeficientes do campo molecular. Assim, o campo total atuando sobre cada sub-rede pode ser escrito como (CYROT, 2005).

$$\vec{H}_i = \vec{H} - w(\vec{M}_j - \alpha_i \vec{M}_i) \quad [107]$$

No regime paramagnético, a equação 100 toma a forma

$$\vec{M}_i = \vec{H}_i \left(\frac{\wp_i}{T} \right) \quad [108]$$

onde $\wp_i$ ($i = A$ ou B) é a constante de Curie de cada sub-rede, definida como

$$\wp_i = \frac{N_j \mu_0 m_{i(\text{eff})}^2}{3k_B} \quad [109]$$

A resolução da equação permite a dedução da magnetização total

$$\vec{M} = \vec{M}_A + \vec{M}_B = \chi \vec{H} \quad [110]$$

onde, o inverso da susceptibilidade magnética corresponde a

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_P}{\wp} - \frac{\gamma}{T - \theta} \quad [111]$$

onde $\wp = \wp_A + \wp_B$. Temos ainda que

$$\theta = \frac{w(2 + \alpha_A + \alpha_B)(\wp_A \cdot \wp_B)}{(\wp_A \cdot \wp_B)} \quad [112]$$

$$\gamma = w^2 [\wp_A(1 + \alpha_A) - \wp_B(1 + \alpha_B)]^2 \left[\frac{\wp_A \wp_B}{(\wp_A + \wp_B)^3} \right] \quad [113]$$

$$\theta_P = w \frac{\alpha_A \wp_A^2 + \alpha_B \wp_B^2 - 2 \wp_A \wp_B}{\wp_A + \wp_B} \quad [114]$$

E desse modo, o recíproco da susceptibilidade segue a lei hiperbólica, mostra na Figura 3.26, possuindo duas assíntotas. A primeira em alta temperatura, onde

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_P}{\wp} \quad [115]$$

a qual corta o eixo da temperatura no ponto $T=\theta_p$, e a segunda próxima à temperatura de ordenamento T_c , onde $T=\theta$.

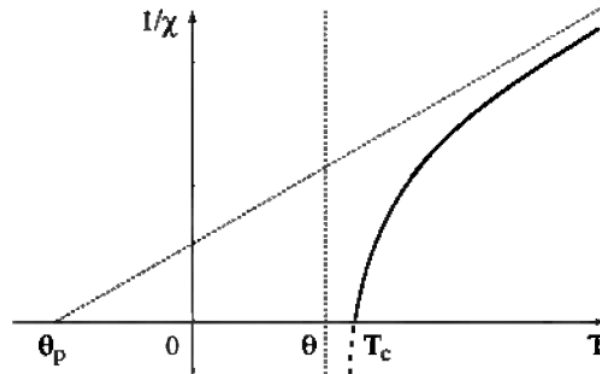


Figura 3.26 - Variação teórica do recíproco da susceptibilidade de um material ferrimagnético (CYROT, 2005).

A mais, o valor de T_c é definido próximo a $1/\chi$, e apresenta a seguinte solução

$$T_C = \frac{w}{2} [\alpha_A \wp_A + \alpha_B \wp_B + \sqrt{4 \wp_A \wp_B + (\alpha_A \wp_A - \alpha_B \wp_B)^2}] \quad [116]$$

Abaixo da temperatura crítica, na ausência da aplicação de um campo, a solução numérica do sistema pela equação 108 permite deduzir a dependência térmica da magnetização espontânea, dada por (CYROT, 2005).

$$\vec{M}_S = \left\| \vec{M}_A - \vec{M}_B \right\| \quad [117]$$

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese das Amostras

As sínteses foram realizadas por meio do método dos precursores poliméricos modificado, com diferenças somente nos tratamentos térmicos visando à obtenção da fase cristalina. Tomou-se o cuidado da utilização do mesmo procedimento em todas as sínteses, principalmente com relação à temperatura de agitação das soluções, e no tempo utilizado na quelação e na poliesterificação. Na Tabela 4.1 estão listados os reagentes com seus graus de pureza, bem como o ácido carboxílico e o poliálcool utilizado nas sínteses.

Tabela 4.1 - Materiais químicos utilizados nas sínteses.

Composto	Nome	Pureza
Ho_2O_3	Óxido de hólmio	99,9%
Ni_2O_3	Óxido de níquel III	99,9%
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato hexahidratado de cobalto II	99,0%
MnCO_3	Carbonato de manganês	99,9%
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Ácido cítrico	
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	Etilenoglicol	

Dos reagentes listados na Tabela 4.1, com exceção do nitrato hexahidratado de cobalto II, cuja temperatura de fusão é da ordem de 55 °C, os óxidos e o carbonato foram aquecidos previamente à pesagem na temperatura de 100 °C/2h para eliminar a presença de umidade. Após a pesagem, as quantidades estequiometricamente calculadas foram dissolvidas com o auxílio de ácido nítrico (HNO_3), em água desionizada com condutividade elétrica em torno de 0,08 $\mu\text{S}/\text{cm}$. As soluções permaneceram em constante agitação em temperaturas da ordem de 60 a 70 °C até a total dissolução dos reagentes, quando foram então colocadas em um Becker contendo ácido cítrico dissolvido também em água desionizada. A solução contendo o citrato metálico permaneceu por duas horas em aquecimento e agitação, para depois ser adicionado o etilenoglicol. Duas horas após do início do processo de poliesterificação o pH da solução foi elevado para o valor 3, e a solução foi mantida em agitação por doze horas em temperaturas da ordem de 60 °C. Após esse

período, foi realizada a retirada do solvente e a formação do gel. Na Tabela 4.2 estão presentes as quantidades utilizadas em cada uma das sínteses.

Tabela 4.2 - Quantidades utilizadas nas sínteses.

Amostra	Quantidades					
	Ho ₂ O ₃	Ni ₂ O ₃	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	MnCO ₃	AC	EG
HoMnO ₃	0,7053	-----	-----	0,4291	4,3034	2,58
HoNiO ₃	0,6956	0,3045	-----	-----	4,2440	2,55
HoCoO ₃	0,6950	-----	1,0706	-----	4,2405	2,55
HoNi _{0.50} Mn _{0.50} O ₃	0,7004	0,1533	-----	0,2131	4,2730	2,57
HoCo _{0.50} Mn _{0.50} O ₃	0,7001	-----	0,5392	0,2130	4,2719	2,57
HoNi _{0.25} Co _{0.25} Mn _{0.50} O ₃	0,7002	0,0766	0,2669	0,2130	4,2725	2,57
HoNi _{0.50} Co _{0.25} Mn _{0.25} O ₃	0,6978	0,1527	0,2686	0,1061	4,2574	2,56
HoNi _{0.25} Co _{0.50} Mn _{0.25} O ₃	0,6976	0,0764	0,5373	0,1061	4,2564	2,56

Reagentes e AC (ácido cítrico): gramas ($\pm 0,0001g$) / EG (etilenoglicol): mililitros.

Após a formação do gel, esses foram tratados em 350 °C/4h para a retirada da maior parte dos compostos orgânicos, sendo posteriormente tratados a temperaturas mais altas visando a formação da fase cristalina desejada. Apesar da possibilidade da obtenção das fases estudadas em temperaturas e/ou em tempos de tratamentos menores dos utilizados, os tratamentos térmicos foram levados para a obtenção de fases com alta cristalinidade, e sem compromisso da obtenção de amostras em escala nanométrica.

Para a fase HoMnO₃ foram realizadas duas sínteses. A primeira amostra foi tratada termicamente em 500 °C/4h, seguida do tratamento em 700 °C/4h, e posteriormente em 1000 °C/12h. Para avaliar a influência de uma atmosfera com pressão de oxigênio, a segunda amostra foi tratada em 500 °C/4h, seguida do tratamento 900 °C/4h com uma pressão de 80 atm (8 MPa) de oxigênio.

Para a fase HoNiO₃ foram realizadas três sínteses. As três amostras foram tratadas em 500 °C/4h, seguida do tratamento em 700 °C/4h, e posterior tratamento em 900 °C/10h. Entretanto, a primeira amostra foi tratada em atmosfera de ar, a segunda com fluxo de oxigênio, e a terceira foi tratada com uma pressão de 60 atm (6 MPa) de oxigênio.

Para as outras fases HoCoO_3 , $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, $\text{HoNi}_{0.50}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$, e $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.50}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$, foi realizado um tratamento em 500 °C/4h, e posteriormente em 900 °C/20h em atmosfera de ar. Na Tabela 4.3 estão resumidos os tratamentos térmicos realizados para as amostras após o tratamento para remoção da fração orgânica.

Tabela 4.3 - Tratamentos térmicos utilizados visando a formação da fase.

Amostra	Tratamento Térmico	Atmosfera *
HoMnO_3	500 °C/4h+700 °C/4h+1000 °C/12h	ar
HoMnO_3	500 °C/4h+900 °C/4h	8 MPa - O_2
HoNiO_3	500 °C/4h+700 °C/4h+900 °C/10h	ar
HoNiO_3	500 °C/4h+700 °C/4h+900 °C/10h	Fluxo - O_2
HoNiO_3	500 °C/4h+700 °C/4h+900 °C/10h	6 MPa - O_2
HoCoO_3	500 °C/4h+900 °C/20h	ar
$\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$	500 °C/4h+900 °C/20h	ar
$\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$	500 °C/4h+900 °C/20h	ar
$\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$	500 °C/4h+900 °C/20h	ar
$\text{HoNi}_{0.50}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$	500 °C/4h+900 °C/20h	ar
$\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.50}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$	500 °C/4h+900 °C/20h	ar

* Atmosfera utilizada na última etapa de tratamento térmico.

4.2 Difração de Raios X e Refinamento Rietveld

Após as sínteses, as amostras foram analisadas pela técnica da difração de raios X para a comprovação da formação da fase, bem como a identificação de possíveis fases secundárias ou remanescentes dos reagentes de partida. Para isso foi utilizado o difratômetro convencional Rigaku D/MAX 2100 PC com radiação $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 20 mA, fenda de divergência de 1°, fenda de recepção de 0,3mm, resolução angular de 0,02°, e tempo de contagem de 1s por medida. O equipamento possui filtro de Ni, e embora esse não possua um monocromador, possui software para o tratamento dos dados após a medida.

As amostras de interesse foram então levadas para análises no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A análise pela difração de pó foi realizada

utilizando-se a linha D10B-XPD, sendo as medidas realizadas com um monocromador de Si(111), e um cristal analisador de Ge(111). No LNLS, as amostras HoMnO_3 , HoCoO_3 , $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ e $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ foram analisadas com raios X de comprimento de onda abaixo da borda de absorção do cobalto, com $\lambda=1.6130 \text{ \AA}$. Devido à necessidade de se obter um contraste nos fatores de espalhamento atômicos dos elementos níquel, cobalto e manganês, nas amostras $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, $\text{HoNi}_{0.50}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$ e $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.50}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$, as análises foram realizadas com energias abaixo da borda de absorção dos elementos considerados. Dessa forma, foram utilizados os comprimentos de onda $\lambda=1.6130 \text{ \AA}$, $\lambda=1.8967 \text{ \AA}$ e $\lambda=1.4876 \text{ \AA}$, abaixo da borda dos elementos cobalto, manganês e níquel, respectivamente.

O padrão instrumental também foi avaliado. Na utilização do difratômetro convencional da Rigaku, uma amostra de Y_2O_3 considerada como padrão para tal fim (IUCr, 1999), no formato de pó, foi tratada em $1200 \text{ }^\circ\text{C}/72\text{h}$. A amostra padrão, contendo grãos grandes e ausência de microdeformação, foi refinada para gerar um arquivo instrumental contendo os valores do alargamento dos picos devido aos fatores instrumentais. No caso da radiação *Síncrotron*, o padrão de silício foi utilizado para refinar cada um dos comprimentos de onda utilizado. Nesse último caso, sendo a difração por pó realizada no LNLS uma técnica de bastante precisão, não foram refinados os parâmetros de cela unitária, uma vez que o padrão de silício é estável e reconhecido como uma amostra padrão de qualidade.

De posse dos arquivos experimentais, os refinamentos das amostras HoMnO_3 , HoNiO_3 e HoCoO_3 , foram realizados com arquivos com informações cristalográficas já existentes nos arquivos cristalográficos de cada fase, chamados de arquivos CIF (*Crystallographic Information File*). Para as fases $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, $\text{HoNi}_{0.50}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$ e $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.50}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$, o refinamento contou com a modificação do arquivo CIF referente à amostra HoMnO_3 (ICSD-157395), uma vez que os mesmos não foram encontrados em banco de dados específicos. Além disso, para a aquisição de dados e durante o refinamento, foram observadas as instruções formuladas pela *International Union of Crystallography* (McCUSKER, 1999). Na utilização do equipamento convencional da Rigaku as amostras foram analisadas com tempo fixo, na qual cada análise durou cerca de duas horas. No LNLS as

medidas levavam em conta a contagem de fótons de raios X difratados, sendo cada análise realizada entre cinco e sete horas.

Após a coleta dos dados de difração, os refinamentos foram iniciados pelo ajuste de *background* com a utilização do polinômio *Shifted Chebyshev* de seis termos, ao mesmo tempo em que o fator de escala era ajustado. Sendo que em seguida foram refinados os parâmetros relacionados ao tamanho da cela unitária e o deslocamento em 2θ .

Para os dados obtidos no LNLS, foi observado que para algumas amostras o refinamento divergia de maneira abrupta no início do ajuste de perfil. Esse comportamento foi observado mesmo com a utilização de *damping*, que é o recurso utilizado para manter a convergência dos dados. A solução foi alternar o refinamento das posições atômicas e do deslocamento atômico, com o refinamento dos parâmetros de perfil, até que o refinamento convergisse de maneira satisfatória.

O ajuste dos parâmetros de perfil foi realizado por meio de uma função pseudo-voigt de Thompson-Cox-Hastings, visando obter informações relacionadas à microestrutura. Em seguida foram refinados os parâmetros relacionados às posições atômicas, e ao fator de deslocamento atômico. Esse processo foi repetido várias vezes de maneira alternada, como descrito no parágrafo anterior, até a obtenção da convergência do refinamento. Para finalizar o processo, a orientação preferencial foi ajustada por meio da utilização de harmônicos esféricos de 6 termos. Uma vez observados valores aceitáveis para os indicadores da qualidade do refinamento e do ajuste do modelo estrutural, o refinamento foi finalizado.

Convém mencionar, que a ocupação dos sites cristalográficos foram alterados para que esse correspondesse à estequiometria do composto a ser refinado. Além disso, observou-se que alguns arquivos de informações cristalográficas contêm os de deslocamento atômicos com valores de outros refinamentos. Como padrão, tomou-se o cuidado de usar o valor padrão do GSAS para todos os átomos antes do início dos refinamentos. Esse procedimento se mostrou eficaz, junto à escolha da função de Suortti para ajuste de absorção/reflectância, uma vez que a convergência ocorreu de maneira mais satisfatória, além da obtenção de valores coerentes para os parâmetros de deslocamentos atômicos.

Para o cálculo de tamanho de cristalito utilizando o GSAS e a interface do EXPGUI, foram mantidos fixos os parâmetros GU, GV e GW, com GP=0. Em seguida, refinam-se somente os parâmetros de perfil LX, ptec, S_{HKL} , e η . Com esse

procedimento descrito para o GSAS, considera-se que o alargamento produzido pelo tamanho de cristalito tem apenas a forma Lorentziana. Por fim, realizam-se os cálculos de tamanho de cristalito anisotrópico por meio das equações 54 e 55 (LARSON, 2004) (TOBY, 2001) (IUCr, 1999).

4.3 A Linha D10B-XPD

A linha D10B-XPD, instalada no Laboratório Nacional de Luz *Síncrotron* em 2004 está voltada para as análises de difração por pó em policristais. Como característica básica, a linha trabalha com energias críticas de fótons da ordem de 2,08 keV, operando na região espectral de raios X duros de energia da ordem de 5 a 14 keV. Para que os fótons cheguem até a estação experimental, a linha possui uma série de dispositivos para a melhor utilização do feixe, e que estão presentes na Figura 4.1 (FERREIRA, 2009).

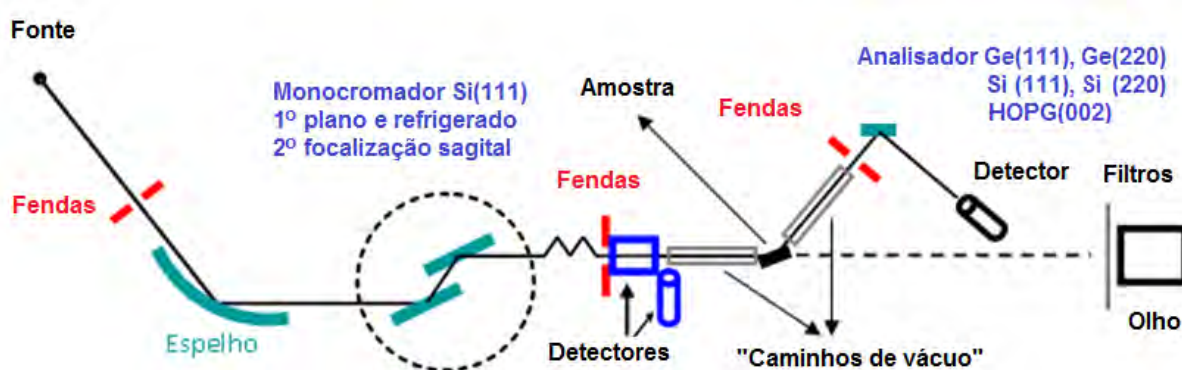


Figura 4.1 - Elementos da linha D10B-XPD (FERREIRA, 2009).

Existem três características importantes, que evidenciam a vantagem da utilização da luz *Síncrotron* para um experimento de difração de raios X, em relação aos equipamentos convencionais. São elas

- Alta resolução

A alta resolução angular da linha permite a melhor visualização das linhas de Bragg, uma vez que a sobreposição de picos vizinhos é minimizada, reduzindo a perda de informações estruturais.

- Alta intensidade

O alto fluxo de fótons permite medidas em intervalos de tempo menores do que os difratômetros convencionais que utilizam tubos de raios X. Pode ser utilizada para o estudo de materiais com baixo grau de cristalinidade.

- Ajuste de energia

Essa é uma das grandes vantagens do uso da radiação *Síncrotron*, pois permite o estudo de difração ressonante. Se necessário podem ser utilizados diferentes comprimentos de onda, necessários para provocar um contraste entre elementos químicos próximos entre si na tabela periódica.

A Figura 4.1 exhibe os principais elementos da linha D10B-XPD, cuja descrição e finalidade estão descritos a seguir.

- Espelho

Um espelho de vidro ULE (*Ultra-Low Expansion*) recoberto com ródio é usado para filtrar fótons de alta energia e focalizar/colimar o feixe. O ângulo de incidência entre o feixe e o espelho é de 4,5 mrad, o qual determina a energia de corte dos fótons (≈ 14 keV). O espelho está montado em uma câmara desenvolvida no próprio laboratório, e opera a uma pressão da ordem de 10^{-9} mbar, separado por duas janelas de Berílio entre o front-end e o monocromador (FERREIRA, 2009).

- Monocromador

O monocromador é do tipo duplo cristal de Si(111) com focalização horizontal. O primeiro cristal é plano e recebe o feixe proveniente do espelho. O segundo cristal possui a focalização perpendicular ao plano de espalhamento, e serve para garantir o maior fluxo de fótons na posição da amostra. Esse sistema está montado junto ao goniômetro comercial da Huber (FERREIRA, 2009).

- Fendas branca e mono

Este conjunto de fendas tem a finalidade de focalizar o feixe e atenuar seu espalhamento. O primeiro conjunto de fendas instalado antes do espelho é chamado de fendas brancas, e sua função é limitar o tamanho do feixe incidente no espelho.

O segundo conjunto de fendas está localizado após o monocromador, e sua função é determinar o tamanho do feixe na posição da amostra (FERREIRA, 2009).

- Difratômetro Huber

É o principal elemento da linha, e está instalado na cabana experimental. Foi desenvolvido para operar em dois modos. O primeiro em alta resolução, com cristais analisadores quase perfeitos. O segundo em alta intensidade e média resolução, sem cristais analisadores, ou com analisador de grafite pirolítico (002). Seu braço pode operar em condições normais até um valor de 2θ de 150° (FERREIRA, 2009).

- Cristais analisadores

No modo de alta intensidade normalmente são utilizados cristais analisadores de Ge(111), Ge(220) ou Si(111). Este é particularmente o modo utilizado para o refinamento de estruturas cristalinas, onde possa existir a sobreposição de picos de Bragg. Sendo o cristal de Ge(111) o mais utilizado em medidas de difração por pó. No modo de alta intensidade, não se utiliza nenhum cristal analisador, ou se utiliza o analisador de grafite pirolítico (002), uma vez que esse tem uma aceitação angular de algumas dezenas de vezes maior que o cristal de Ge(111). Este modo é particularmente interessante quando a largura à meia altura dos picos de Bragg é da ordem de alguns décimos a alguns graus em 2θ (JENKINS, 1996) (FERREIRA, 2009).

- Detectores de radiação incidente

São monitores utilizados na contagem da radiação incidente. Uma vez que a corrente do feixe de elétrons no anel diminui ao longo do dia, torna-se necessário que os dados sejam normalizados para levar em consideração esse decaimento. O detector *Cyberstar* é um detector de cintilação de alta contagem. Esse faz a contagem dos fótons espalhados próximos à saída da linha. Devido ao intenso fluxo de fótons, da ordem 10^{10} fótons/s, são necessários absorvedores de alumínio em frente ao detector (FERREIRA, 2009).

- Olho mágico

É composto por uma câmera de vídeo CCD de alta sensibilidade aos raios X, que permite visualizar o feixe em tempo real. Sua função é auxiliar o ajuste do monocromador. Sua outra função é auxiliar no alinhamento da amostra antes de cada medida.

4.4 Medidas de Magnetização

O estudo dos efeitos da temperatura sobre a magnetização costuma ser realizado, por meio de curvas denominadas *Zero Field Cooled* (ZFC) e *Field Cooled* (FC). No procedimento ZFC, curva em vermelho na Figura 4.2, a amostra é resfriada até temperaturas da ordem de 2 a 5K na ausência de campo. Em seguida, é aplicado um campo magnético externo, e procede-se com o aumento da temperatura para a temperatura ambiente, da ordem de 300K. Após o fim do ciclo ZFC inicia-se o processo FC, linha azul na Figura 4.2. Ainda com o campo aplicado, inicia-se o resfriamento da amostra até a faixa mínima de temperatura descrita anteriormente. Uma vez obtidos os gráficos de $M \times T$ pelas curvas ZFC e FC, a amostra é novamente aquecida para apagar sua história magnética. O comportamento das curvas ZFC e FC demonstra a resposta magnética da amostra em função da temperatura, considerando um campo magnético oscilante (ac) ou constante (dc).

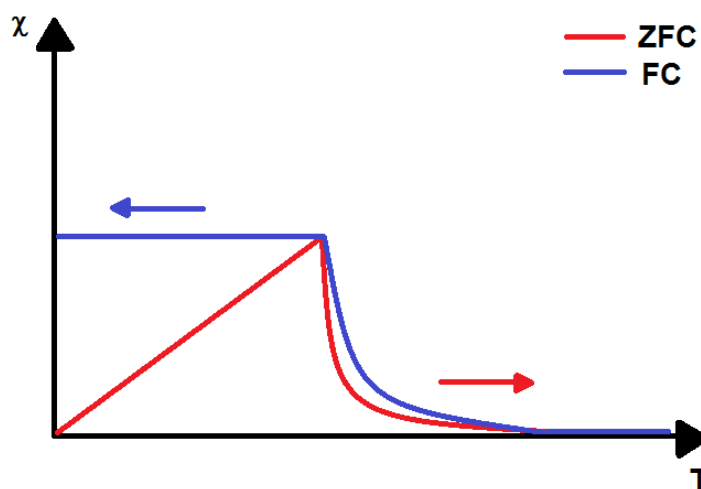


Figura 4.2 - Exemplos de curvas ZFC e FC.

Nesse estudo, as curvas ZFC demonstram a contribuição individual para a magnetização total, devido às sub-redes formadas pela terra-rara e pelos metais de transição. Observa-se para as amostras contendo terras-raras de altos momentos magnéticos, que seu comportamento paramagnético muitas vezes é evidenciado sobre as outras sub-redes, principalmente em altos campos aplicados. Em relação às sub-redes formadas pelos metais de transição, evidencia-se algumas vezes o estado ferromagnético e antiferromagnético. Nas curvas ZFC podem-se observar também o estado paramagnético caracterizado pela temperatura crítica.

Para evidenciar o comportamento paramagnético, ferromagnético ou antiferromagnético, normalmente são realizadas curvas do inverso da susceptibilidade pela temperatura da curva ZFC. A extrapolação linear dessa curva indica o valor da temperatura de Curie-Weiss (θ), e evidencia a presença de certas interações magnéticas existentes (BLUNDELL, 2001). Na Figura 4.3 podemos observar os três comportamentos possíveis para o gráfico da linearização do inverso da susceptibilidade pela temperatura.

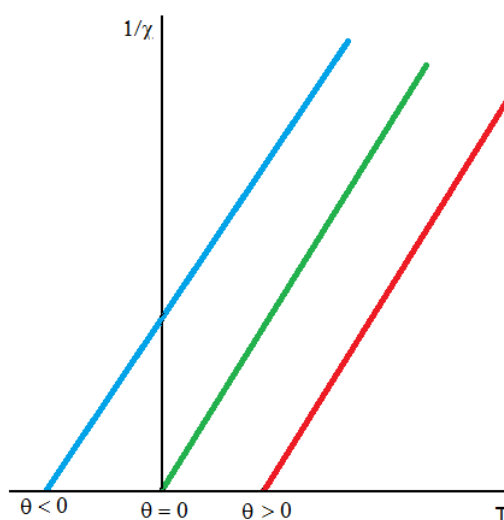


Figura 4.3 - Valores de θ relacionados ao comportamento magnético (BLUNDELL, 2001).

Para $\theta < 0$ temos a existência de uma interação antiferromagnética (curva azul)

Para $\theta = 0$ temos a existência de uma interação paramagnética (curva verde)

Para $\theta > 0$ temos a existência de uma interação ferromagnética (curva vermelha)

Na Figura 4.4 podemos observar uma curva teórica de histerese. Inicialmente, na origem do gráfico (ponto O), sem a aplicação de um campo magnético externo. Quando um campo magnético externo é aplicado, o ordenamento dos domínios em relação ao campo magnético tende a ocorrer. Inicialmente os domínios se orientam com dificuldade, mas com o aumento da intensidade do campo, estes tendem a se alinhar mais facilmente ao campo. Uma vez que todos os domínios estejam orientados paralelamente ao campo, significa que a magnetização atingiu a saturação (Ponto P). Esse é então caracterizado pelo valor de M no gráfico, o qual corresponde à magnetização da amostra. Esse percurso, do ponto O ao ponto P é denominado de curva virgem, uma vez que ela exprime a taxa de alinhamento dos momentos ao campo aplicado, considerando seu estado magnético inicial.

A partir do ponto P, observa-se que quando o campo se reduz para o valor nulo, a amostra pode manter uma magnetização (M_s), denominado de magnetização remanente. Esse valor demonstra a intensidade do fluxo magnético aprisionado na amostra na ausência do campo magnético externo. Invertendo-se o sentido de aplicação do campo, nota-se que a magnetização tenderá a atingir um valor nulo, caracterizado pela aplicação de um campo coercivo ($-H_c$). Este é o valor do campo necessário para levar a zero qualquer magnetização presente na amostra. Com o campo magnético invertido, observa-se novamente a magnetização de saturação no ponto Q, caracterizado pela magnetização ($-M$), seguida da intensidade da magnetização remanente ($-M_s$), do campo coercivo (H_c), finalizando o processo novamente no ponto P (ASKELAND, 2003).

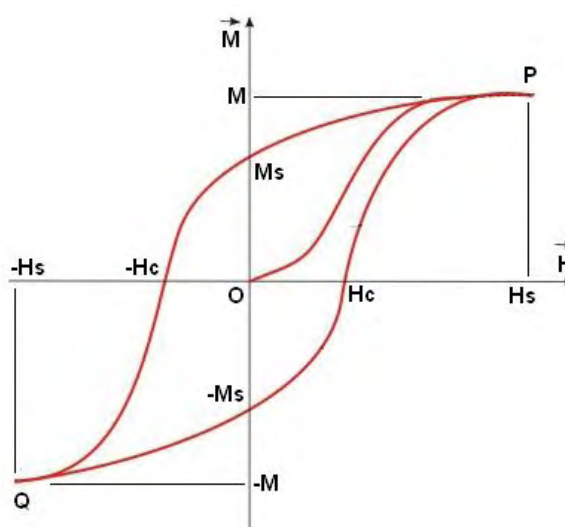


Figura 4.4 - Curva teórica de histerese.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização Estrutural

• Amostra HoMnO_3

A caracterização estrutural das amostras sintetizadas foi realizada com o uso da técnica da difração de raios X, associada ao método de refinamento Rietveld. A Figura 5.1 mostra o refinamento Rietveld da amostra HoMnO_3 tratada em atmosfera de ar. Para a identificação das possíveis fases presentes, foi utilizado o banco de dados JCPDF-ICDD versão 2.4. O difratograma foi coletado no LNLS com a utilização de radiação abaixo da borda de absorção do cobalto, sendo que na análise, foi observada a presença da fase HoMnO_3 com duas simetrias distintas. Na figura, as linhas verticais em roxo e em verde representam respectivamente, as linhas de Bragg da fase referida com simetrias ortorrômbica e hexagonal.

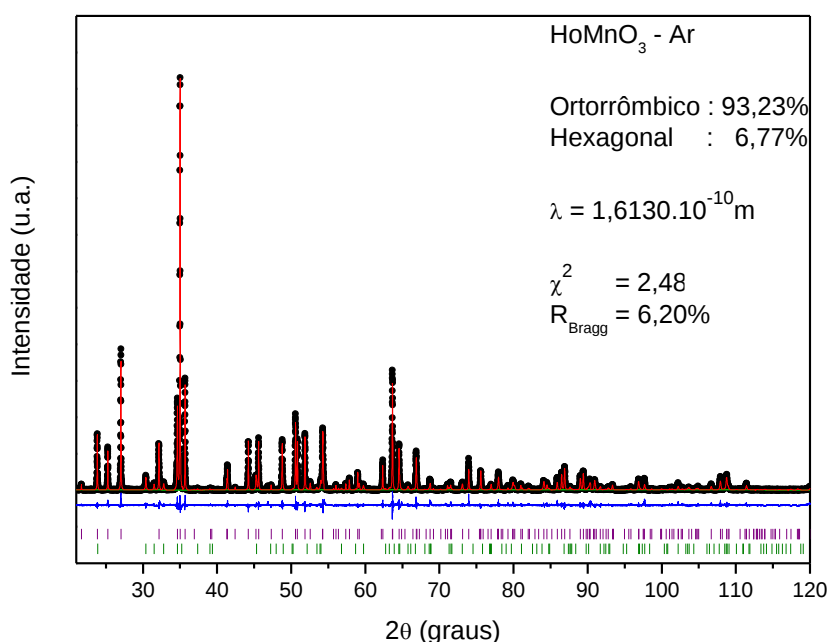


Figura 5.1 - Refinamento Rietveld da amostra HoMnO_3 .

Nesse refinamento foram utilizadas informações cristalográficas contidas nos arquivos ICSD-157395 de simetria ortorrômbica e grupo espacial Pbnm, e ICSD-92838 de simetria hexagonal e grupo espacial P6₃cm. A Tabela 5.1 resume as

principais informações estruturais das fases refinadas, bem como a porcentagem em peso de cada uma delas. Evidencia-se que não foi observada a existência de fases secundárias, ou provenientes dos reagentes de partida.

Tabela 5.1 - Informações obtidas após o refinamento da fase HoMnO_3 .

Simetria ortorrômbica - Grupo espacial Pbnm			
a (Å)	: 5,258 ± 0,000038	α	: 90°
b (Å)	: 5,816 ± 0,000056	β	: 90°
c (Å)	: 7,368 ± 0,000050	γ	: 90°
v(Å ³)	: 225,36 ± 0,004		
Porcentagem mássica (%)	: 93,23 ± 0,001222		
Átomo	x	y	z
Ho	0,9899(75)	0,0790(44)	0,2500(00)
Mn	0,5000(00)	0,0000(00)	0,0000(00)
O1	0,0369(08)	0,6128(32)	0,2500(00)
O2	0,7061(87)	0,3446(48)	0,0489(13)

Simetria hexagonal - Grupo espacial P6 ₃ cm			
a (Å)	: 6,145 ± 0,000156	α	: 90°
b (Å)	: 6,145 ± 0,000156	β	: 90°
c (Å)	: 11,412 ± 0,000457	γ	: 120°
v(Å ³)	: 373,28 ± 0,018		
Porcentagem mássica (%)	: 6,77 ± 0,002555		
Átomo	x	y	z
Ho1	0,0000(00)	0,0000(00)	0,2875(13)
Ho2	0,3333(00)	0,6667(00)	0,2305(37)
Mn	0,2895(63)	0,0000(00)	-0,0132(96)
O1	0,3602(04)	0,0000(00)	0,1403(35)
O2	0,5934(81)	0,0000(00)	0,2747(08)
O3	0,0000(00)	0,0000(00)	0,5523(65)
O4	0,3333(00)	0,6667(00)	0,0174(31)

A porcentagem mássica da fase HoMnO_3 com simetria ortorrômbica foi de 93,23%, enquanto que considerando a simetria hexagonal essa foi de 6,77%. Mesmo utilizando a temperatura de 350 °C para a queima dos compostos orgânicos (BRINKS, 1997), e a utilização do limite máximo recomendável de 1000 °C (BRINKS, 1997) observou-se a formação da fase sintetizada com ambas as simetrias, ortorrômbica e hexagonal. Apesar da grande diferença observada na porcentagem mássica, o refinamento dos parâmetros da fase e do perfil, da escala, e da orientação preferencial através dos harmônicos esféricos, foi realizado para ambas as fases, com os índices de refinamento χ^2 e R_{Bragg} convergindo para os valores 2,48 e 6,20%. Considerando a fase de simetria ortorrômbica, o valor para o ângulo Mn-O-Mn obtido foi de 139°, abaixo de 144° como sugere a literatura (BRINKS, 2001), demonstrando um maior grau de distorção na estrutura sintetizada.

No caso da síntese da amostra HoMnO_3 tratada em atmosfera de oxigênio, não foi observada a obtenção da fase HoMnO_3 . Coletado com o comprimento de onda da radiação do cobre, a análise do difratograma revelou a presença de uma pequena fração de Ho_2O_3 . Entretanto, mesmo com a comparação com as fichas do banco de dados JCPDF-ICDD não foi observada a presença da fase HoMnO_3 . A utilização de valores relativamente altos de pressão, da ordem de 8MPa demonstrou ser ineficiente para a formação da fase, como relatado pela literatura (BRINKS, 1997).

- Amostra HoNiO_3

Nas Figuras 5.2, 5.3 e 5.4, estão presentes os refinamentos Rietveld das amostras HoNiO_3 , tratadas respectivamente em atmosfera de ar, fluxo de oxigênio, e pressão de 6MPa de oxigênio. Para essa análise os difratogramas foram coletados no difratômetro convencional da RIGAKU, com radiação $\text{CuK}\alpha$.

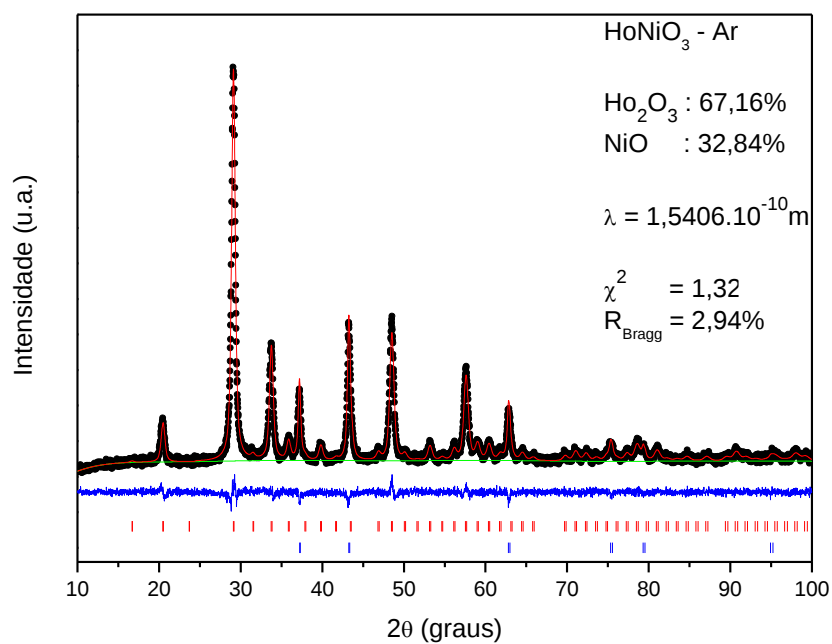


Figura 5.2 - Refinamento Rietveld da amostra HoNiO₃ tratada em atmosfera de ar.

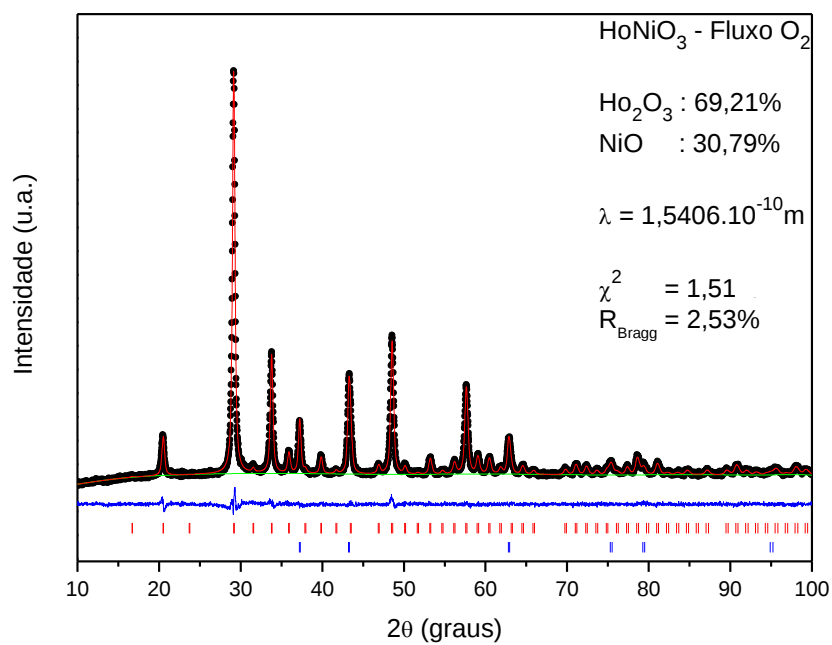


Figura 5.3 - Refinamento Rietveld da amostra HoNiO₃ tratada em fluxo de oxigênio.

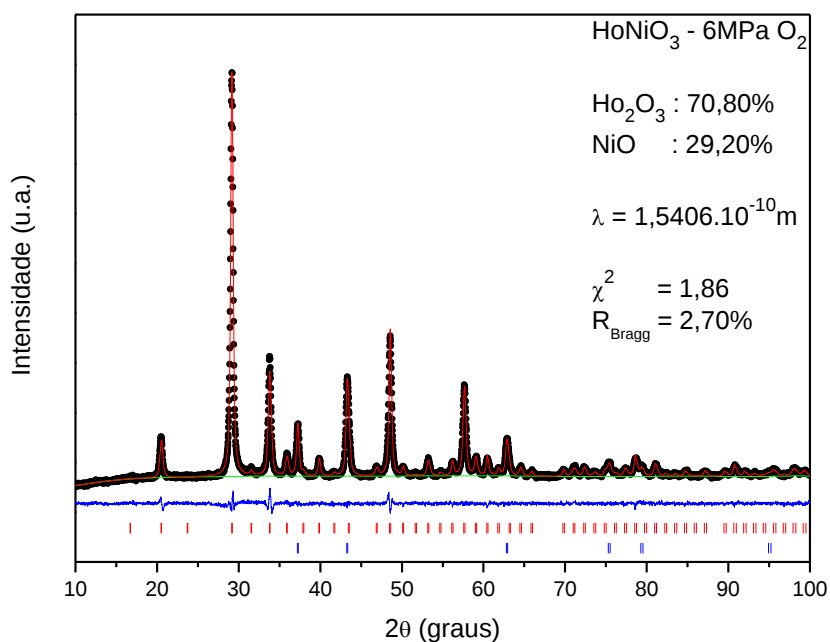


Figura 5.4 - Refinamento Rietveld da amostra HoNiO₃ tratada em pressão de oxigênio.

A análise demonstrou, que os tratamentos térmicos nas atmosferas utilizadas não favoreceram a formação da fase HoNiO₃. Para a síntese dessa fase a literatura relata a utilização de altas pressões de oxigênio, da ordem de 2 GPa (ALONSO, 1999a) (ALONSO, 1999b), muito acima da condição experimental que o forno utilizado permite. Nos gráficos do refinamento, as linhas verticais vermelhas correspondem às linhas de Bragg da fase Ho₂O₃ (ICDD-882163), enquanto que as linhas verticais azuis representam a fase NiO (ICDD-780423), ambas de simetria cúbica. Além disso, a porcentagem mássica presente nos gráficos reflete, à porcentagem aproximada da massa de cada reagente utilizado nas sínteses.

- Amostra HoCoO₃

Na Figura 5.5 é possível observar o refinamento Rietveld da amostra HoCoO₃. Nesse refinamento foi utilizado o arquivo cristalográfico ICSD-23659 de simetria ortorrômbica e grupo espacial Pbnm. Nessa análise o difratograma foi coletado no LNLS com radiação abaixo da borda de absorção do cobalto. Para essa amostra foi

realizado o refinamento dos parâmetros da fase e do perfil, da escala, e de orientação preferencial por meio dos harmônicos esféricos. O refinamento evidenciou a eficácia da síntese utilizada, uma vez a amostra se mostrou monofásica sem a utilização de pressão de oxigênio, como relata a literatura (ALONSO, 2006). No gráfico, as linhas verticais vermelhas representam as linhas de Bragg da fase HoCoO_3 . Nessa análise foi determinado que a cela unitária apresentou um menor grau de distorção, da ordem de 149.5° , quando comparada com a fase HoMnO_3 . Na Tabela 5.2 estão presentes as informações estruturais do refinamento, cujos valores obtidos para os índices χ^2 e R_{Bragg} foram de 1.64 e 5.30%, respectivamente.

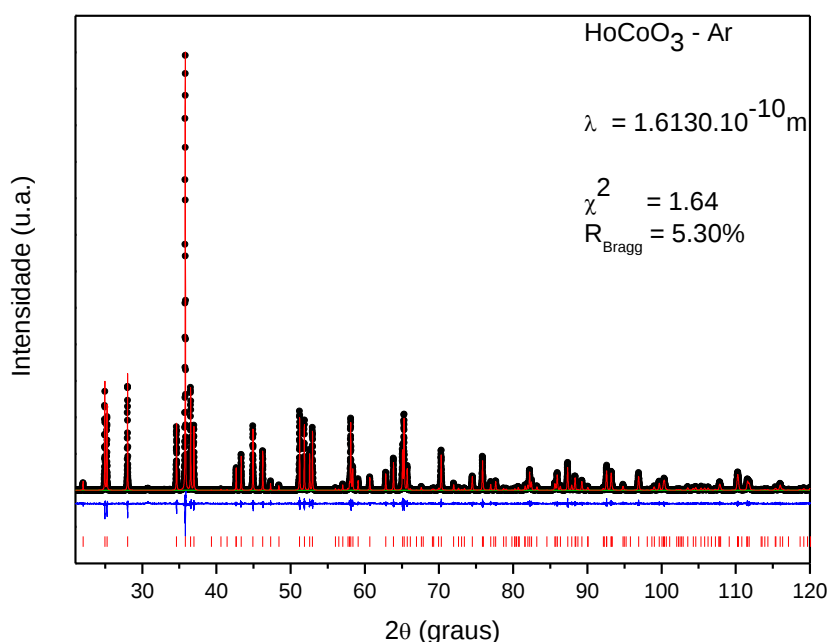


Figura 5.5 - Refinamento Rietveld da amostra HoCoO_3 .

Tabela 5.2 - Informações obtidas após o refinamento da fase HoCoO_3 .

Simetria ortorrômbica - Grupo espacial Pbnm			
a (Å)	: 5,145 ± 0,000025	α	: 90°
b (Å)	: 5,418 ± 0.000026	β	: 90°
c (Å)	: 7,378 ± 0.000034	γ	: 90°
V(Å ³)	: 205,73 ± 0,002		
Porcentagem mássica (%)	: 100		
Átomo	x	y	z
Ho	-0,0174(58)	0,0683(62)	0,2500(00)
Co	0,5000(00)	0,0000(00)	0,0000(00)
O1	0,0936(72)	0,4739(75)	0,2500(00)
O2	-0,3077(70)	0,3017(56)	0,0514(06)

• Amostra $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$

No caso da amostra, na quais átomos de manganês foram substituídos por átomos de níquel, o refinamento pode ser observado na Figura 5.6. Uma vez confirmada a formação da fase $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, o arquivo cristalográfico ICSD-157395 da fase HoMnO_3 , de simetria ortorrômbica e grupo espacial Pbnm, foi modificado para atender os requisitos necessários para o refinamento da fase sintetizada. Dessa forma, informações referentes ao níquel como a posição e o sua ocupação na cela unitária foram incluídas no arquivo cristalográfico. O difratograma para essa amostra foi obtido no LNLS com radiação abaixo da borda de absorção do cobalto.

Para o correto refinamento foi necessário o uso de vínculos (*constraints* - no GSAS), uma vez que ocorrendo a substituição de átomos de manganês por átomos de níquel, seus parâmetros de deslocamento atômicos devem apresentar os mesmo valores. Além disso, valores aceitáveis para o parâmetro de deslocamento atômico foram obtidos com a correção da absorção/reflectância, onde os coeficientes da função de Suortti foram escolhidos manualmente.

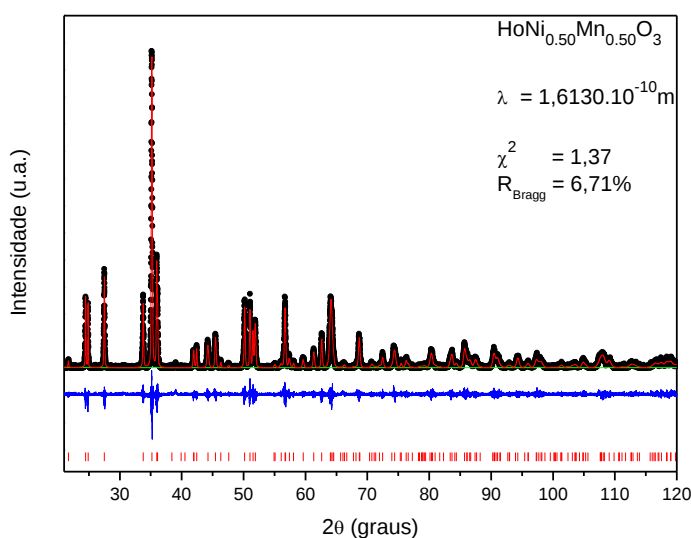


Figura 5.6 - Refinamento Rietveld da amostra $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$.

A fração mássica do Ho_2O_3 foi calculada como 0,07%, não sendo observada a presença de outras fases. A distorção da cela unitária foi determinada, com o valor de $144,2^\circ$, muito próximo ao valor descrito na literatura para a fase HoMnO_3 (BRINKS, 2001). Na Figura 5.7 está representada a cela unitária da fase $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, gerada no programa DRAWXTL, a partir do arquivo de informações cristalográficas da fase refinada. Os átomos na cor azul representam os átomos de hólmio, os poliedros em cinza estão centrados nos átomos de níquel e manganês, e os átomos em vermelho representam os oxigênios. Na Tabela 5.3 estão presentes as informações sobre o refinamento, onde se pode observar além das características da cela unitária, os valores obtidos para os índices χ^2 e R_{Bragg} de 1.37 e 6.71%, respectivamente.

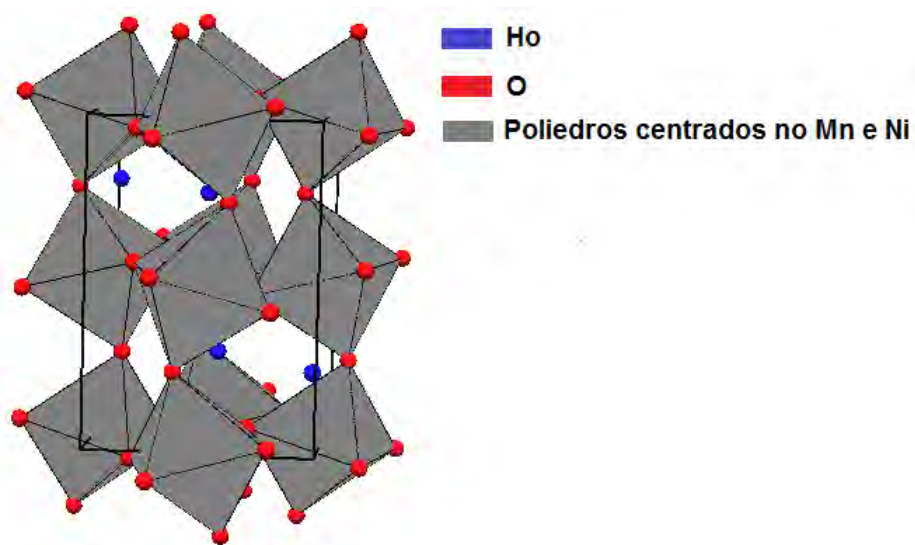


Figura 5.7 - Cella unitária da fase $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ refinada.

Tabela 5.3 - Informações obtidas após o refinamento da fase $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$.

Simetria ortorrômbica - Grupo espacial Pbnm			
$a (\text{\AA})$	$5,223 \pm 0,000121$	α	90°
$b (\text{\AA})$	$5,549 \pm 0,000102$	β	90°
$c (\text{\AA})$	$7,486 \pm 0,000150$	γ	90°
$V(\text{\AA}^3)$	$216,96 \pm 0,010$		
Porcentagem mássica (%)	: 100		
Átomo	x	y	z
Ho	0.9796(44)	0.0706(63)	0.2500(00)
Ni	0.5000(00)	0.0000(00)	0.0000(00)
Mn	0.5000(00)	0.0000(00)	0.0000(00)
O1	0.1068(78)	0.4583(46)	0.2500(00)
O2	0.6835(18)	0.2920(79)	0.0484(25)

• Amostra $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$

Para amostra onde átomos de cobalto substituíram átomos de manganês, também analisada no LNLS com radiação abaixo da borda de absorção do cobalto, seu refinamento pode ser observado na Figura 5.8. Assim como na análise anterior, foram tomados os mesmos procedimentos na modificação do arquivo cristalográfico. Novamente foi utilizado o recurso *constraints* (no GSAS), e a escolha manual dos coeficientes na função de Suortti. Não foram detectados sinais de fases secundárias nem da presença de picos de difração referentes aos reagentes de partida, sendo obtido para os índices χ^2 e R_{Bragg} , os valores de 1.45 e 6.64%, respectivamente.

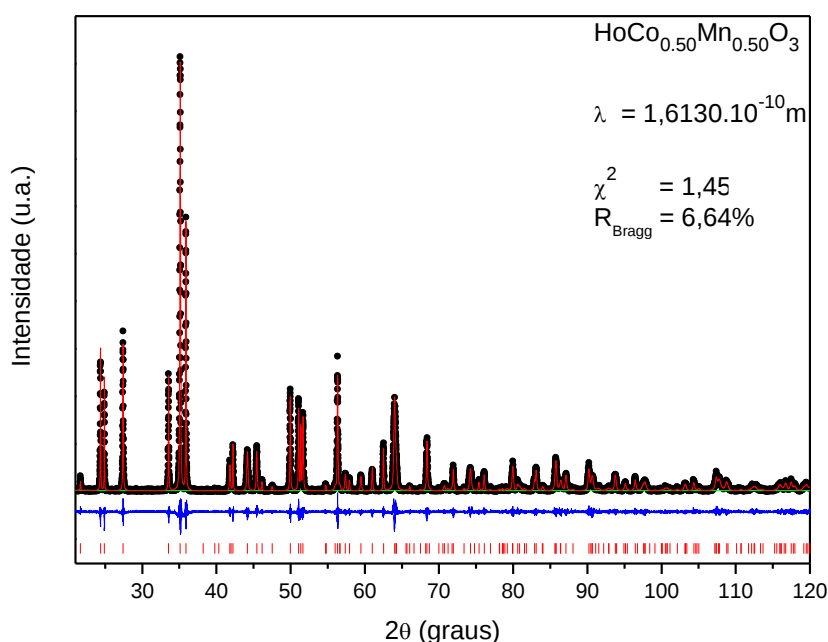


Figura 5.8 - Refinamento Rietveld da amostra $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$.

A Figura 5.9 ilustra o perfil da cela unitária gerada após o refinamento da fase, cuja estrutura é coerente aos relatos da literatura (FARHOUDI, 2009). Os átomos na cor azul representam os átomos de hólmio, os poliedros em cinza estão centrados nos átomos de cobalto e manganês, e os átomos em vermelho representam os oxigênios. Observa-se também que sua estrutura de poliedros se assemelha muito com a da fase refinada $\text{HoNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, o que é confirmada pelo mesmo valor de $144,2^\circ$, obtida para o grau de distorção em ambas as fases. E na Tabela 5.4, estão os parâmetros de rede e as posições atômicas da cela unitária refinada.

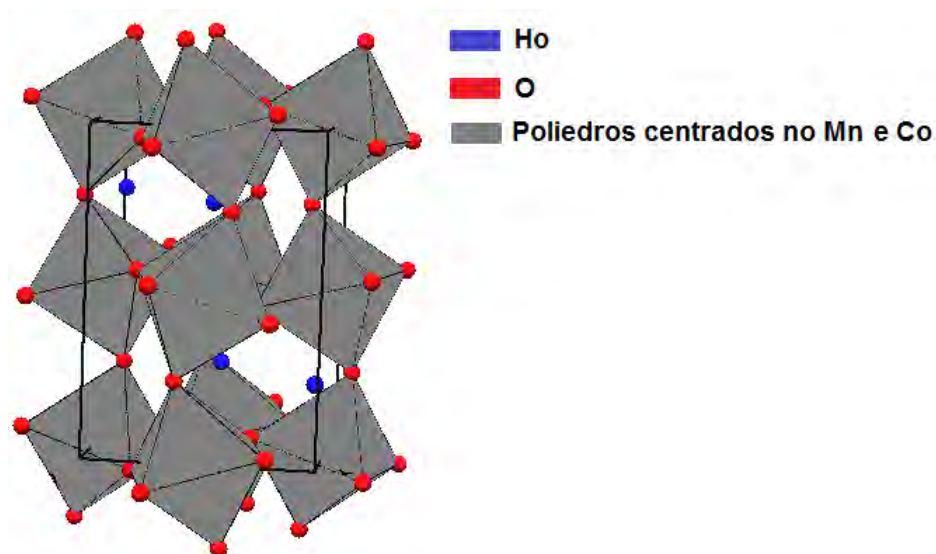


Figura 5.9 - Cella unitária da fase $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ refinada.

Tabela 5.4 - Informações obtidas após o refinamento da fase $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$.

Simetria ortorrômbica - Grupo espacial Pbnm			
$a (\text{\AA})$	$5,223 \pm 0,000053$	α	90°
$b (\text{\AA})$	$5,587 \pm 0,000042$	β	90°
$c (\text{\AA})$	$7,481 \pm 0,000063$	γ	90°
$V(\text{\AA}^3)$	$218,76 \pm 0,003$		
Porcentagem mássica (%)	100		
Átomo	x	y	z
Ho	0,9807(94)	0,0719(53)	0,2500(00)
Co	0,5000(00)	0,0000(00)	0,0000(00)
Mn	0,5000(00)	0,0000(00)	0,0000(00)
O1	0,1040(90)	0,4671(70)	0,2500(00)
O2	0,6908(60)	0,2997(69)	0,0514(60)

• Amostra $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$

A Figura 5.10 mostra o resultado do refinamento Rietveld da amostra $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, coletada no difratômetro convencional com o comprimento de radiação do cobre. Com o auxílio do programa *Crysfire*, foram obtidos os parâmetros da cela unitária e o volume. E devido ao número de soluções obtidas, foi realizado o processo de indexação manual. Dessa forma, foram obtidos para os parâmetros de rede os valores $a=5,0066 \text{ \AA}$, $b=5,5515 \text{ \AA}$ e $c=7,4617 \text{ \AA}$, utilizados para o refinamento inicial. Informações complementares como o grupo espacial e outras informações cristalográficas, foram confirmadas com a utilização da *International Tables for Crystallography* (ITC-A). As posições atômicas foram retiradas do arquivo de informações cristalográficas ICSD-157395 do composto base HoMnO_3 , sendo novamente o arquivo cristalográfico adaptado para o refinamento. Uma vez realizado o refinamento com os dados obtidos com raios X do comprimento de onda do cobre, foi gerado um arquivo cristalográfico para ser utilizado nos refinamentos com dados obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

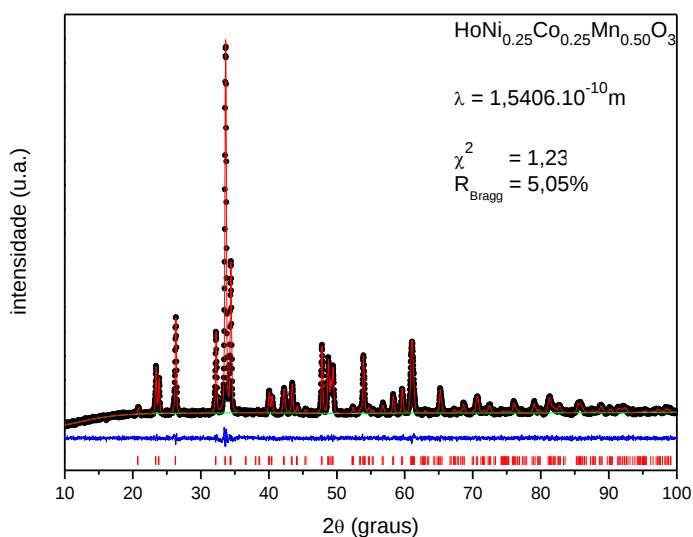


Figura 5.10 - Refinamento da amostra $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ coletada no difratômetro convencional da RIGAKU com radiação $\text{CuK}\alpha$.

Nas Figuras 3.17, 3.18 e 3.19, estão representados os gráficos dos fatores de espalhamento obtidos no programa *fprime*, o qual forneceu os valores de f' e f'' a serem incluídos como dados do refinamento. Esses valores obtidos foram considerados utilizando os três comprimentos de onda utilizados, de energias abaixo da borda de absorção dos elementos cobalto, manganês e níquel. O refinamento da amostra $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, realizado considerando os três comprimentos de onda citados, pode ser observado nas figuras 5.11, 5.12 e 5.13. Nas figuras, as linhas verticais representam as linhas de Bragg para a fase sintetizada. É possível observar pelos refinamentos que a amostra é monofásica.

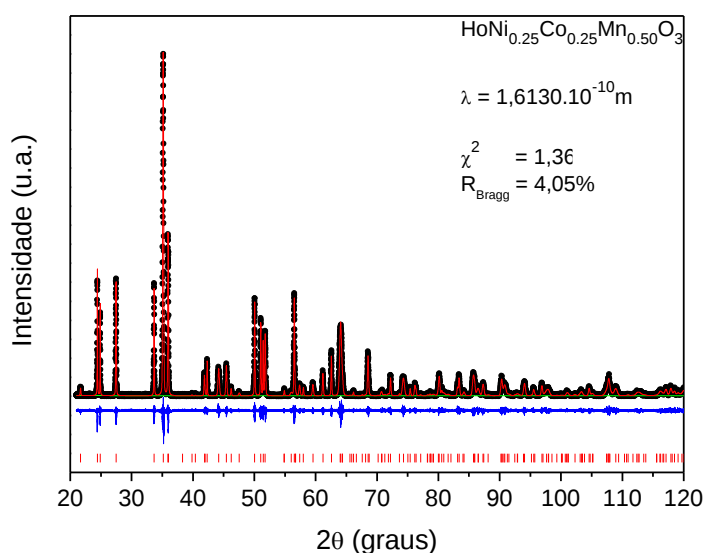


Figura 5.11- Amostra analisada com radiação abaixo da borda de absorção do cobalto.

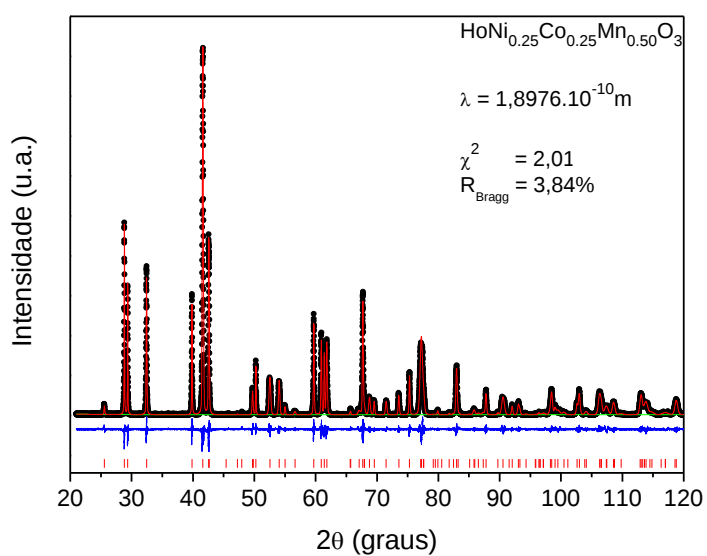


Figura 5.12 - Amostra analisada com radiação abaixo da borda de absorção do manganês.

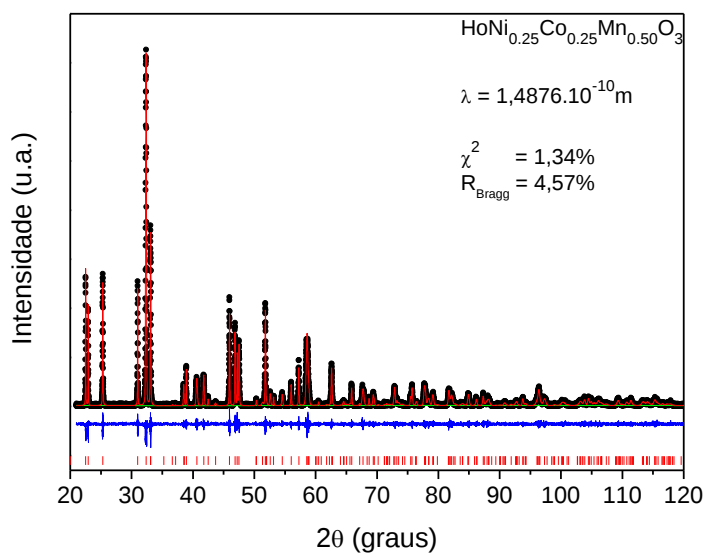


Figura 5.13 - Amostra analisada com radiação abaixo da borda de absorção do Níquel.

Nesses refinamentos, a função de perfil utilizada como *Background* foi a *Shifted Chebyshev*, e a função de perfil utilizada foi a número 4 do GSAS para comprimentos de onda constante. Foram realizados refinamentos do *background*, da escala, dos termos de perfil ligados à microdeformação e ao tamanho de cristalitos, da rugosidade superficial, dos parâmetros de deslocamento atômicos, das posições atômicas e de orientação preferencial. Para a comprovação do grupo espacial foi utilizado o programa ISTATS, presente no GSAS, que confirmou a escolha correta do grupo espacial Pbnm como o da amostra analisada. O refinamento convergiu sem a obtenção de deslocamentos atômicos negativos e com pouca correção de orientação preferencial, realizada com harmônicos esféricos.

Após o refinamento, gerou-se um arquivo CIF da amostra refinada, cujo perfil da cela unitária está na Figura 5.14. Na Tabela 5.5 estão presentes os valores das intensidades percentuais de três famílias de planos, que cortam ao meio a cela unitária nos três eixos cristalográficos. Comparando os valores da tabela e geometria da Figura 5.14, estimou-se que o plano que corta o eixo z no centro da cela unitária é composto principalmente, na média, por átomos de manganês. Neste plano cobalto e níquel apresentam semelhantes valores de ocupação. Nos planos que cortam os eixos a e o eixo b, estimou-se uma ocupação semelhante entre os átomos substituintes e o manganês. Além disso, o resultado anterior indica a maior concentração dos átomos de níquel e cobalto no topo e na base da cela unitária.

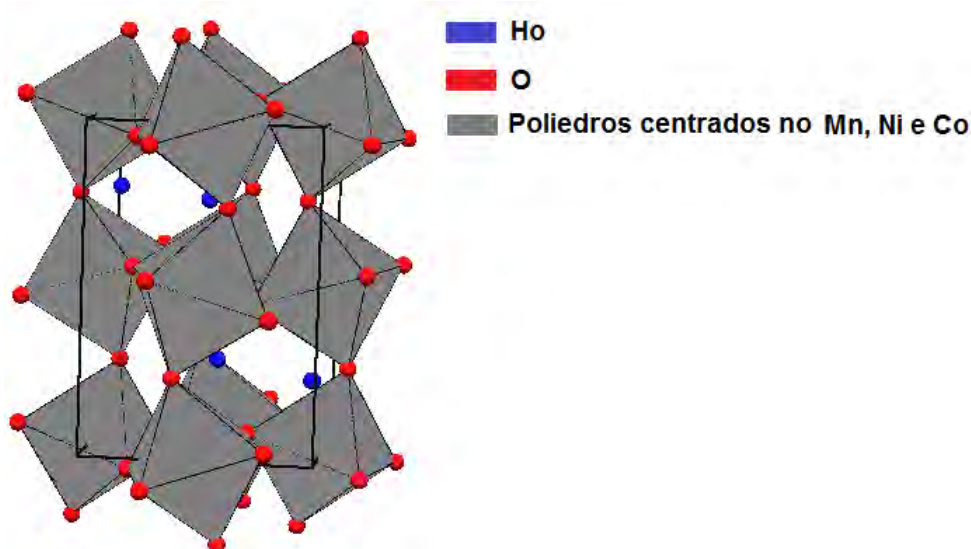


Figura 5.14 - Cela unitária da amostra $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$.

Na Figura anterior, as esferas azuis representam os átomos de hólmio, os poliedros em cinza estão centrados nos átomos de níquel, cobalto e manganês, e as esferas vermelhas representam os átomos de oxigênios.

Tabela 5.5 - Intensidade percentual comparativa.

h k l	%Co	%Mn	%Ni
0 0 2	29,59	40,61	29,81
0 2 0	33,52	32,39	34,09
2 0 0	32,87	32,48	34,66

A Tabela 5.6 apresenta os tamanhos de cristalitos anisotrópicos obtidos pelas equações 54 e 55. E na Tabela 5.7 estão presentes os dados cristalográficos da estrutura refinada.

Tabela 5.6 - Tamanho de cristalito isotrópico da amostra $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$.

Comprimento de onda	Tamanho de cristalito
$\lambda=1.6130 \text{ \AA}$	445 x 208 nm
$\lambda=1.8967 \text{ \AA}$	436 x 185 nm
$\lambda=1.4876 \text{ \AA}$	443 x 201 nm
Média	441 x 198 nm

Em relação às fases $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ e $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, a cela unitária do composto $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ apresentou uma menor distorção, evidenciada pelo valor de $145,7^\circ$ entre as ligações MT-O-MT, presentes nos octaédricos formados por REO_6 (RE=Mn, Ni ou Co).

Tabela 5.7 - Informações obtidas após o refinamento da fase $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$.

Simetria ortorrômbica - Grupo espacial Pbnm			
a (Å)	: 5,223 ± 0,000062	α	: 90°
b (Å)	: 5,587 ± 0,000050	β	: 90°
c (Å)	: 7,481 ± 0,000078	γ	: 90°
V(Å ³)	: 217,92 ± 0,005		
Porcentagem mássica (%)	: 100		
Átomo	x	y	z
Ho	0,9811(03)	0,0710(470)	0,2500(00)
Ni	0,5000(00)	0,0000(00)	0,0000(00)
Co	0,5000(00)	0,0000(00)	0,0000(00)
Mn	0,5000(00)	0,0000(00)	0,0000(00)
O1	0,1027(58)	0,4618(36)	0,2500(00)
O2	0,6874(34)	0,3058(18)	0,0555(48)

Para completar a análise microestrutural, foram realizados cálculos de tamanhos de cristalitos anisotrópicos, e da microdeformação. Para o cálculo da microdeformação foi utilizada a equação 56, sendo escolhido para comparação o plano (111). Esses dados estão presentes na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Estimativa do tamanho de cristalito anisotrópico e da microdeformação.

Amostra	Tamanho de cristalito	Microdeformação Plano (111)
HoMnO_3	309x392nm (ortorrômbico)	$3,5 \cdot 10^{-2}$
HoMnO_3	73x120nm (hexagonal)	$3,4 \cdot 10^{-4}$
HoCoO_3	261x280nm	$8,4 \cdot 10^{-3}$
$\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$	282x218nm	$5,9 \cdot 10^{-1}$
$\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$	325x248nm	$5,7 \cdot 10^{-1}$
$\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$	441x198nm	$3,7 \cdot 10^{-1}$

No caso das amostras $\text{HoNi}_{0.50}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$ e $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.50}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$, não foram observadas amostras monofásicas.

- Análise microestrutural isotrópica

Uma análise a mais foi realizada em termos de microestrutura. Para as amostras que foram refinadas, efetuou-se também a análise isotrópica, onde os dados de cada amostra foram *plotados* em gráficos de Williamson-Hall, e que estão presentes na Figura 5.15.

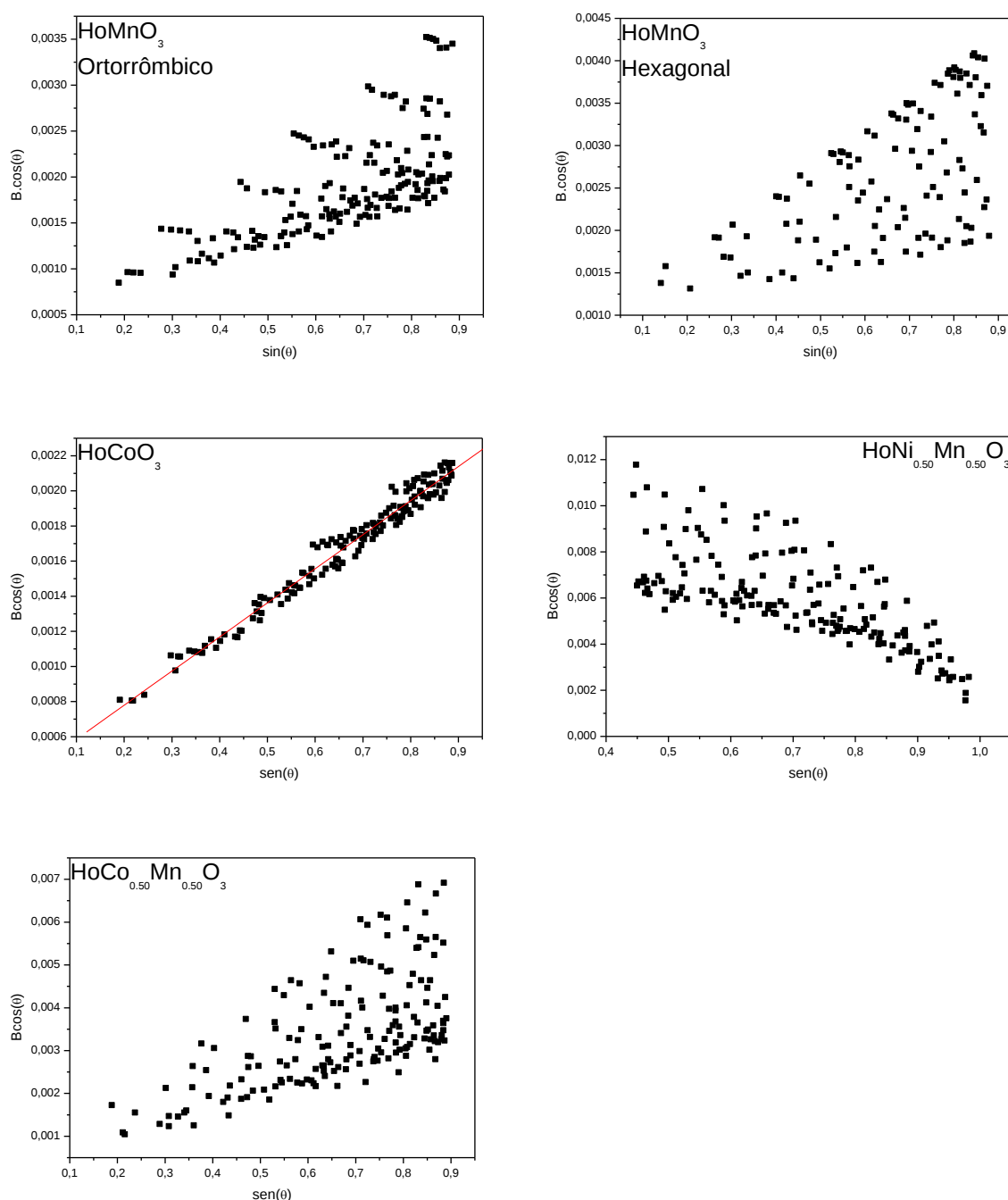


Figura 5.15 - Gráficos de Williamson-Hall.

Excetuando a amostra HoCoO_3 , em nenhuma outra análise estimou-se informações sobre a microestrutura, uma vez que não foi observado um comportamento homogêneo. Para a amostra HoCoO_3 , a equação da reta forneceu o tamanho de cristalito isotrópico da ordem de 370nm, e o valor da microdeformação da ordem de 0,097. As duas análises para a microdeformação, uma anisotrópica e outra isotrópica, foram realizadas, mas deu-se maior credibilidade à análise anisotrópica, pois fornece dados mais aprimorados. Entretanto, é muito frequente encontrar análises isotrópicas na literatura.

5.2 Caracterização Magnética

A caracterização das fases foi realizada por meio de medidas de magnetização em função da temperatura, em diferentes campos magnéticos aplicados, e de magnetização em função do campo magnético aplicado, em diferentes temperaturas.

Na interpretação das curvas ZFC e FC das amostras base, por tratar-se de sistemas relativamente mais simples, a interpretação levou em conta o paramagnetismo associado ao alto momento magnético do hólmio, junto à resposta magnética da sub-rede formada pelo metal de transição. Para esses casos, medidas do inverso da susceptibilidade magnética pela temperatura revelaram a presença de antiferromagnetismo.

No caso das amostras onde foram realizadas substituições nos sítios de manganês, as respostas das curvas ZFC foram interpretadas considerando a contribuição paramagnética da sub-rede formada pela terra-rara, além das respostas magnéticas devido às diferentes sub-redes formadas pelos metais de transição. Para esses casos, respostas ferromagnéticas, antiferromagnéticas, e ferrimagnéticas foram observadas, tendo como origem a interação de troca. Já para as respostas das curvas FC, foi considerado o acoplamento das sub-redes formadas pelos metais de transição, junto ao fenômeno de dupla troca ferromagnética devido à existência de manganês nos estados de oxidação 3+ e 4+. Associado a esse acoplamento das sub-redes formadas pelos metais de transição, o fenômeno da inversão de spin foi observado, e seu efeito descrito em termos da interação de troca antiferromagnética entre as sub-redes formadas pela terra-rara, e pelas sub-redes formadas pelos

metais de transição. Associado às características já descritas, a irreversibilidade magnética das curvas ZFC e FC permitiram inferir a presença de componentes ferrimagnéticas.

- Amostras HoMnO_3 e HoCoO_3

Nas Figuras 5.16 e 5.17 é possível observar, o comportamento magnético reversível para a amostra HoMnO_3 tratada em atmosfera de ar. Nas análises realizadas em $H=50$ Oe e $H=500$ Oe, observa-se a transição antiferromagnética-paramagnética em torno de 7 K. Esse valor está próximo ao valor relatado na literatura, em 6 K, sob aplicação de um campo de $H=5\text{KOe}$ (MUÑOZ, 2001).

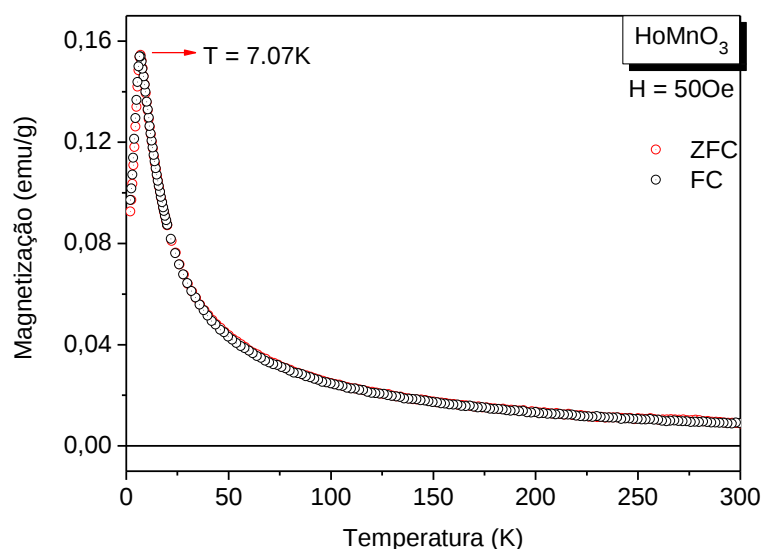


Figura 5.16 - Curvas ZFC e FC da amostra HoMnO_3 medida em um campo $H=50$ Oe.

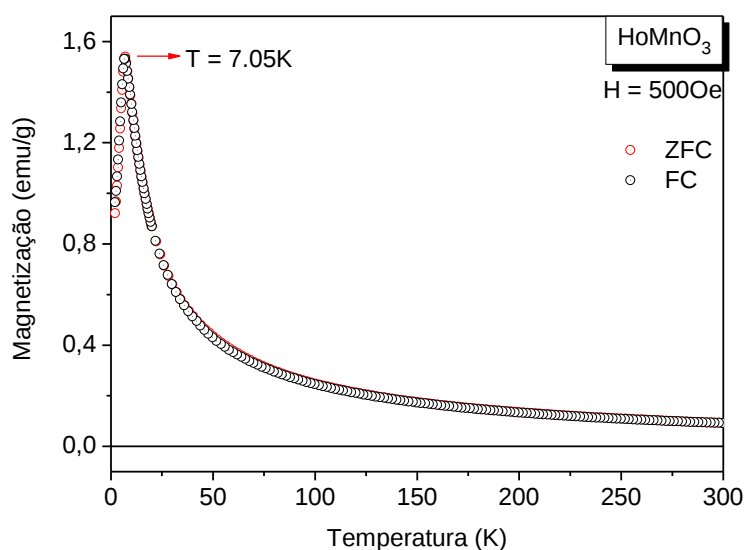


Figura 5.17 - Curvas ZFC e FC da amostra HoMnO₃ medida em um campo H=500 Oe.

A confirmação da existência de interações predominantemente antiferromagnéticas para este composto pode ser observada na Figura 5.18, a qual exhibe o gráfico do inverso da susceptibilidade magnética pela temperatura considerando a curva ZFC. Pelo processo de linearização, foi determinada que a temperatura de Weiss possui o valor de -14,5 K. Para um campo de H=500 Oe o valor obtido foi de -15,6 K. Comparativamente, a literatura relata a obtenção do valor de -17 K para a temperatura de Weiss (MUÑOZ, 2001).

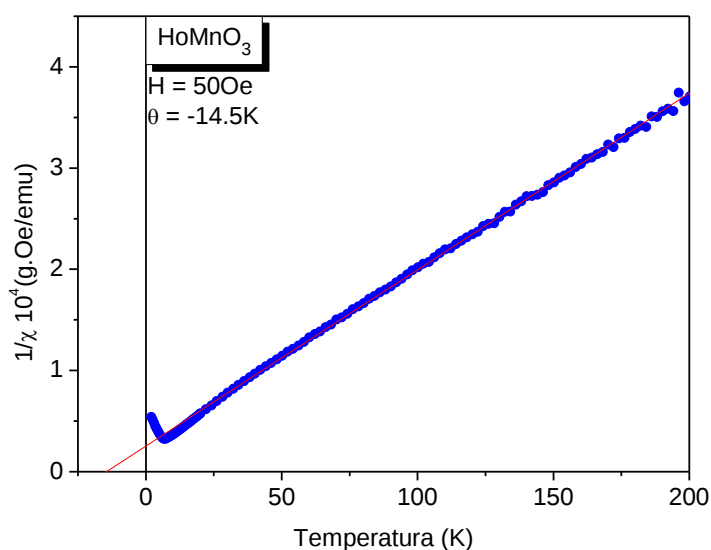


Figura 5.18 - Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra HoMnO_3 .

O mesmo procedimento foi realizado para a mostra HoCoO_3 , sendo observada novamente na curva ZFC a transição antiferromagnética-paramagnética. Entretanto, o valor observado para a temperatura de Néel foi em 3,05 K para ambos os campos utilizados, $H=50$ Oe e $H=500$ Oe. Essas transições podem ser observadas nas Figuras 5.19 e 5.20. Nas figuras, *inset*, mais detalhes da transição considerando a curva ZFC.

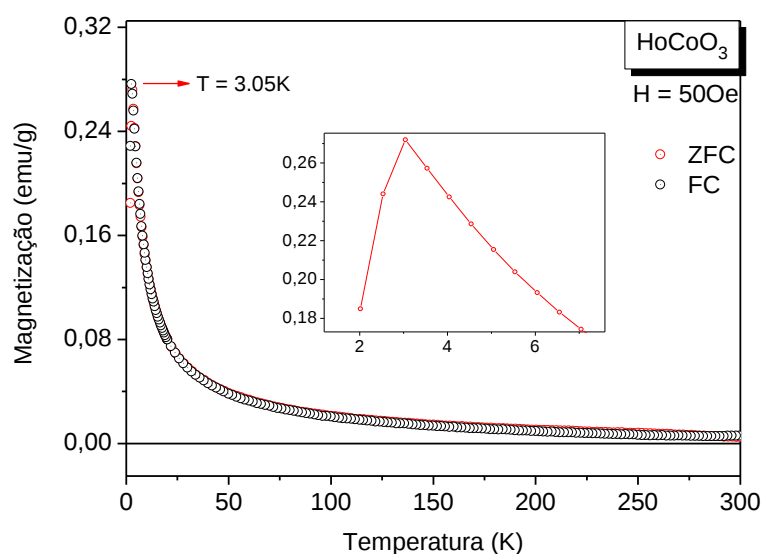


Figura 5.19 - Curvas ZFC e FC da amostra HoCoO_3 medida em um campo $H=50\text{Oe}$.

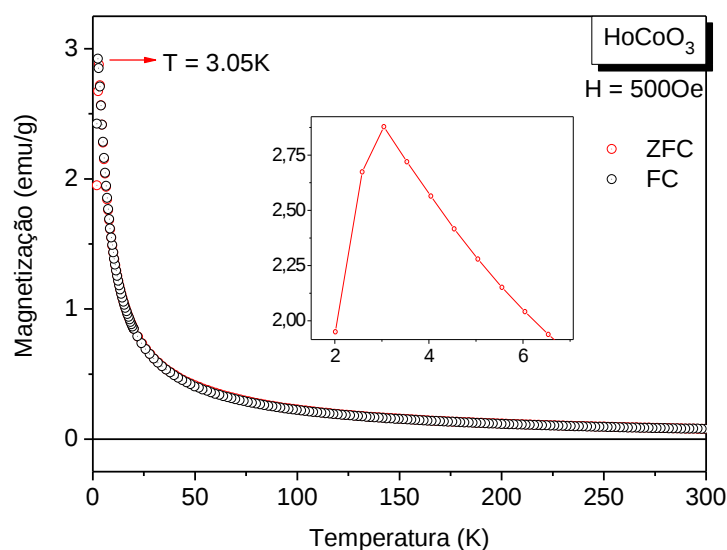


Figura 5.20 - Curvas ZFC e FC da amostra HoCoO_3 medida em um campo $H=500$ Oe.

A análise por meio da curva ZFC demonstrou uma resposta antiferromagnética de menor intensidade para o composto HoCoO_3 do que para HoMnO_3 . Isso fica evidente quando se observa o valor da temperatura de Weiss de $-6,6$ K para a amostra HoCoO_3 , como mostra a Figura 5.21, evidenciando interações antiferromagnéticas. Para o caso onde $H=500$ Oe, o valor obtido foi de $-8,3$ K.

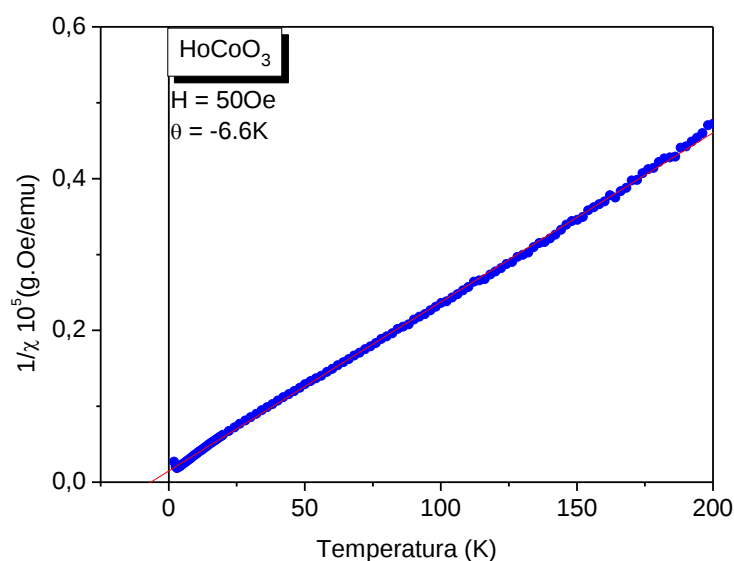


Figura 5.21 - Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra HoCoO_3 .

A análise estrutural realizada para a amostra HoMnO_3 demonstrou, que essa possui 93,23% da porcentagem mássica da fase com simetria ortorrômbica, e 6,77% com simetria hexagonal. Para a fase de simetria hexagonal, a literatura afirma a obtenção da temperatura de Weiss da ordem de -17 K sob aplicação de um campo de $H=1$ KOe. Entretanto, a curva ZFC não evidencia a transição antiferromagnética-paramagnética (ALONSO, 2001). Os autores utilizaram 9 K como limite inferior de temperatura, acima da temperatura na qual a transição foi observada nas figuras 5.16 e 1.17, o que pode justificar a não observação da mesma pelos autores.

A magnetização em função do campo aplicado foi realizada para as amostras HoMnO_3 e HoCoO_3 , e são exibidas nas Figuras 5.22 e 5.23. Ambas as medidas foram realizadas em 10K, sendo possível observar a reversibilidade no ciclo da histerese, demonstrando a resposta paramagnética na curva ZFC. Uma vez que foi confirmada a presença de interações antiferromagnéticas pela temperatura de Weiss, não houve a necessidade da realização de medidas de magnetização por campo abaixo da temperatura de Néel.

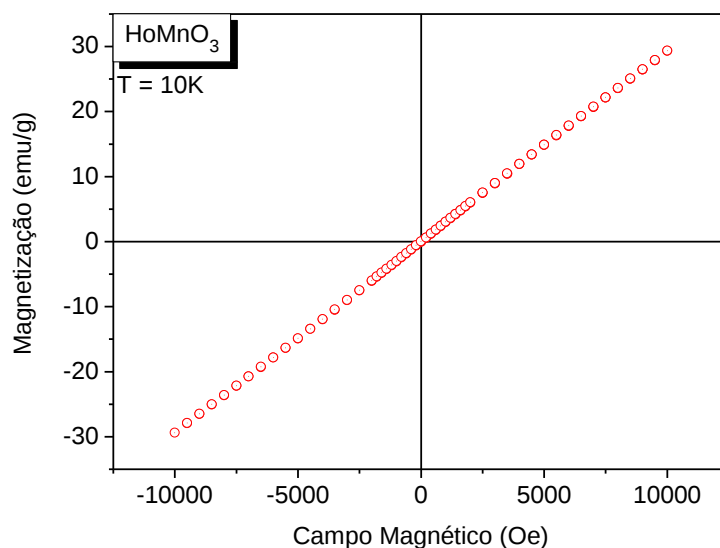


Figura 5.22 - Curva de magnetização por campo para amostra HoMnO_3 obtida em 10 K.

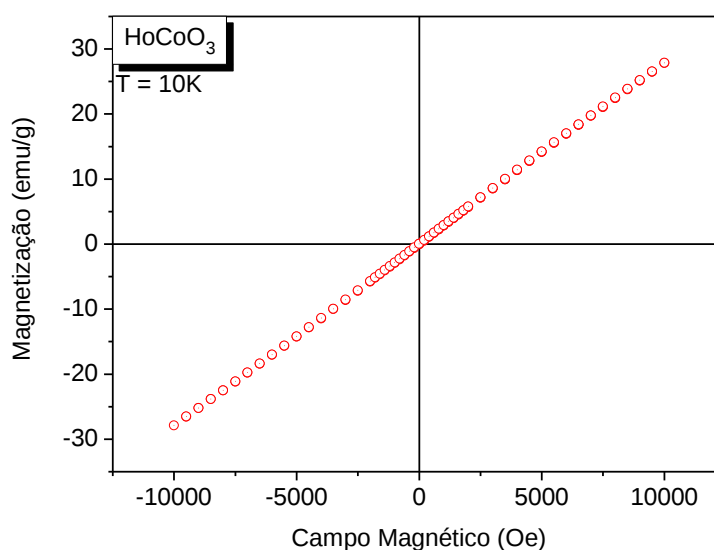


Figura 5.23 - Curva de magnetização por campo para a amostra HoCoO_3 obtida em 10 K.

- Amostras $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ e $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$

As curvas ZFC e FC da amostra $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ analisada em $H=50\text{ Oe}$ estão ilustradas na Figura 5.24. Na literatura encontram-se informações, relatando que o comportamento da magnetização do elemento terra-rara não é observado em campos abaixo de 250 Oe. E dessa forma, a contribuição magnética na curva ZFC é devido às sub-redes formadas pelos metais de transição (BARAHONA, 2008). Observa-se que a curva ZFC apresenta um ligeiro aumento da magnetização em uma faixa de temperatura de 2 a 20,1 K. Acima dessa temperatura é observada uma resposta ferromagnética até a temperatura de Curie, em 92,5 K, quando o comportamento observado passa a ser paramagnético.

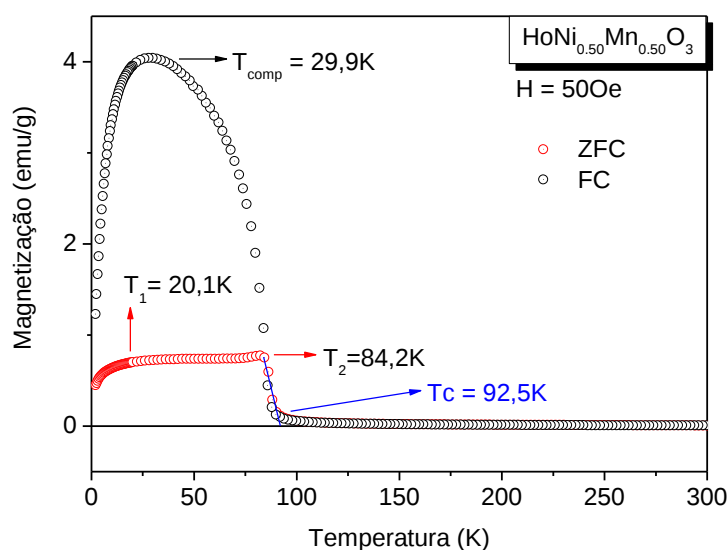


Figura 5.24 - Curvas ZFC e FC da amostra HoNi_{0.50}Mn_{0.50}O₃ em um campo H=50 Oe.

Já para a curva FC, observa-se a presença do fenômeno da inversão de spin, que se inicia em na temperatura de compensação de 29,9 K, seguida da redução no valor da magnetização até a temperatura de 2 K. Como já relatado, durante o processo FC, as sub-redes formadas pelos metais de transição se ordenam ferromagneticamente na temperatura Crítica, impondo um campo magnético interno aos momentos do hólmio. Considerando uma interação de troca antiferromagnética entre as sub-redes formadas pela terra-rara, de grande momento magnético ($10,6\mu_B$), e as sub-redes dos metais de transição, observa-se a inversão de spin (ANTUNES, 2007a).

Na análise realizada em H=500 Oe, Figura 5.25, evidencia-se na curva ZFC que o comportamento paramagnético dos íons hólmio começa a se tornar mais pronunciado, o que pode ser observado na faixa de temperatura de 2 a 12,1 K. Assumindo que a magnetização da sub-rede do hólmio varie nessa região com o inverso da temperatura, torna-se evidente seu predomínio sobre as outras sub-redes. Acima de 12,1 K, a curva indica o predomínio de sub-redes ferromagnéticas, e de possíveis sub-redes antiferromagnéticas, formadas pelos metais de transição. Observa-se também a temperatura de Curie em 92,8 K.

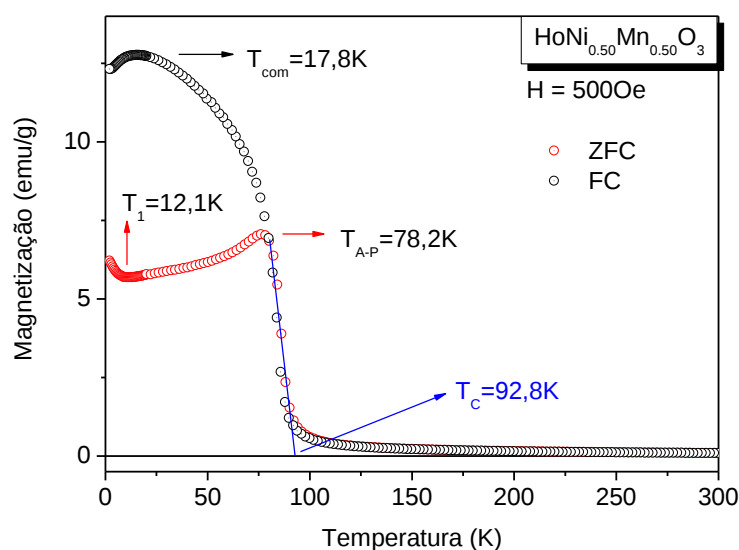


Figura 5.25 - Curvas ZFC e FC da amostra $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ em um campo $H=500$ Oe.

A curva FC indica novamente a inversão de spin se iniciando em 17,8 K, temperatura mais baixa que para a observada com a aplicação do campo de 50 Oe, como é esperado. Além disso, a irreversibilidade das curvas ZFC e FC nas Figuras 5.24 e 5.25, é um indicativo da presença de uma componente antiferromagnética.

Na Figura 5.26 observa-se a reversibilidade das curvas ZFC e FC em $H=5000$ Oe. Nessa análise observa-se à predominância do paramagnetismo devido à sub-rede formada pelo hólmio em baixas temperaturas. À direita do ponto de temperatura de 71,8 K observa-se a transição para o estado paramagnético das sub-redes de metais de transição. À esquerda, o comportamento paramagnético da terra-rara predomina, não permitindo observar qualquer outra resposta magnética.

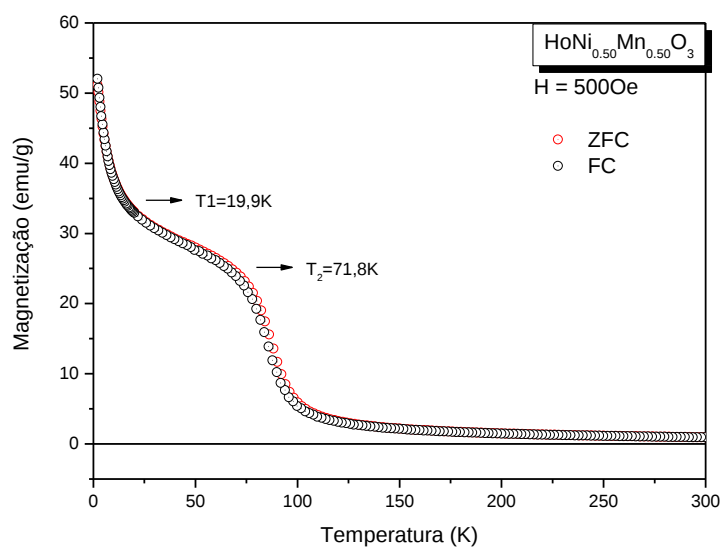


Figura 5.26 - Curvas ZFC e FC da amostra $\text{HoNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ em um campo $H=5000 \text{ Oe}$.

A comprovação da existência de interações predominantemente ferromagnéticas foi observada pelo valor na temperatura de Weiss, da ordem de $49,1 \text{ K}$, como mostra a Figura 5.27.

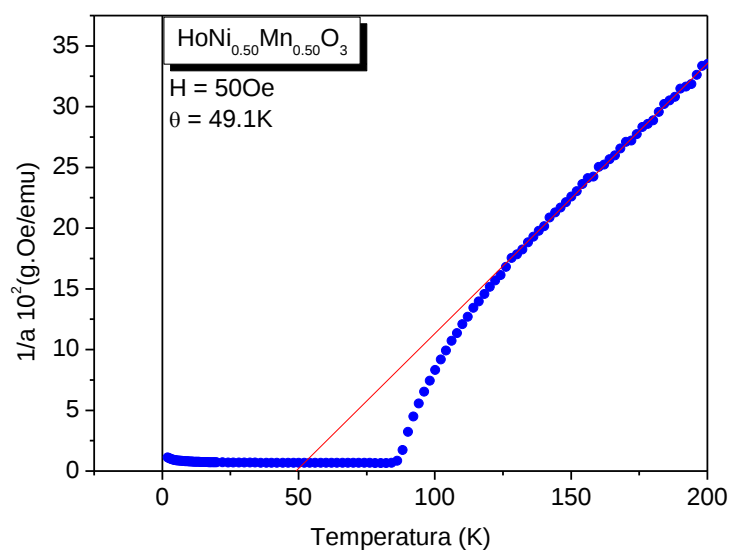


Figura 5.27 - Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra $\text{HoNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$.

Nas Figuras 5.28, 5.29, 5.30 e 5.31, estão mostradas medidas da magnetização em função do campo magnético no intervalo de -5 a 5 KOe, analisadas em diferentes temperaturas. Nas análises realizadas com temperaturas de 2 e 5 K, os valores em módulo do campo coercivo são da ordem de 900 Oe. Na temperatura de 50 K esse valor se reduz à 400 Oe, sendo observada sua reversibilidade em 150 K.

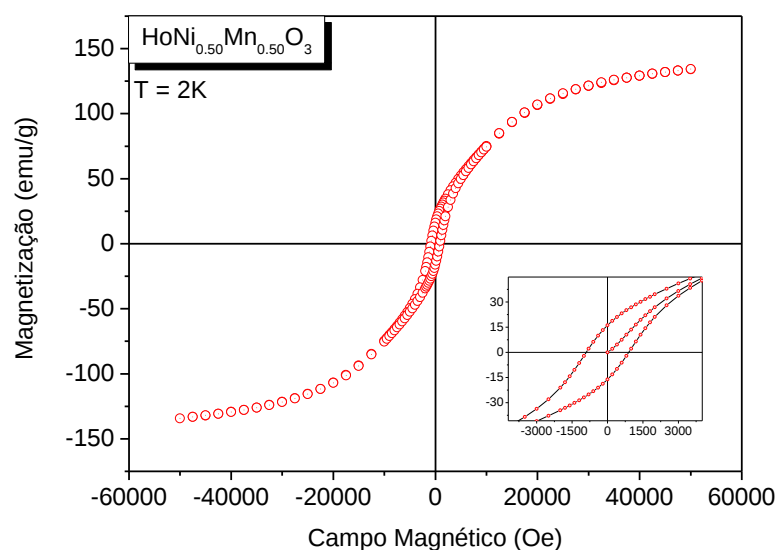


Figura 5.28 - Curva de magnetização por campo para a amostra $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ obtida em 2 K.

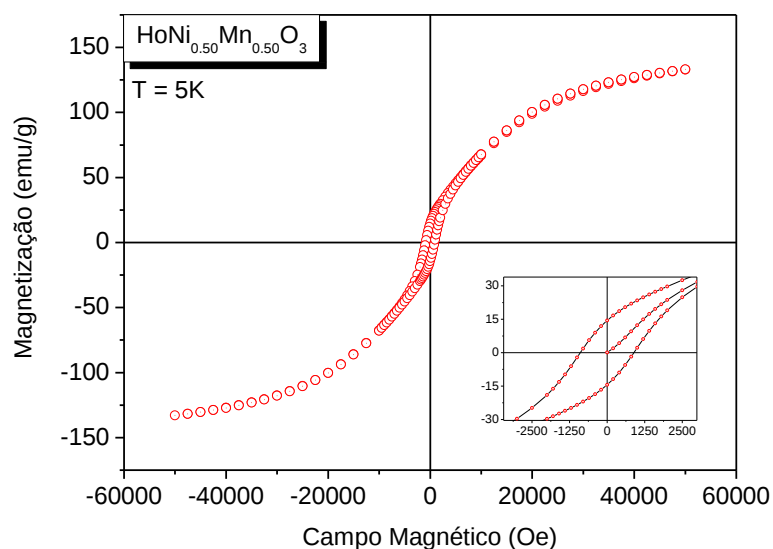


Figura 5.29 - Curva de magnetização por campo para a amostra $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ obtida em 5 K.

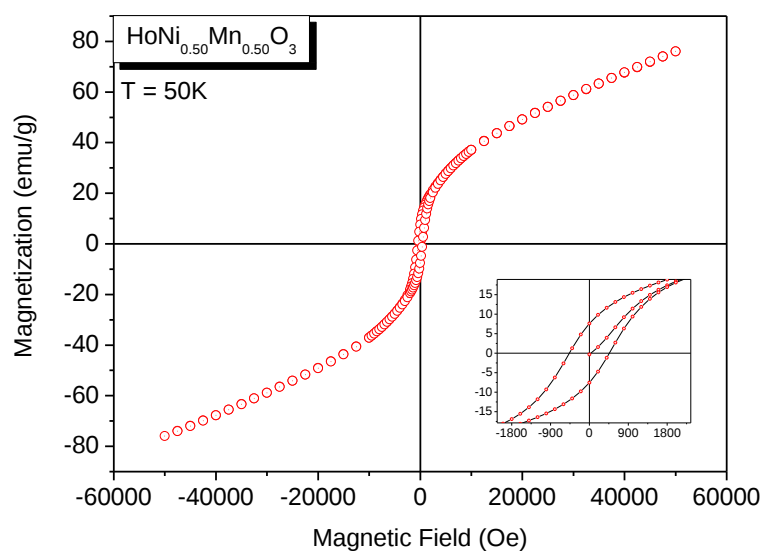


Figura 5.30 - Curva de magnetização por campo para a amostra HoNi_{0.5}Mn_{0.5}O₃ obtida em 50 K.

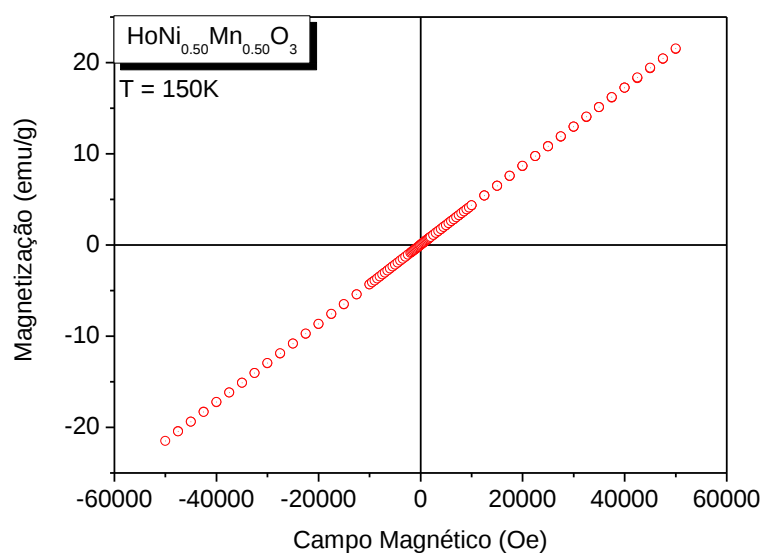


Figura 5.31 - Curva de magnetização por campo para a amostra HoNi_{0.5}Mn_{0.5}O₃ obtida em 150 K.

A Figura 5.32 ilustra a análise da magnetização pela temperatura, para a amostra $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ sob a aplicação de um campo $H=50$ Oe. Observa-se na curva ZFC um comportamento no qual a região de temperatura de 2 a 4,1 K é caracterizada por valores decrescentes na magnetização. Observa-se que o aumento da temperatura acarreta em um valor mínimo negativo para a magnetização em 23,3 K. Relatos da literatura supõem que a baixas temperaturas os momentos das sub-redes não estão ordenados, e a magnetização decresce com a temperatura. A partir desse ponto mínimo, os domínios começam a rotacionar na direção do campo, elevando os valores da magnetização até o valor nulo em 52,2 K. Com o aumento da temperatura, a magnetização atinge valores maiores até a transição para o estado paramagnético na temperatura de 86,4 K (YANWEI, 2005).

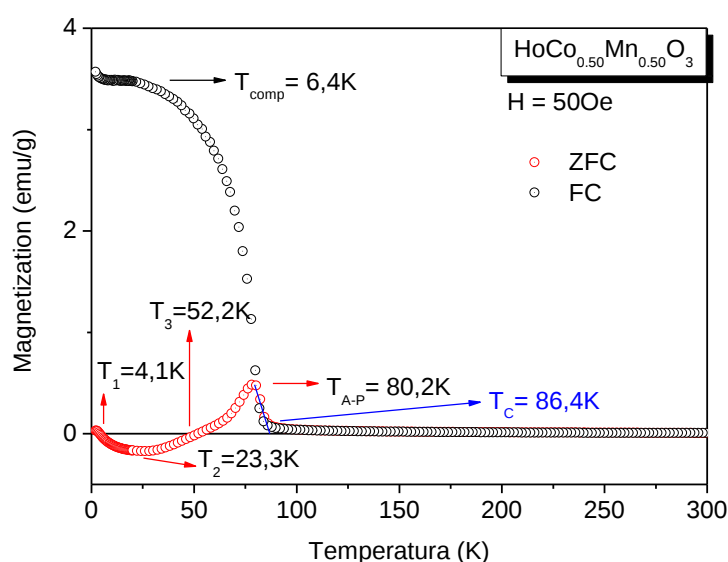


Figura 5.32 - Curvas ZFC e FC da amostra $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ em um campo $H=50$ Oe.

Considerando a curva FC da Figura anterior, observa-se o que poderia ser o início da inversão de spin na temperatura de compensação de 6,4 K, valor bem mais baixo do que observado para a amostra $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$. Entretanto, observa-se a presença em baixa temperatura, de um sinal paramagnético devido a terra-rara (ANTUNES, 2007b) (BARAHONA, 2008b).

Na análise realizada em 500Oe, Figura 5.33, observa-se na curva ZFC um forte paramagnetismo devido aos íons de terra-rara até a temperatura de 20,1 K. Acima dessa a magnetização as sub-redes dos metais de transição se tornam predominante, podendo ser observada a existência de uma componente antiferromagnética.

Para a curva FC, presume-se que uma resposta ferromagnética possa estar oculta pelo forte paramagnetismo que aparece abaixo da temperatura de 11,9 K. Novamente, justifica-se esse forte paramagnetismo às sub-redes formadas pelo hólmio.

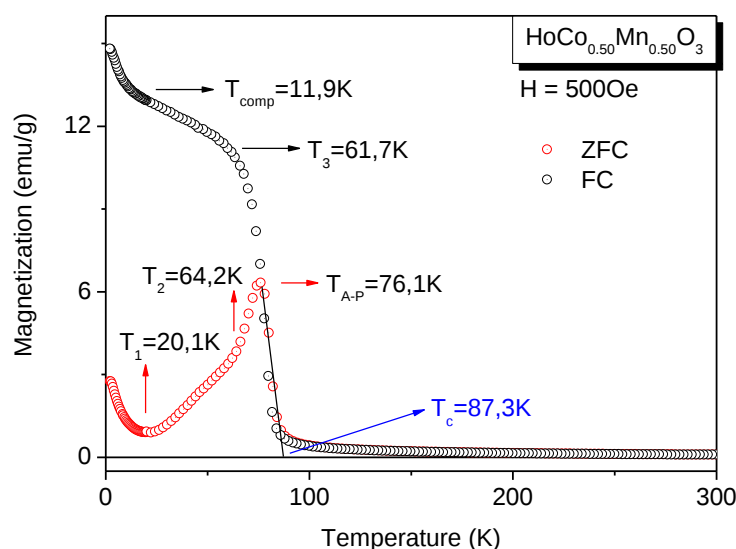


Figura 5.33 - Curvas ZFC e FC da amostra HoCo_{0.50}Mn_{0.50}O₃ em um campo H=500 Oe.

Na Figura 5.34 é possível observar a irreversibilidade das curvas ZFC e FC da amostra HoCo_{0.50}Mn_{0.50}O₃ em um campo de H=5000 Oe, o que reforça a presença de interações ferrimagnéticas.

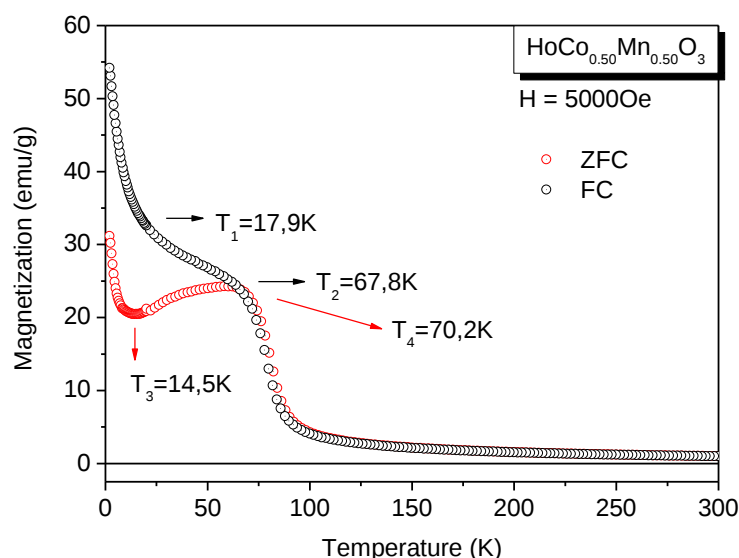


Figura 5.34 - Curvas ZFC e FC da amostra $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ em um campo $H=5000$ Oe.

Na curva ZFC de figura anterior, observa-se o forte sinal paramagnético da terra-rara, e um pronunciado aumento na magnetização acima de 14,5 K, indicando um possível estado ferromagnético das sub-redes dos metais de transição. A existência de interações ferromagnéticas foi confirmada através do valor da temperatura de Weiss, de 32,64 K, obtida através da linearização da curva do inverso da susceptibilidade magnética.

Para as curvas das Figuras 5.35 a 5.40, é possível acompanhar a evolução da histerese magnética da amostra $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ em diferentes temperaturas. O valor da coercividade apresenta um aumento progressivo em seu valor, considerando as temperaturas de 2 K ($H_c=3000$ Oe) e 5 K ($H_c=4500$ Oe). Em 50 K o valor do campo coercivo se reduz para 1600 Oe, sendo observada a reversibilidade da curva em 150 K. O notável dessas análises de magnetização por campo, é que em 2 K apareceram duas anomalias, dois saltos na curva. Segundo a literatura, essas anomalias tanto em campos negativos quanto em campos positivos, correspondem à inversão de spin do elemento terra-rara (ANATUNES, 2007a). Observa-se que esse efeito já desaparece a partir de 3 K. Além disso, as análises de magnetização por temperatura para ambas as amostras, $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ e $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, demonstraram a não saturação, uma vez que a componente paramagnética está presente em todas as curvas.

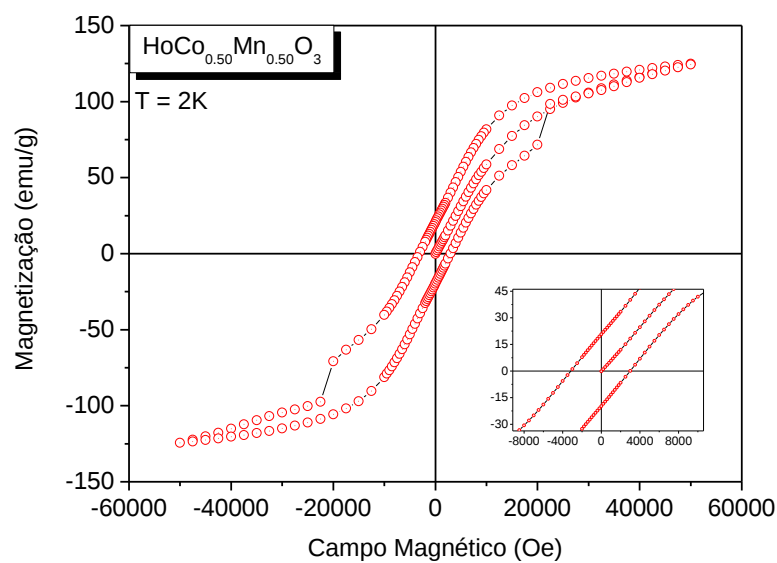


Figura 5.35 - Curva de magnetização por campo para a amostra $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ obtida em 2 K.

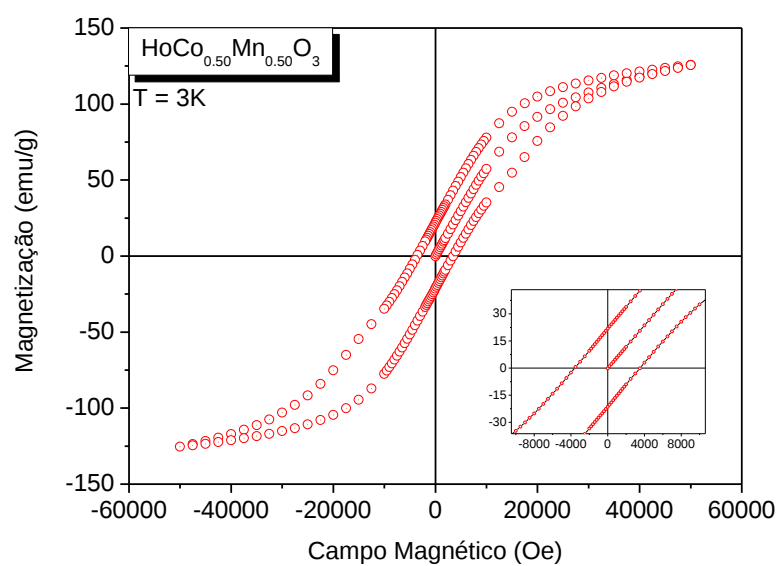


Figura 5.36 - Curva de magnetização por campo para a amostra $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ obtida em 3 K.

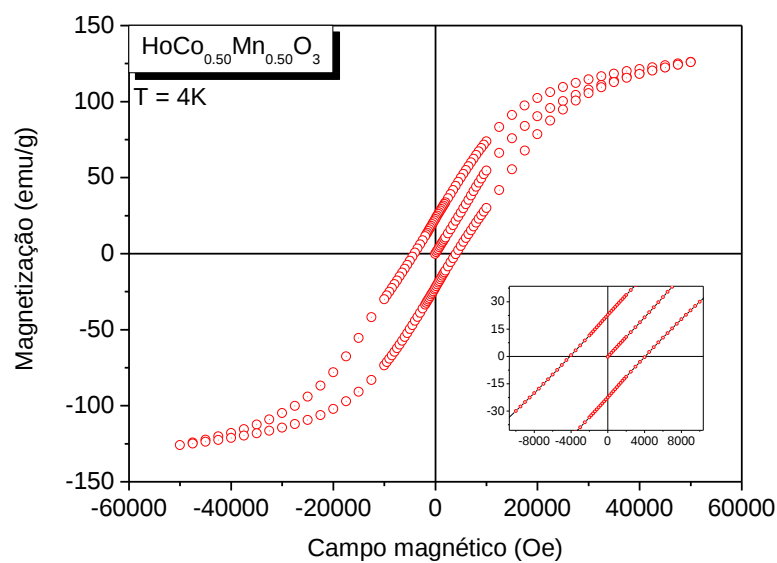


Figura 5.37 - Curva de magnetização por campo para a amostra $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ obtida em 4 K.

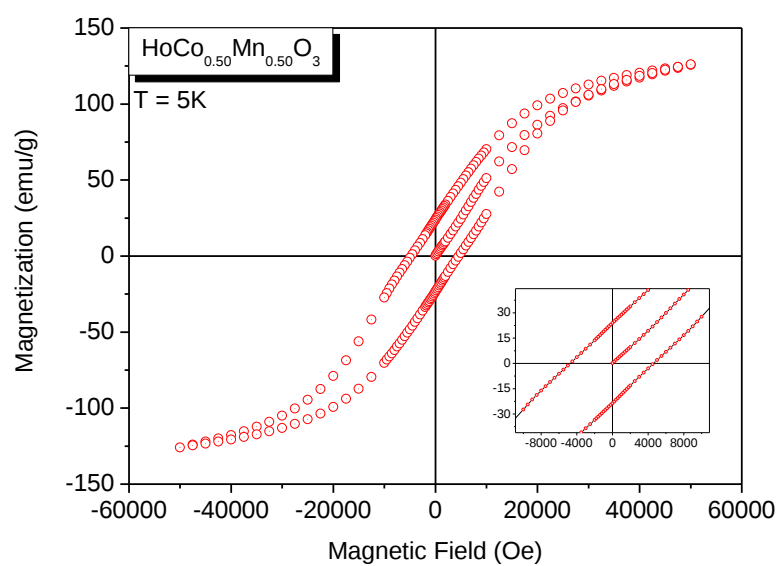


Figura 5.38 - Curva de magnetização por campo para a amostra $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ obtida em 5 K.

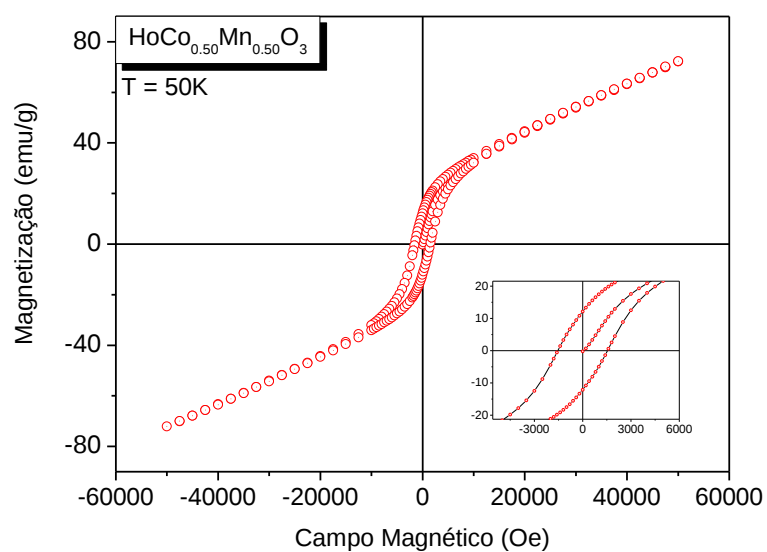


Figura 5.39 - Curva de magnetização por campo para a amostra HoCo_{0.50}Mn_{0.50}O₃ obtida em 50 K.

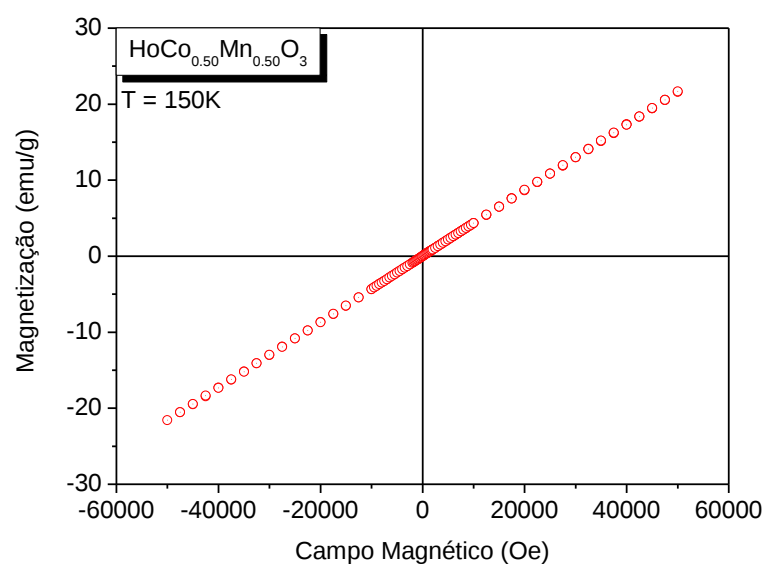


Figura 5.40 - Curva de magnetização por campo para a amostra HoCo_{0.50}Mn_{0.50}O₃ obtida em 150 K.

• Amostra $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$

Até agora foram discutidas as respostas magnéticas das amostras base, e das amostras na qual a substituição nos sítios de manganês foi realizada com a utilização de um único tipo de metal de transição, ou níquel ou cobalto. Na Figura 5.41 estão presente as curvas ZFC e FC da amostra $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ em um campo de $H=50$ Oe. Tomando como base as análises realizadas anteriormente, observa-se que para esse sistema não está evidente o paramagnetismo em baixas temperaturas devido à terra-rara. Com o aumento da temperatura, observa-se que no comportamento da curva ZFC devam estar presentes diversas sub-redes de metais de transição, de características ferromagnéticas e antiferromagnéticas. A irreversibilidade das curvas ZFC e FC demonstra também uma assinatura de uma componente ferrimagnética, sendo determinada a temperatura crítica em 90,9 K.

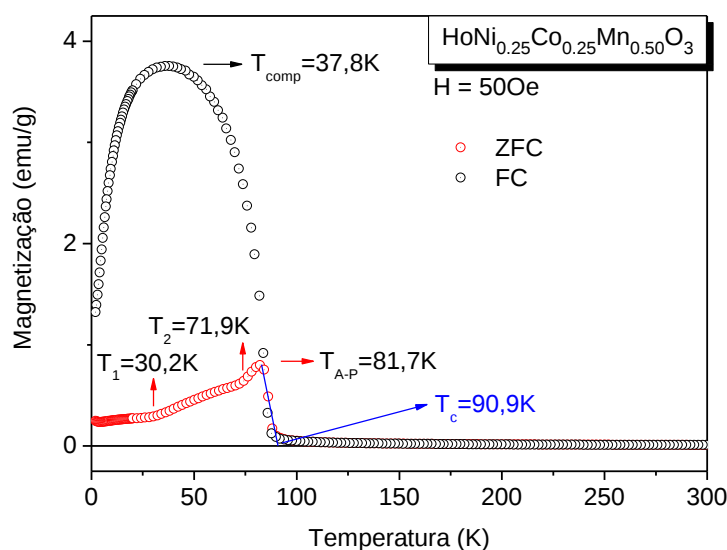


Figura 5.41 - Curvas ZFC e FC da amostra $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ em um campo $H=50$ Oe.

O comportamento da inversão de spin, devido à interação de troca antiferromagnética dentre as diversas sub-redes formadas pelos metais de transição e a sub-rede da terra-rara também é evidente. Essa se inicia na temperatura de compensação de 37,8 K, temperatura esta bem acima das amostras nas quais somente o níquel ou o cobalto foram utilizados. Somente com o aumento do campo

para $H=500$ Oe, Figura 5.42, é que o forte sinal paramagnético dos íons hólmio ficou evidenciado, assim como estados antiferromagnéticos e possivelmente ferromagnéticos. Nesse campo, a temperatura de transição para o estado paramagnético foi determinado em 91,2 K.

Considerando a curva FC, após o ordenamento das sub-redes dos metais de transição em 6,9K, observa-se a tendência de um acoplamento ferromagnético entre as sub-redes, e em temperaturas da ordem de 3 K um sinal paramagnético, atribuído ao grande momento magnético da terra-rara. Interessante observar que o aumento do campo deslocou drasticamente a temperatura na qual poderia se evidenciado o fenômeno da inversão de spin.

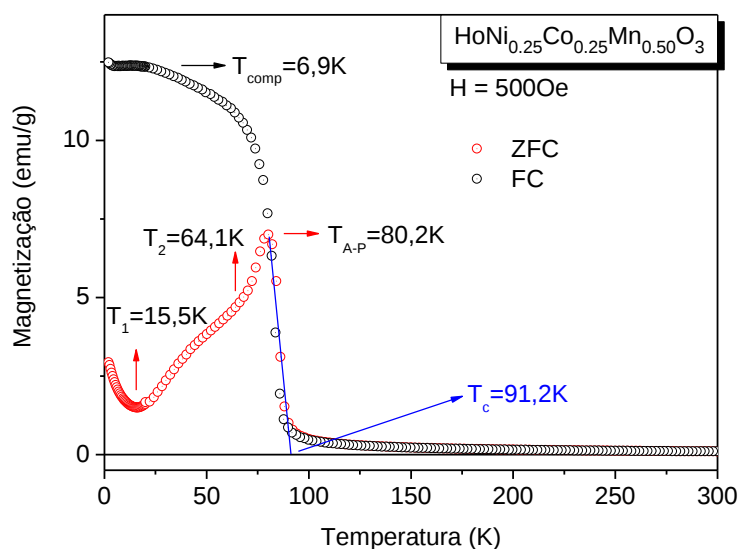


Figura 5.42 - Curvas ZFC e FC da amostra $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ em um campo $H=500$ Oe.

Na Figura 5.43 está presente a curva de magnetização em função da temperatura para amostra $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, sob um campo de $H=5000$ Oe. Novamente, a irreversibilidade das curvas ZFC e FC demonstra a presença de uma componente ferrimagnética. Essa irreversibilidade é, contudo menor que a amostra $\text{HoCo}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, o que indica ser o cobalto o elemento responsável pelo ferrimagnetismo nessas duas amostras citadas.

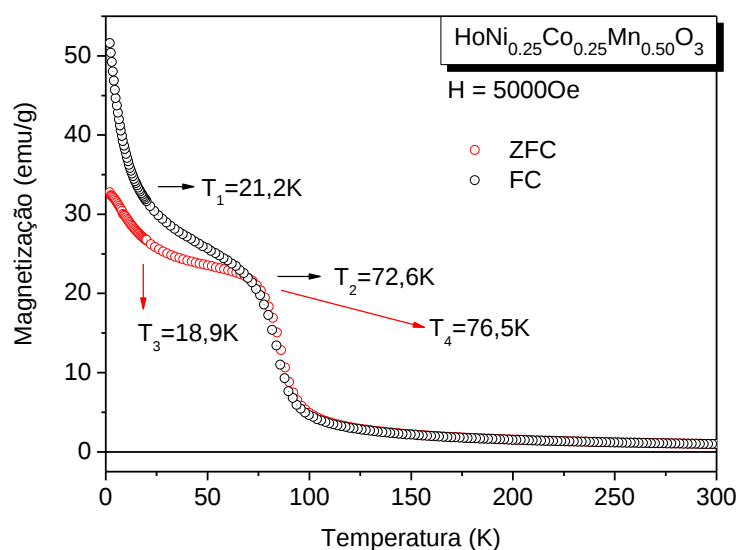


Figura 5.43 - Curvas ZFC e FC da amostra HoNi_{0.25}Co_{0.25}Mn_{0.50}O₃ em um campo H=500 Oe.

Foi citado anteriormente a possível existência de interações ferromagnéticas. Entretanto, a possibilidade de diversos tipos de sub-redes presentes no material é consideravelmente maior que nas amostras anteriores. Esse fato leva a uma complexidade maior, visto que pela análise do inverso da susceptibilidade, o valor da temperatura de Weiss foi de 41,6 K, como mostra a Figura 5.44, evidenciando a presença do ferromagnetismo.

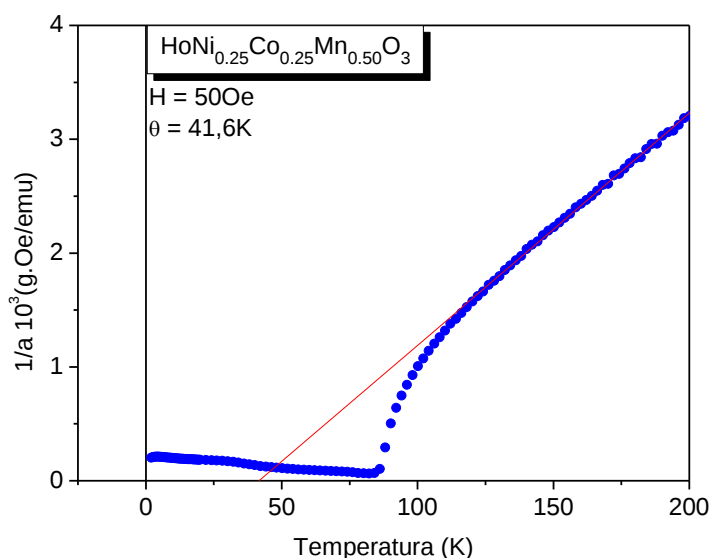


Figura 5.44 - Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra HoNi_{0.50}Co_{0.50}Mn_{0.50}O₃.

A evolução da magnetização com o campo aplicado em função da temperatura pode ser observada nas Figuras 5.45 à 5.48. Assim como as amostras HoCo_{0.25}Mn_{0.50}O₃ e HoNi_{0.25}Mn_{0.50}O₃, não foi observada a saturação na magnetização até o limite máximo do campo magnético aplicado, de 6 T. Esse fato é decorrente da componente paramagnética, não descontada nas curvas de magnetização por campo. Além disso, o sistema demonstra possuir componente ferromagnética relevante, confirmando informações descritas anteriormente. Com a evolução da temperatura de 2, 10 e 50 K, foram observados respectivamente, os seguintes campos coercivos, 3900, 2700 e 1300 Oe. A completa reversibilidade da curva foi obtida em 150 K, e os valores do campo coercivo dependente da temperatura foram da ordem dos valores obtidos para a amostra HoCo_{0.25}Mn_{0.50}O₃, superior aos valores obtido para as observadas na amostra HoNi_{0.25}Mn_{0.50}O₃.

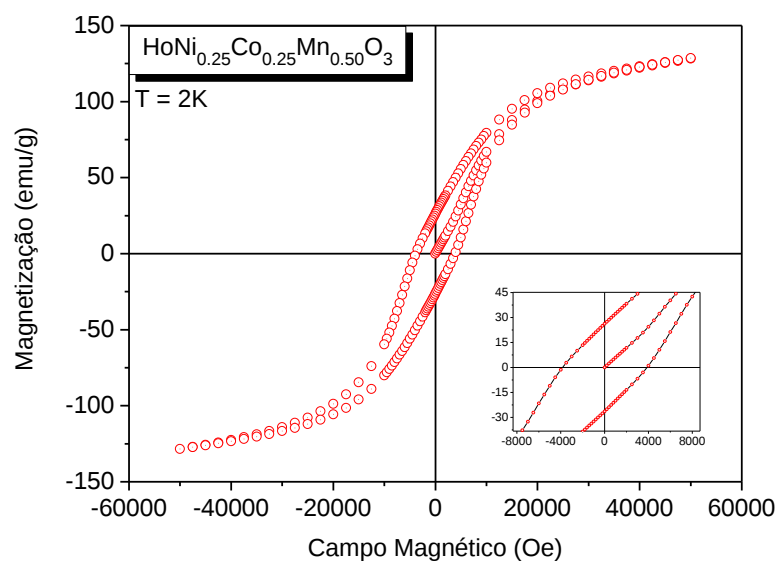


Figura 5.45 - Curva de magnetização por campo para a amostra $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ obtida em 2 K.

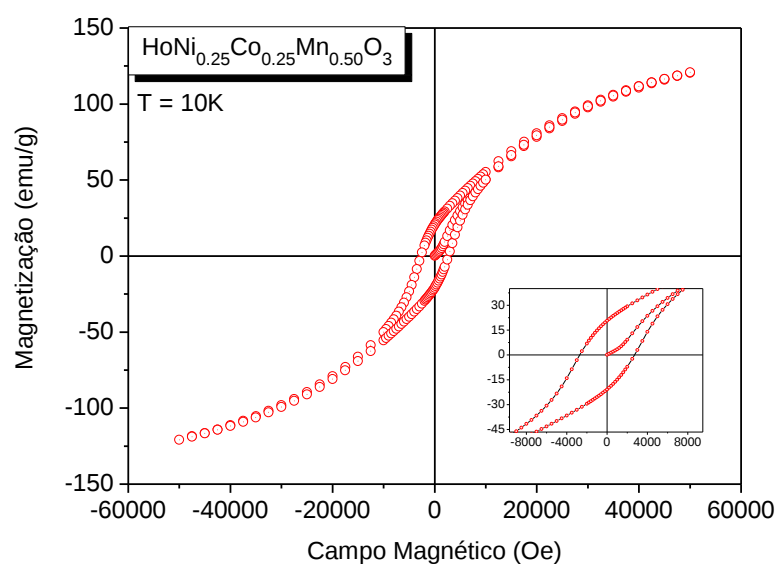


Figura 5.46 - Curva de magnetização por campo para a amostra $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ obtida em 10 K.

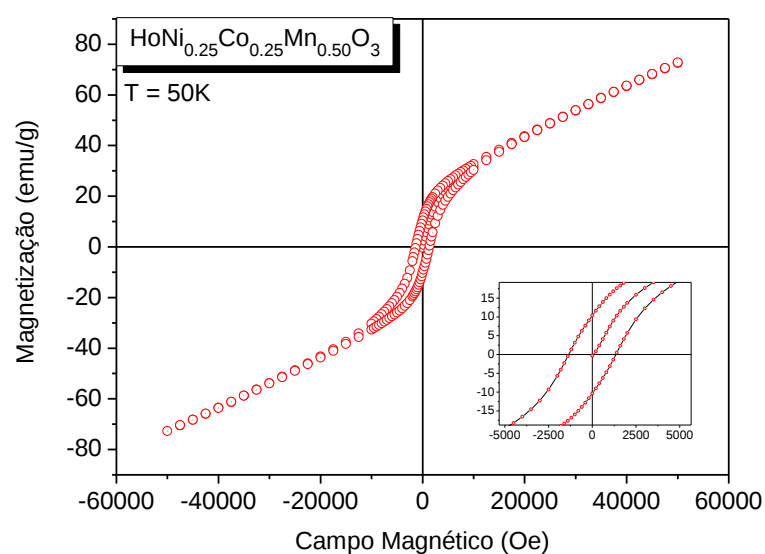


Figura 5.47 - Curva de magnetização por campo para a amostra $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ obtida em 50 K.

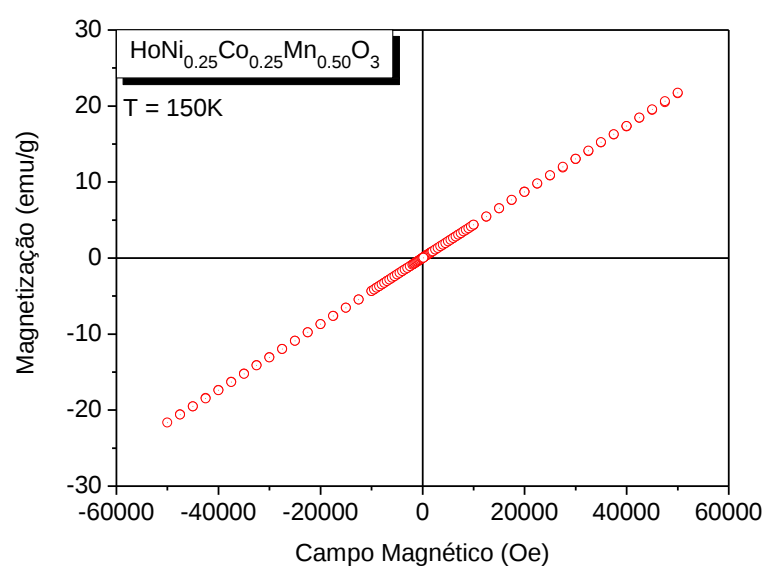


Figura 5.48 - Curva de magnetização por campo para a amostra $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ obtida em 150 K.

As análises magnéticas para as amostras base demonstraram a reprodutibilidade dos dados encontrados na literatura. Também, as análises do sistema $\text{HoMn}_{1-x}(\text{Ni,Co})_x\text{O}_3$ indicaram a interação entre dois tipos de sub-redes, uma formada pelo hólmio, e outra formada pelos metais de transição. Esse resultado é particularmente interessante, uma vez que foram observados estados ferromagnéticos e antiferromagnéticos devido aos metais de transição, e um forte paramagnetismo devido a terra-rara. Além disso, a interação entre os dois tipos de sub-redes citados, considerando o grande momento magnético do hólmio, e uma interação de troca antiferromagnética, mostrou ser responsável pelo fenômeno da inversão de spin observado.

6. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram estudadas a síntese, e caracterização estrutural e magnética de amostras policristalinas de estrutura $\text{HoMn}_{1-x}(\text{Ni,Co})_x\text{O}_3$. Para a síntese das amostras estudadas foi realizada por meio do método dos precursores poliméricos modificado. Sendo a técnica da difração de raios X, associada ao método de refinamento Rietveld a ferramenta utilizada para o estudo da estrutura cristalina. As análises magnéticas foram realizadas com medidas de magnetização por temperatura e magnetização por campo, e evidenciaram as respostas magnéticas compatíveis com as encontradas na literatura.

O método dos precursores poliméricos foi utilizado com êxito, embora no composto HoMnO_3 tenha se observada a competição entre as simetrias ortorrômbica e hexagonal. Para a obtenção da fase HoNiO_3 , ficou evidente a necessidade de tratamentos térmicos em altas pressões de oxigênio. Foram observados também que os poliedros formados por MTO_6 ($\text{MT}=\text{Mn}$ e Co), apresentam distorções semelhantes às relatadas na literatura. Isso foi observado para a amostra HoMnO_3 de ambas as simetrias, ortorrômbica e hexagonal, e para a amostra HoCoO_3 . Para compostos base sintetizados, medidas de magnetização demonstraram a existência de interações antiferromagnéticas.

No caso dos compostos $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ e $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, a análise cristalográfica permitiu a obtenção das principais características da cela unitária dos compostos, como parâmetros de cela unitária, volume, ângulos de distorções, além das características microestruturais. Com o refinamento Rietveld foi possível confirmar que essas fases se mostraram monofásicas, sintetizados pelo método de Pechini sem a necessidade de tratamentos térmicos especiais como relata a literatura.

A fase $\text{HoNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ foi obtida com características estruturais e microestruturais semelhantes às amostras $\text{HoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$, com simetria ortorrômbica e grupos espacial Pbnm . Com a utilização da radiação *Síncrotron*, em energias abaixo da borda de absorção dos metais de transição, foi determinada que a ocupação dos átomos de manganês ocorreu preferencialmente no plano perpendicular eixo z, no plano (002) que corta a cela unitária, enquanto que níquel e cobalto ocupam preferencialmente o topo e a base da cela unitária.

As análises da resposta magnética nas diferentes amostras indicam, fortes efeitos de cooperação e competição entre as sub-redes magnéticas presentes nos compostos. Também, foi confirmada a ocorrência de uma forte influência dos íons de terra-rara a baixas temperaturas. As curvas ZFC demonstraram a coexistência de interações antiferromagnéticas e ferromagnéticas, atribuídas às diferentes sub-redes presentes nas amostras. E nas curvas FC foi observado o fenômeno da inversão de spin, o qual é explicado considerando a interação de dupla troca associado à presença de manganês com estados de oxidação 3+ e 4+, acoplado ao mecanismo de interação de troca antiferromagnética entre as sub-redes formadas pelos metais de transição, e a sub-rede contendo a terra-rara. Além disso, os ciclos de histerese mostraram a evolução térmica da magnetização, na qual foi observada a reversibilidade da curva em 150K, e a inversão de spin para a amostra $\text{HoCo}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$.

REFERÊNCIAS

ALONSO, J. A., MARTÍNEZ-LOPE, M. J., RASINES, I. Preparation, crystal structure, and metal-to-insulator transition of EuNiO_3 . **Journal of Solid State Chemistry**, 120, 170-174, 1995.

ALONSO, J. A. et al. High-pressure preparation, crystal structure, magnetic properties, and phase transitions in GdNiO_3 and DyNiO_3 perovskites. **Chemistry of Materials**, 11, 2463-2469, 1999a.

ALONSO, J. A. et al. Metal-insulator transitions, structural and microstructural evolution of RNiO_3 ($\text{R}=\text{Sm}$, Eu , Gd , Dy , Ho , Y) perovskites: Evidence for room-temperature charge disproportionation in monoclinic HoNiO_3 and YNiO_3 . **Journal of American Chemical Society**, 121, 4754-4762, 1999b.

ALONSO, J. A. et al. Evolution of the magnetic structure of hexagonal HoMnO_3 from neutron powder diffraction data. **Chemistry of Materials**, 13, 1497-1505, 2001.

ALONSO, J. A. et al. Preparation and structural study from neutron diffraction data of RCoO_3 ($\text{R}=\text{Pr}$, Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu) perovskites. **Journal of Materials Chemistry**, 16, 1555-1560, 2006.

ANTUNES, A. B. et al. Structural and magnetic properties of $\text{Er}(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_3$ perovskite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 316, e652-e655, 2007a.

ANTUNES, A. B. et al. Magnetic properties of $\text{Er}(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_3$ perovskites. **Journal of the European Ceramic Society**, 27, 3927-3930, 2007b.

ANTUNES, A. B. et al. Network interactions and dynamical phenomena in magnetic oxides. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 316, 404-409, 2007c.

ANTUNES, A. B. et al. Magnetic domains and anisotropy in single crystals of $\text{Er}(\text{Co}, \text{Mn})\text{O}_3$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 320, e69-e72, 2008.

ASKELAND, D. R., PHULÉ, P. P. **The Science and Engineering of Materials**. Thomson Books/Cole, fourth edition, 2003.

AZÁROFF, L. V. **Elements of X-Ray Crystallography**. McGraw-Hill Book Company, 1968.

BARAHONA, P. et al. Magnetic properties of Mn-substituted $\text{GdCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ and $\text{LaCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 320, e61-e64, 2008.

BIRKHOLZ, M. **Thin Film by X-Ray Scattering**. Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.

BLEICHER, L., SASAKI, J. M. A. **Introdução à difração de Raios-X em cristais**. Universidade Federal do Ceará, 2000.

BLUNDEL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. Oxford University Press Inc, 2001.

BRINKER, C. J., SCHERER, G. W. **SOL-GEL SCIENCE. The Physics and Chemistry of SOL-GEL Processing**. Academic press Inc, 1990.

BRINKS, H. W., FJELLVÅG, H., KJEKSHUS, A. Synthesis of metastable perovskite-type YMnO_3 and HoMnO_3 . **Journal of Solid State Chemistry**, 129, 334-340, 1997.

BRINKS, H. W. et al. Crystal and magnetic structure of orthorhombic HoMnO_3 . **Physical Review B**, 63, 094411/1-094411/12, 2001.

CAMPOS, C et al. Mn-substituted perovskites $\text{RECo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$: a comparison between magnetic properties of $\text{LaCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ e $\text{GdCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y vidrio**, 47, 207-212, 2008.

CARACELLI, I. **Cristalografia Física**. Disciplina do curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista. www.lgnez.com. Acessado em novembro de 2008.

CARREÑO, N. L. V. et al. Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO_2 . **Química Nova**, 25, 935-942, 2002.

CROMER, D., MANN C. **Parametrization of f_0 (the non-dispersive part of the atomic scattering factor) vs $\sin(\theta/\lambda)$.** <http://www.esrf.fr/computing/scientific/dabax>. Acessado em Junho de 2009.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction.** Addison-Wesley Publishing Company Inc, second edition, 2001.

CUSHING, B. L., KOLESNICHENKO, V. L., O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**, 104, 3893-3946, 2004.

CYROT, M. et al. **Magnetism Fundamentals - Volume 1.** Springer Science + Business Media Inc, 2005.

FARHOUDI, M. M. **Studies of structures, transport and magnetic properties of doped novel three-dimensional perovskite compounds.** University of Wollongong, 2009.

FERREIRA, F. F. et al. X-Ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ double perovskite. **Journal of Synchrotron Radiation**, 13, 46-53, 2006.

FERREIRA, F. F. et al. Resonant X-ray diffraction as a tool to calculate mixed valence ratios: Application to Prussian Blue materials. **Applied Physics Letters**, 92, 264103/1-264103/3, 2008.

FERREIRA, F. F., da SILVA, E. G. M. **Manual da Linha D10B-XPD.** LNLS - Laboratório Nacional de Luz *Síncrotron*, versão 26/10/2009.

GIACOVAZZO, C. **Fundamentals of Crystallography.** International Union of Crystallography, Oxford University Press, second edition, 2002.

GUINIER, A. **X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies.** W. H. Freeman and Company, 1963.

HILL, R. J., HOWARD, C.J. Quantitative phase analysis from neutron diffraction data using the Rietveld method. **Journal of Applied of Crystallography**, 20, 467-474, 1987.

ITC-A. **International Tables for Crystallography. Volume A - Space-Group Symmetry**. D. Reidel Publishing Company, 1983.

ITC-A1. **International Tables for Crystallography. Volume A1 - Symmetry Relations Between Space Groups**. Kluwer Academic Publishers, 2004.

IUCr - **Commission on Powder Diffraction Project. Round Robin on Quantitative Phase Analysis**. <http://www.iucr.org/resources/commissions/powder-diffraction/projects/qarr>, 1999. Acessado em março de 2008.

JENKINS, R., SNYDER, R. L. **Introduction to X-Ray Powder Diffractometry**. John Wiley & Sons Inc, 1996.

KAHN, H. **Apostila de difração de raios X**. <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308>. Acesso em março de 2008.

KAKIHANA, M. Sol-Gel preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 6, 7-55, 1996.

LARSON, A. C.; Von Dreele, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory report LAUR 86-748, 2004.

LEMINE, O. M. Microstructural characterisation of α -Fe₂O₃ nanoparticles using, XRD line profiles analysis, FE-SEM and FT-IR. **Superlattices and Microstructures**, 45, 576-582, 2009.

LISBOA-FILHO, P. N. et al. Composition and electronic structure of Zn_{7-x}Mn_xSb₂O₁₂ (M=Ni and Co) spinel compounds. **Materials Chemistry and Physics**, 85, 377-382, 2004.

LNLS - **Laboratório Nacional de Luz Síncrotron**. www.lnls.br. Acessado em setembro de 2008.

LOPES, K. P. **Desenvolvimento de pigmentos nanométricos encapsulados**. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

LQES - Laboratório de Química do estado Sólido. **Retículos cristalinos e grupos espaciais cristalográficos**. Instituto de Química, UNICAMP. <http://iqm.unicamp.br>. Acessado em Janeiro de 2010.

MARTINS, R. A. A descoberta dos raios X: O primeiro comunicado de Röntgen. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 20, 373-390, 1998.

McCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, 32, 36-50, 1999.

MOON, J.-W. et al. Ca-doped HoCoO_3 as p-type oxide thermoelectric material. **Materials Letters**, 48, 225-229, 2001.

MORI, T. et al. Crystal structure of DyMnO_3 . **Materials Letters**, 42, 387-389, 2000.

MUÑOZ, A. et al. Complex magnetism and magnetic structures of the metastable HoMnO_3 perovskite. **Inorganic Chemistry**, 40, 1020-1028, 2001.

PAIVA-SANTOS, C. O. CARVALHO, F. M. S. **Caracterização de Materiais pelo Método de Rietveld com Dados de Difração por policristais. Módulo 3b - O Método de Rietveld**. LabCACC - Instituto de Química, Araraquara, 2004.

PATTERSON, A. L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. **Physical Review**, 56, 978-982, 1939.

PECHARSKY V. K., ZAVALIJ P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. Springer Science-Business Media, Second edition, 2008.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. United States Patent Office, 3330697, 11 de julho de 1967.

PUREUR, P. **Estado Sólido**. UFRGS, 2001.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied of Crystallography**, 2, 65-71, 1969.

STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied of Crystallography**, 32, 281-289, 1999.

SUORTTI, P. Effects of porosity and surface roughness on the X-ray intensity reflected from a powder specimen. **Journal of Applied of Crystallography**, 5, 325-331, 1972.

TAI, L.-W., LESSING, P. A. Modified resin - intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. **Journal of Materials Research**, 7, 502-510, 1992.

THOMPSON P., COX D. E., HASTING, J. B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer Synchrotron data from Al_2O_3 . **Journal of Applied of Crystallography**, 20, 79-83, 1987.

TOBY B. H. **EXPGUI, a graphical user interface for GSAS**. International Union of Crystallography. **Journal of Applied of Crystallography**, 34, 210–213, 2001.

VARGAS R. A. et al. Síntese e caracterização dos pós de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. **Revista Matéria**, 12, 8-21, 2007.

VICTOR, R. A. et al. Propriedades estruturais e microestruturais de manganitas dopadas com cobre. **Química Nova**, 30, 1517-1522, 2007.

WANG, Y. et al. Hydrothermal synthesis of two perovskite rare-earth manganites, HoMnO_3 and DyMnO_3 . **Journal of Solid State Chemistry**, 178, 1317-1320, 2005.

YANWEI, Ma. et al. Observation of magnetization reversal in epitaxial $\text{Gd}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films. **Applied Physics Letters**, 86, 062506/1-062506/3, 2005.

YOUNG R. A., WILES, D. I. Profile Shape Functions in Rietveld Refinements. **Journal of Applied of Crystallography**, 15, 430-438, 1982.

YOUNG, R. A., DESAI, P. **Archiwum Nauki Materialach**, 10, 71-90, 1989.

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993.