



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO - UFPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA - CCEN
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS - PGMTR

Von Ivison Mariano de Paulo

EFEITO DA DESORDEM ATÔMICA NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE
NANOPARTÍCULAS $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Recife

2018

Von Ivison Mariano de Paulo

EFEITO DA DESORDEM ATÔMICA NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE
NANOPARTÍCULAS $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández

Co-orientador: Prof. Dr. André Galembeck

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Elaine Cristina de Freitas CRB4-1790

P331e Paulo, Von Ivison Mariano de
Efeito da desordem atômica nas propriedades magnéticas de nanopartículas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / Von Ivison Mariano de Paulo. – 2018.
129 f. : fig., tab.

Orientador : Eduardo Padrón Hernández
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
Ciência de Materiais. Recife, 2018.
Inclui referências e apêndices

1. Materiais magnéticos. 2. Manganita. 3. Nanopartículas. 4. Desordem atômica I. Padrón Hernández, Eduardo (Orientador). II. Título.

538

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2018-39

VON IVISON MARIANO DE PAULO

**EFEITO DA DESORDEM ATÔMICA NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS
DE NANOPARTÍCULAS $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 24/04/2018

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dra. Yeda Medeiros Bastos de Almeida (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dra. Patrícia Maria Albuquerque de Farias (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dra. Ana Cláudia Vaz de Araújo (Examinadora Externa)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof^a. Dra. Janaína Versiani dos Anjos (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

A.H.M.C.

AGRADECIMENTOS

A Deus (YHWH) por sua graça e misericórdia.

A minha mãe Humbertina e aos demais familiares.

Ao Professor Eduardo Padrón, pela ajuda, compreensão e supervisão.

Aos parceiros de laboratório Ariel, Claudio, Fred, Holanda, Jurandi, Mauro, Raudel, Yuset e todos os demais. Agradeço à Tarcyla do laboratório de difração de raios-X. Ao Sérgio Santos pelo suporte nas imagens de microscopia de varredura.

Ao núcleo de magnetismo pelo suporte com algumas medidas. Professor Alexandre Ricalde com medidas de VSM. Ao Davian Martinez pelo suporte nas medidas com o VERSALAB do Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais (PGMTR).

Agradecemos à coordenação/secretaria do programa da PGMTR. Agradeço às agências que deram apoio financeiro e que possibilitaram a realização deste trabalho. À FACEPE pela concessão da bolsa, CAPES, CNPq e FINEP, que possibilitaram a manutenção dos laboratórios, reconhecimento e o apoio ao programa de Ciência de Materiais.

"There's Plenty of Room at the Bottom"

Richard Feynman

RESUMO

A manganita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ contém os íons $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, que interagem por dupla troca $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$, mecanismo responsável pelo seu magnetismo. Quando a manganita é reduzida à escala nanométrica, pode ocorrer uma quebra dessa ligação, gerando momentos $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ desordenados numa casca ao redor do nanocristal. Essa desordem atômica pode modificar as propriedades magnéticas da manganita. No presente trabalho, foram investigados os efeitos dessa desordem atômica para a manganita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0,333$), modificando-se a temperatura e o pH de síntese. Os métodos utilizados para síntese foram a co-precipitação e o processo sol-gel. A formação de uma fase única da manganita foi confirmada por difração de raios-X. Foram encontrados tamanhos de cristalitos abaixo de 100 nm. Um decréscimo do parâmetro de rede e do volume da célula foram observados com a redução do cristalito, aumentando a fração de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ randômicos. Os elementos químicos da composição $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ foram comprovados através de EDS. Foram verificadas nanopartículas entre 100 e 400 nm por microscopia eletrônica de varredura. Constatou-se menor aglomeração de partículas no sistema sintetizado a menor temperatura, aumentando-se a superfície de contato e tornando o sistema mais suscetível à desordem. Foram verificados laços de histerese típicos de um sistema ferromagnético, mas que não saturaram, associando-se à desordem atômica. Estimou-se a espessura da casca magneticamente “morta” entre 2,6 e 3,8 nm, corroborando a existência dos momentos randômicos de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Uma diminuição da magnetização e um incremento da coercividade foram verificados com a redução do cristalito. Além disso, o parâmetro de anisotropia (b) e o de desordem magnética (χ) incrementaram com a redução do cristalito, evidenciando que a casca era formada por íons $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ desacoplados. Foi calculado o diâmetro crítico (19 nm) menor que o tamanho do cristalito das amostras, indicando que o sistema não era superparamagnético, sugerindo que os efeitos observados eram associados à desordem atômica. Nas medidas M vs. T , foram verificadas evidências de desordem para a temperatura de Curie, de máxima ZFC, de irreversibilidade e o momento magnético efetivo, que diminuíram com a redução do tamanho do cristalito, indicando aumento da camada desordenada. Também, foi verificada a influência da temperatura e do pH na casca desordenada através das curvas M vs. H e M vs. T . Nessas medidas, foi observado maior efeito da desordem nas amostras sintetizados por sol-gel, associado a uma maior influência do pH no desacoplamento de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Nas medidas de impedância, o sistema foi excitado com

micro-ondas sem campo externo, observando-se que os valores da impedância e da frequência máxima aumentaram com o decréscimo do cristalito, relacionados ao aumento da anisotropia e permeabilidade magnética com o incremento da casca desordenada. Excitações com radiofrequência foram feitas com campo magnético DC aplicado, verificando-se aumento da impedância e da frequência máxima. Esse comportamento foi associado à interação do campo eletromagnético com a casca desordenada, aumentando a penetração da onda eletromagnética. As medidas de impedância relacionadas às medidas magnéticas demonstram o efeito da desordem atômica na manganita nanocristalina.

Palavras-chave: Manganita. Nanopartículas. Desordem atômica. Anisotropia de superfície. Impedância elétrica.

ABSTRACT

The $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ manganite contains the $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ions, which interact by double exchange $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$, the mechanism responsible for its magnetism. When the manganite is reduced to the nanoscale, a breakdown of this bond can occur, generating moments $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ disordered in a shell around the nanocrystal. This atomic disorder can modify the magnetic properties of manganite. In the present work, the effects of this atomic disorder on the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ manganite ($x \sim 0.333$) were investigated by modifying the synthesis temperature and pH. The methods used for synthesis were co-precipitation and the sol-gel process. The formation of a single phase of manganite was confirmed by X-ray diffraction. Crystallite sizes were found below 100 nm. A decrease in the network parameter and cell volume was observed with the crystallite reduction, increasing the fraction of random $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. The chemical elements of the composition $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ were confirmed by EDS. Nanoparticles were observed between 100 and 400 nm. Lower particle agglomeration was observed in the synthesized system at a lower temperature, increasing the contact surface and making the system more susceptible to the disorder. Hysteresis loops typical of a ferromagnetic system were verified, that did not saturate, associating with the atomic disorder. The thickness of the magnetically "dead" shell was estimated between 2.6 and 3.8 nm, corroborating the existence of random moments of $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. A reduction of the magnetization and an increase of the coercivity were verified with the reduction of the crystallite. In addition, the anisotropy (b) and magnetic disorder (χ) parameters increased with the reduction of the crystallite, evidencing that the shell was formed by $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ions decoupled. The critical diameter (19 nm) was calculated to be smaller than the crystallite size of the samples, indicating that the system was not superparamagnetic, suggesting that the observed effects were associated with atomic disorder. In the M vs. T measures, evidence of disorder was verified for Curie, ZFC maximum, irreversibility temperature and effective moment, which decreased with the reduction of crystallite size, indicating an increase in the disordered layer. Also, the influence of temperature and pH on the disordered shell was verified through the M vs. H and M vs. T curves. In these measurements, a larger effect of the disorder was observed in the samples synthesized by sol-gel, associated with a higher larger influence of the pH on the decoupling of $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. In the impedance measurements, the system was excited with microwaves without external field, observing that the values of the impedance and the maximum frequency increased with the decrease of the crystallite,

related to the increase of anisotropy and magnetic permeability with the increase of the disordered shell. Excitations with radiofrequency were made with an applied DC magnetic field, being verified an increase the impedance and the maximum frequency. This behavior was associated to the interaction of the electromagnetic field with the disordered shell, increasing the penetration of the electromagnetic wave. Impedance measurements related to magnetic measurements demonstrate the effect of atomic disorder for nanocrystalline manganita.

Keywords: Manganite. Nanoparticles. Atomic disorder. Surface anisotropy. Electrical impedance.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** - Estrutura ideal da perovskita ABO_3 com cátion A no vértice da célula unitária e cátion B no centro de um octaedro, cujos vértices representam a união entre os oxigênios [40]..... 31
- Figura 2** - Estrutura eletrônica dos íons Mn^{3+} (a) e Mn^{4+} (b). O orbital d do Mn^{3+} tem quatro elétrons distribuídos e, portanto, momento de spin $S = 2$. Quando Mn^{3+} perde um elétron passa para ser Mn^{4+} com três elétrons no orbital d com momento de spin $S = 3/2$ [47]..... 33
- Figura 3** - Estrutura da perovskita distorcida da manganita: simetria ortorrômbica (esquerda) e romboédrica (direita) [50]..... 34
- Figura 4** - Estrutura magnética proposta por Wollan e Koehler. Os círculos são íons Mn^{3+}/Mn^{4+} . Estados de spin-down são marcados com (-) e estados de spin-up com (+). Os modos acima são o tipo A (antiferromagnético), tipo B (ferromagnético) e tipo C (antiferromagnético). Adaptado de [55]..... 36
- Figura 5** - Diagrama de fases de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ para a faixa de concentração completa. As estruturas cristalinas (distorcido ortorrômbico Jahn-Teller: O', ortorrômbico O; ortorrômbico ordenado orbital: O'', romboédrico: R, tetragonal: T, monoclinico: Mc e hexagonal: H) são indicadas, bem como as estruturas magnéticas [paramagnético: PM (verde), ordenamento short-range (SR), canted (CA), estrutura antiferromagnética tipo A: AFM (amarelo), ferromagnética: FM (azul), separada por fases (OS), e estrutura tipo C AFM] e a condutividade [isolante: I, metálico: M]. Adaptada de [34]..... 36
- Figura 6** - Resistividade dependente da temperatura para $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. Setas indicam a temperatura de transição T_C para diferentes concentrações x de estrôncio. Observa-se que há um deslocamento da seta para direita com aumento da concentração, isto é, um aumento da temperatura de transição T_C . A resistividade diminui também

mostrando que o composto assume uma forma condutora [52].....	37
Figura 7 - Mecanismo da dupla troca, com as duas configurações possíveis. Cátions de manganês trocam elétron mediado pelo íon de oxigênio, de forma que os estados de oxidação do manganês permutam com essa troca [58].....	38
Figura 8 - Curva de magnetização de um material ferromagnético. Aumenta-se o campo H até magnetização (M) atingir a saturação (M_s). Diminui-se H até zero e $M = M_r$ (remanência). O campo agora é aplicado no sentido oposto até que $M = 0$ e $H = -H_C$ (campo coercitivo). O campo continua atuando até $M = -M_s$. Depois, H é revertido até zero e $M = -M_r$. Em seguida, aumenta-se o campo até $H = H_C$ e $M = 0$. Por fim, a magnetização volta a saturação M_s , formando o laço de histerese.....	39
Figura 9 - Magnetização interna dentro de um ferromagneto (a). Geração de um campo externo idêntico, a partir de uma série de polos na superfície (b). O campo interno desmagnetizante a partir dos polos da superfície (c). Adaptado de [66].....	42
Figura 10 - Dependência da magnetização com o campo magnético H , aplicado ao longo de diferentes direções cristalinhas do Fe (esquerda) e Ni (direita). As direções fáceis de magnetização são [100] para o Fe e [111] para o Ni devido à estrutura cristalina bcc e fcc, respectivamente (Extraído de [63]).....	43
Figura 11 - Estruturas na forma de tronco de pirâmide de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ crescidas em substratos de zircônia estabilizada com ítrio (YSZ) com orientação (001). Direção de fácil magnetização para a nanoestrutura foi encontrada estando no plano do substrato ou plano da base da pirâmide, na direção [110] [68].....	44
Figura 12 - Dependência da fração atômica de superfície com o diâmetro da partícula. A fração aumenta com a redução do tamanho da partícula e aumento da razão superfície/volume. Adaptado de [70, 99].....	45
Figura 13 - Anisotropia efetiva versus diâmetro da nanopartícula de magnetita.	

A linha tracejada horizontal exibe o valor K_b para a magnetita bulk. A anisotropia efetiva aumenta devido à contribuição da anisotropia de superfície [71]..... 46

Figura 14 -Material condutor submetido a uma corrente alternada (I_z), que gera um campo magnético H_x também AC (a). No condutor, o campo H_x diminui quanto mais próximo do interior do material, em função do comprimento de penetração, δ (b). Adaptado de [72]..... 47

Figura 15 -Configuração para medida de impedância (Z) utilizando um solenoide ou bobina. Uma corrente alternada I_{ac} com frequência f ao passar pela bobina cria um campo magnético também alternado H_{ac} que interage com a amostra. A amostra é introduzida no solenoide de forma que o fator de preenchimento seja máximo. Um campo magnético externo (H_{dc}) pode ser aplicado para estudar a variação da impedância em função deste e da frequência do campo alternado..... 49

Figura 16 -Esquema de penetração do campo eletromagnético através de uma nanopartícula..... 49

Figura 17 -Esquema utilizado na síntese por co-precipitação para obtenção de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. A montagem experimental é composta por um agitador magnético com chapa aquecedora. Béquer de 400 ml com a solução de nitratos $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$ e $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Suporte metálico e sistema de controle de vazão de NaOH..... 53

Figura 18 -Fluxograma de preparação do composto $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, via co-precipitação. A solução de nitratos é submetida à agitação e aquecimento a 80 °C sob um fluxo de NaOH para neutralização até obtenção de um precipitado, que em seguida é lavado até pH = 7. Depois, o material é seco e submetido a um tratamento térmico final para obtenção da fase..... 54

Figura 19 -Representação esquemática das diferentes etapas e rotas da tecnologia sol-gel. Partindo do sol ou do gel, podem-se ser obtidos materiais como fibras, partículas finas, xerogel, filmes densos,

aerogel e cerâmica densa [83].....	55
Figura 20 -Diagrama de blocos da montagem para medida de impedância com Analisador VNA Field Fox. Dois eletroímãs conectados a uma fonte de tensão DC. Um gaussímetro registra o campo magnético. A bobina é posicionada entre os eletroímãs e a amostra em pó é compactada em um cilindro de teflon, que é introduzido no interior da bobina.....	60
Figura 21 -Difratogramas das amostras LSM25–LSM210. Índices de Miller (h k l) indicados na figura, característicos da reflexão do composto. O ajuste na curva experimental (linha preta) foi feito por meio do refinamento Rietveld (linha vermelha). A linha azul é a diferença entre os dados experimentais e o ajuste.....	62
Figura 22 -Dependência do tamanho do cristalito com a temperatura de calcinação dos pós da manganita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. O tamanho do cristalito aumenta com a elevação da temperatura, devido ao efeito de coalescência com aumento da densificação das partículas.....	63
Figura 23 -Dependência do tamanho do parâmetro de rede (a) e do volume da célula com a temperatura e com o tamanho do cristalito para as nanopartículas das amostras LSM25-LSM210. Ambos os parâmetros aumentam com o aumento da temperatura e tamanho do cristalito, devido à expansão da rede cristalina.....	64
Figura 24 -Configuração da estrutura núcleo-casca para nanopartícula de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. À esquerda (a), tem-se a configuração dos momentos de Mn^{3+} e Mn^{4+} (a). Há um núcleo magnético com os momentos mais ordenados e uma casca sem alinhamento desses. À direita (b), uma partícula bulk, em que o efeito de desordem na superfície é desprezível.....	65
Figura 25 -Difratogramas das amostras LSMPH2800 (pH = 2 a 800 °C), LSM0PH21000 (pH = 2 a 1000 °C), LSMPH4800 (pH = 4 a 800 °C), LSMPH41000 (pH = 4 a 1000 °C). Índices de Miller (h k l) característicos da reflexão do composto são identificados. O ajuste da curva experimental (gráfico preto) foi feito por meio do refinamento Rietveld (curva vermelha). O gráfico azul é a diferença	

entre os dados experimentais e o ajuste.....	66
Figura 26 -Espectroscopia por dispersão em energia (EDS) das nanopartículas da manganita com identificação qualitativa dos elementos da composição analítica (La, Sr, Mn e O) e semi-quantitativa com o percentual em massa no canto superior direito.....	69
Figura 27 -Micrografias da amostra LSM25 sintetizada a 500 °C (a) e LSM210 sintetizada a 1000 °C (b), visualizados com elétrons secundários. É possível observar uma mudança no tamanho e agregação das partículas com o aumento da temperatura, de forma que as partículas de LSM210 são maiores e mais agregadas devido ao efeito de sinterização e coalescência.....	70
Figura 28 -Micrografias para amostra LSMPH2800 sintetizada em pH = 2 a 800°C (a); LSMPH21000 em pH = 2 a 1000°C (b); LSMPH4800 em pH = 4 a 800°C (c) e LSMPH41000 em pH = 4 a 1000°C (d). Visualização com elétrons secundários.....	71
Figura 29 -Histerese das amostras LSM25-LSM210 à temperatura ambiente. O ajuste com a “law of approach” foi feito no primeiro quadrante para encontrar os parâmetros M_S , b e χ para cada amostra. O insert inferior direito mostra o centro do laço de histerese ampliado, em que está destacado a coercividade (H_C).....	73
Figura 30 -Gráfico dos parâmetros da magnetização de saturação (M_S) em função do tamanho do cristalito (D_C) (a) e M_S em função do inverso de D_C (b). Ajustes feitos para M_S vs. D_C e M_S vs D_C^{-1} , conforme equação relatado por Sanchez et al [17]. A magnetização diminui com a redução do tamanho do cristalito devido ao aumento da razão superfície/volume e da fração atômica Mn^{3+}/Mn^{4+} desordenada.....	75
Figura 31 -Dependência da espessura ε e da espessura relativa ε/D_C em função do tamanho do cristalito. Os dois parâmetros aumentam com a redução do tamanho do cristalito D_C , indicando aumento dos momentos Mn^{3+}/Mn^{4+} desordenados na superfície dos nanocristais com incremento da razão superfície/volume.....	76
Figura 32 -Dependência da coercividade com a o tamanho do cristalito (D_C) (a) e com $D_C^{-3/2}$ (b). Observa-se que H_C diminui com aumento de D_C e a	

segunda curva tem um comportamento linear. O diâmetro crítico é em torno de 28-30 nm. Acima desse valor, o sistema tem multidomínios; abaixo, monodomínios [76]. Foi feito ajuste com equação teórica para encontrar o diâmetro limite paramagnética D_p [17]..... 78

Figura 33 - Dependência dos parâmetros de anisotropia (b) e de desordem magnética (χ) extraídos dos laços de histerese com a “law of approach”[76, 77]. Verifica-se um aumento da anisotropia (b) e da desordem magnética (χ) com a diminuição do tamanho do cristalito (D_c), indicando um aumento da anisotropia superficial devido à desordem dos momentos atômicos de Mn^{3+}/Mn^{4+} 80

Figura 34 - Curvas da magnetização em função da temperatura nos modos ZFC (Zero Field Cooling) e FC (Field Cooling) para as amostras LSM25, LSM28 e LSM210. As medidas foram feitas com varredura da temperatura entre 50 e 400 K. A curva ZFC foi feita resfriando-se a amostra até 50 K. Depois, foi aquecida com campo aplicado de 200 Oe, medindo-se a magnetização até 350 K. Em seguida, foi resfriada mantendo-se o campo aplicado de 200 Oe e medindo-se a magnetização até 50 K. Na curva ZFC, há um ponto de máximo que é a temperatura máxima ZFC (T_B). A magnetização FC é maior que a ZFC. O insert superior direito mostra a bifurcação na temperatura de irreversibilidade (T_{irr}), ponto em que as curvas FC e ZFC se separam. O insert inferior esquerdo mostra a curva dM/dT vs. T e a temperatura de transição (T_C), encontrada no ponto de mínimo dessa curva..... 81

Figura 35 - Curvas da susceptibilidade inversa χ^{-1} ($= H/M$) em função da temperatura, ajustada com a lei de Curie-Weiss. Com o ajuste, foi possível calcular a temperatura de Curie-Weiss (T_{CW}) e a constante de Curie (C), que estão destacados nos gráficos..... 85

Figura 36 - Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (M vs. H) para amostras LSMPH2800 e LSMPH21000. Na parte inferior direita há um insert destacando a coercividade (H_C) e

remanência (M_R). Acima, tem-se a magnetização de saturação (M_S).
Medidas foram realizadas a 300 K..... 88

Figura 37 - Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (M vs. H) para amostras LSMPH4800 e LSMPH41000. Na parte inferior direita, há um insert destacando a coercividade (H_C) e remanência (M_R). Acima, tem-se a magnetização de saturação (M_S). Medidas realizadas a 300 K..... 89

Figura 38 - Curvas da magnetização em função da temperatura nos modos ZFC (Zero Field Cooling) e FC (Field Cooling) para amostras LSMPH2800 e LSMPH21000. As medidas foram feitas com varredura da temperatura entre 50 e 400 K. A curva ZFC foi feita resfriando-se a amostra até 50 K. Depois, foi aquecida com campo aplicado de 200 Oe, medindo a magnetização até 350 K. Em seguida, foi resfriada mantendo-se o campo aplicado de 200 Oe, medindo-se a magnetização até 50 K. Na curva ZFC, há um ponto de máximo que é a temperatura máxima ZFC (T_B). A magnetização FC é maior que a ZFC. O insert superior direito mostra a bifurcação na temperatura de irreversibilidade (T_{irr}), ponto em que as curvas FC e ZFC se separam. O insert inferior esquerdo mostra a curva dM/dT vs. T e a temperatura de transição (T_C) encontrada no ponto de mínimo dessa curva. A temperatura de Curie-Weiss é (T_{CW})..... 93

Figura 39 - Curvas da magnetização em função da temperatura nos modos ZFC (Zero Field Cooling) e FC (Field Cooling) para amostras LSMPH4800 e LSMPH41000. As medidas foram feitas com varredura da temperatura entre 50 e 400 K. A curva ZFC foi feita resfriando-se a amostra até 50 K. Depois, foi aquecida com campo aplicado de 200 Oe, medindo a magnetização até 350 K. Em seguida, foi resfriada mantendo-se o campo aplicado de 200 Oe, medindo-se a magnetização até 50 K. Na curva ZFC, há um ponto de máximo que é a temperatura máxima ZFC (T_B). A magnetização FC é maior que a ZFC. O insert superior direito mostra a bifurcação na temperatura de irreversibilidade (T_{irr}), ponto em que as curvas FC e ZFC se separam. O insert inferior esquerdo mostra a curva

dM/dT vs. T e a temperatura de transição (T_C) encontrada no ponto de mínimo dessa curva. A temperatura de Curie-Weiss é (T_{CW}).....	94
Figura 40 - Curvas da susceptibilidade inversa χ^{-1} ($= H/M$) em função da temperatura, ajustada com a lei de Curie-Weiss. Com o ajuste, foi possível calcular a temperatura de Curie-Weiss (T_{CW}) e a constante de Curie (C), que estão destacadas nos gráficos.....	98
Figura 41 - Impedância (Z) medida em função da frequência do campo eletromagnético para as amostras LSM25-LSM210. No insert superior esquerdo, é mostrada a dependência da impedância máxima $Z_{máx}$ em função de D_C [144].....	101
Figura 42 - Correlação entre Z e a magnetização de saturação M_S para amostras da manganita. A magnetização diminui com o aumento dos valores de impedância máxima [144].....	102
Figura 43 - Medidas de impedância em função da frequência com variação do campo magnético DC para as amostras LSM26 e LSM27. A varredura com RF foi feita até cerca de 2,07 GHz. O campo DC foi incrementado de 0 a 1 kOe para cada varredura. Observa-se que a impedância máxima aumenta com a intensidade do campo DC. O insert superior direito mostra que a dependência de f_M com H é linear.....	103
Figura 44 - Medidas de impedância em função da frequência com variação do campo magnético DC para as amostras LSM28 e LSM210. A varredura com RF foi feita até cerca de 2,07 GHz. O campo DC foi incrementado de 0 a 1 kOe para cada varredura. Observa-se que a impedância máxima aumenta com a intensidade do campo DC. O insert superior direito mostra que a dependência de f_M com H é linear.....	104
Figura 45 - Dependência da frequência máxima f_M em função do tamanho do cristalito. A frequência diminui com aumento do tamanho do cristalito D_C para os valores mostrados de campo magnético.....	106
Figura 46 - Dependência da razão giromagnética (a) e campo efetivo (b) com tamanho do cristalito. A razão giromagnética (γ) aumenta com o	

aumento de D_C . Por outro lado, o campo efetivo (H_{eff}) diminui com o incremento de D_C 107

Figura 47 - Medidas de impedância em função da frequência com variação do campo magnético entre 0 e 1 kOe para amostras sintetizadas por sol-gel em pH = 2 e pH = 4 a 800 °C. A impedância máxima aumenta com o aumento do campo magnético H 108

Figura 48 - Medidas de impedância em função da frequência com variação do campo magnético entre 0 e 1 kOe para amostras sintetizadas por sol-gel em pH = 2 e pH = 4 a 1000 °C. A impedância máxima aumenta com o aumento do campo magnético H 109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizados na preparação das amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	51
Tabela 2 - Tratamento térmico e obtenção das amostras da manganita nanocristalina.....	54
Tabela 3 - Correlação entre pH, temperatura e parâmetros estruturais.....	67
Tabela 4 - Parâmetros extraídos da curva M vs. T e tamanho do cristalito para as amostras sintetizadas por precipitação.....	83
Tabela 5 - Parâmetros obtidos com ajuste da lei de Curie-Weiss para as amostras sintetizadas por co-precipitação.....	85
Tabela 6 - Parâmetros extraídos da curva M vs. H e tamanho do cristalito para as amostras sintetizadas por sol-gel e co-precipitação.....	91
Tabela 7 - Parâmetros extraídos da curva M vs. T para amostras sintetizadas por sol-gel e co-precipitação.....	96
Tabela 8 - Parâmetros obtidos com ajuste da lei de Curie-Weiss para amostras sintetizadas por sol-gel e co-precipitação.....	98

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

LSM	Manganita de lantânio estrôncio
ABO ₃	Fórmula genérica da perovskita
FM	Ferromagnético
PM	Paramagnético
AFM	Antiferromagnético
MAV	Magnetometria de amostra vibrante
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Espectroscopia por dispersão em energia
FC	Resfriamento com campo magnético aplicado
ZFC	Resfriamento sem campo magnético aplicado
CVD	Deposição química em fase vapor químico
PLD	Deposição por laser pulsado
DRX	Difração de raios-X
Sr	Estrôncio
Mn	Manganês
O ²⁻	Íon Oxigênio
Ca	Cálcio
Ba	Bário
La	Lantânio
Sr	Estrôncio
Fe	Ferro
Ni	Níquel
Co	Cobalto
Pr	Praseodímio
pH	Potencial hidrogeniônico
t'	Fator de tolerância de Goldschmidt
T	Temperatura
T_S	Temperatura de síntese
T_C	Temperatura de Curie
T_N	Temperatura de Néel
T_B	Temperatura máxima da curva ZFC
T_{irr}	Temperatura de irreversibilidade

H	Campo magnético
H_C	Campo coercitivo
M	Magnetização
M_S	Magnetização de saturação
M_R	Magnetização remanente
χ	Susceptibilidade magnética adicional
Oe	Oersted
b	Parâmetro de anisotropia magnetocristalina
E_t	Energia de troca (ou exchange)
E_m	Energia magnetocristalina
E_{mt}	Energia magnetostática
E_Z	Energia Zeeman
K	Constantes de anisotropia magnetocristalina
K_1, K_2	Constantes de anisotropia cúbica
K_{eff}	Constantes de anisotropia efetiva
K_S	Constantes de anisotropia de superfície
K_B	Constantes de anisotropia bulk
ε	Espessura da casca magnética desordenada
$M_{S,C}$	Magnetização da casca magnética desordenada
D_C	Tamanho médio do cristalito
D_P	Tamanho limite superparamagnético
$M_{S,B}$	Magnetização de saturação da amostra bulk
D_S	Limite para multidomínios magnéticos
Z	Impedância elétrica
R	Resistência
X	Reatância
i	Número imaginário
V_{ac}	Voltagem alternada
I_{ac}	Corrente alternada
μ	Permeabilidade magnética
δ	Comprimento de penetração
ω	Frequência angular
f	Frequência

f_M	Frequência máxima
σ	Condutividade
λ	Comprimento de onda
c	Velocidade da luz
H_{DC}	Campo magnético estático
H_{ac}	Campo magnético alternado
RF	Radiofrequência
GHz	Gigahertz
MHz	Megahertz
Ohm (Ω)	Unidade de medida de impedância
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Graus Celsius por minuto
K	Kelvin
$\%/\text{s}$	Graus por segundo
hkl	Índices de Miller
a	Parâmetro de rede
β	Largura a meia altura do pico de difração
θ	Ângulo de Bragg
nm	Nanômetro
nm^3	Nanômetro cúbico
Å	Ångström
emu/g	Unidade de magnetização
H_C^0	Valor limite da coercividade
C	Constante de Curie
T_{CW}	Temperatura de Curie-Weiss
k_B	Constante de Boltzmann
N_A	Número de Avogadro
μ_{eff}	Momento magnético efetivo
μ_B	Magnéton de Bohr
γ	Razão giromagnética
H_{eff}	Campo efetivo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
2.1	Estrutura cristalina da manganita.....	31
2.2	Estrutura eletrônica da manganita.....	32
2.3	Estrutura magnética da manganita.....	34
3	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E DE IMPEDÂNCIA.....	39
3.1	Interações magnéticas.....	39
3.1.1	Energia de troca.....	41
3.1.2	Energia magnetostática.....	42
3.1.3	Energia Zeeman.....	43
3.1.4	Energia magnetocristalina.....	43
3.2	Impedância elétrica.....	47
4	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.....	51
4.1	Síntese da manganita nanocristalina pela técnica co-precipitação	51
4.2	Síntese da manganita nanocristalina pela técnica sol-gel	54
5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	57
5.1	Difratometria de Raios-X.....	57
5.2	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia EDS.....	58
5.3	Magnetometria de amostra vibrante	59
5.4	Medidas de impedância.....	59
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
6.1	Difração de raios-X.....	61
6.1.1	Difração de raios-X das nanopartículas sintetizadas por co-precipitação.....	61
6.1.2	Difração de raios-X das nanopartículas sintetizadas por sol-gel.....	65
6.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	68
6.3	Medidas de magnetização.....	73
6.3.1	Medidas magnéticas em função do campo das amostras sintetizadas por co-precipitação.....	73
6.3.2	Medidas magnéticas em função da temperatura para as amostras sintetizadas por co-precipitação.....	80
6.3.3	Medidas de magnetização em função do campo para as amostras	

	sintetizadas por sol-gel.....	87
6.3.4	Medidas de magnetização em função da temperatura para amostras sintetizadas por sol-gel.....	92
6.4	Medidas de impedância da manganita nanocristalina.....	100
6.4.1	Impedância das amostras sintetizadas por co-precipitação.....	100
6.4.2	Impedância das amostras sintetizadas por sol-gel.....	108
7	CONCLUSÕES.....	111
8	PERSPECTIVAS.....	113
	REFERÊNCIAS.....	114
	APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES E ORIENTAÇÕES.....	128

1 INTRODUÇÃO

As manganitas foram primeiramente relatadas em 1950 por Jonker e Van Santen [1]. Esses compostos são óxidos com estrutura tipo perovskita, apresentando fórmula geral $A_{1-x}B_xMnO_3$, em que A é normalmente um cátion terra rara e B um cátion divalente [1]. Jonker e Van Santen sintetizaram um sistema *bulk* por reação de estado sólido, com A = La (Lantânio), introduzindo os metais B = Ca (Cálcio), Sr (Estrôncio) ou Ba (Bário). Eles também descobriram uma forte correlação entre condutividade e magnetismo. Verificaram um comportamento isolante ferromagnético para $x = 0$ e ferromagnético tipo metálico quando $0,2 \leq x \leq 0,5$, abaixo da temperatura de Curie [2]. Nos anos seguintes, foram relatados estudos teóricos explicando o ferromagnetismo e condutividade da manganita, como o mecanismo proposto por Zener da interação de dupla troca entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} [3, 4].

Considerando o magnetismo e a condutividade, as manganitas passaram a ter um novo interesse a partir de estudos de magneto-transporte relatados em 1989, com a observação do efeito de magnetorresistência [5]. Em 1993, *Helmholt et al.* publicaram a descoberta de valores elevados de magnetorresistência em filmes finos da manganita de lantânio e bário, denominada de magnetorresistência colossal [6]. As manganitas também apresentam propriedades de transições metal-isolante, ferromagnético-antiferromagnético e ordem-desordem de carga [4]. Esses comportamentos resultam da interação dos graus de liberdade da rede, da carga e dos spins atômicos. Entretanto, essa interação pode ser afetada com a redução de tamanho para escala nanométrica, por efeito de desordem atômica. Para uma determinada faixa de tamanho, as nanopartículas magnéticas podem apresentar propriedades tais como alta coercividade, baixa magnetização e baixa temperatura de Curie, em comparação com os seus equivalentes *bulk* [7, 8, 9]. Isso ocorre porque o valor da razão superfície/volume aumenta com a diminuição do tamanho das partículas. Além disso, a assimetria na superfície pode gerar átomos desacoplados e randômicos nos contornos de grão e superfície dos nanocristais, modificando seu comportamento magnético [10].

De fato, alguns trabalhos relataram que os átomos de superfície das nanopartículas podem apresentar uma distribuição espacial aleatória, em comparação com os átomos mais internos no nanocristal [10, 11]. Também, foi relatado que o

ordenamento de spin dos átomos de superfície é diferente do ordenamento no interior da nanopartícula. Outra informação é que as nanopartículas de óxidos magnéticos têm exibido baixa magnetização e altos campos de saturação, chegando a ser bem maiores do que os campos de anisotropia, isto é, um campo muito elevado para saturar a amostra [10, 11]. Esse comportamento foi verificado em algumas nanopartículas, tais como as de Fe, Ni, Co, γ -Fe₂O₃ e NiFe₂O₄ [12, 13, 14]. Esses sistemas exibiram deslocamento dos laços de histerese, modificando a coercividade e remanência. As nanopartículas de NiFe₂O₄ não foram saturadas, mesmo sob um campo elevado até 160 kOe, muito mais intenso do que seu campo de anisotropia, inferindo-se haver uma alta desordem responsável por esse efeito [13]. A partir de medidas de magnetização em função da temperatura em regimes de resfriamento sem campo aplicado (Zero Field Cooling - ZFC) e com campo aplicado (Field Cooling - FC), verificou-se que a magnetização no regime ZFC era bem menor que no caso FC [13]. Também foi observada a presença de uma irreversibilidade magnética entre as curvas FC e ZFC, que permaneceu mesmo para campos elevados [13]. Esse comportamento foi explicado como uma consequência da desordem magnética na superfície dos nanocristais do óxido NiFe₂O₄, levando à um desacoplamento magnético.

Dessa forma, nos óxidos magnéticos, como as manganitas, o acoplamento magnético por meio de interações de troca (exchange) pode ser afetado pela assimetria da superfície, quebra de ligações entre átomos e pelo grau de desordem atômica. Portanto, o comportamento magnético na superfície da nanopartícula pode corresponder a um sistema randômico de momentos atômicos [15, 16]. Esses momentos randômicos podem formar uma casca magneticamente “morta” ao redor de um núcleo interno da partícula, com momentos atômicos mais ordenados. Essa configuração é baseada numa estrutura tipo núcleo-casca [15, 16, 17]. Portanto, uma desordem atômica gera uma anisotropia magnética de superfície, que aumenta quanto menor o tamanho da partícula, modificando as propriedades físicas do sistema nanométrico [18-20].

As propriedades das manganitas nanométricas La_{1-x}B_xMnO₃ (B é normalmente um elemento divalente) têm recebido bastante atenção nos últimos anos, sendo investigado o transporte de spin baseado em suas propriedades semi-metálicas para spintrônica e gravação magnética, que podem ser exploradas por medidas magnéticas e de magneto-transporte [21-27]. Além disso, a funcionalização da superfície das nanopartículas tem sido utilizada para aplicações em biotecnologia, tais como a

produção de biossensores, transporte de fármacos e marcadores biológicos [28, 29]. Portanto, é de suma importância verificar o comportamento dos spins atômicos e seu ordenamento sobre o magnetismo das nanopartículas, pois a desordem atômica pode modificar o comportamento magnético e de transporte elétrico, devido ao espalhamento de spin na manganita $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$.

Nessa manganita, há dois íons do manganês contribuindo para o seu magnetismo, que são o Mn^{3+} (spin = +2) e o Mn^{4+} (spin = +3/2), por isso denominada manganita de valência mista [3, 4]. Esses íons interagem pelo mecanismo de dupla troca de Zener, por meio do acoplamento $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ [4, 30]. Uma desordem estrutural, vacâncias e tensões podem romper essa ligação e modificar esse mecanismo, levando à desordem atômica. Portanto, quando a dimensão é reduzida para escala nanométrica, a interação $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ pode ser rompida, em decorrência de defeitos e assimetria de superfície, gerando uma desordem dos íons $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ e, conseqüentemente, modificando o magnetismo do sistema.

Esses defeitos na estrutura podem ser afetados, por exemplo, por parâmetros de síntese, que desempenham um papel fundamental na microestrutura e ordenamento atômico. Assim, mudanças nos parâmetros físico-químicos como temperatura, pH, estequiometria/dopagem e atmosfera de síntese podem afetar a desordem estrutural e tensões na rede cristalina [31, 32]. Tais fatores podem influenciar na interação de dupla troca, na desordem $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ e, portanto, nas propriedades magnéticas do sistema [32, 33, 34]. Portanto, os métodos e parâmetros de síntese devem ser considerados no estudo do efeito de desordem atômica da manganita nanocristalina.

Muitos métodos têm sido utilizados para a síntese das manganitas, tais como a reação de estado sólido convencional para obter policristais, método Czochralski para síntese de monocristais, deposição por laser pulsado (PLD), deposição química em fase vapor (CVD) e sputtering para obtenção de filmes finos [4, 35]. Também, o método de co-precipitação e o processo sol-gel têm sido relatados para obtenção de filmes finos e nanopartículas [36, 37]. Esses dois últimos métodos são técnicas menos dispendiosas e mais simples na montagem, quando comparadas com outras técnicas que exigem uma aparelhagem mais sofisticada, como sputtering e CVD. O tratamento térmico utilizando co-precipitação e sol-gel pode ser realizado num curto intervalo de tempo. Portanto, essas duas técnicas mostram-se adequadas para a síntese de nanopartículas da

manganita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, a fim de investigar o efeito de desordem dos momentos de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ no sistema nanométrico.

Esse efeito pode ser estudado por meio de medidas magnéticas com curvas de histerese e curvas FC-ZFC. Além disso, pode ser utilizadas excitações com micro-ondas ou radiofrequência, sendo possível realizar medidas de impedância com ou sem um campo magnético externo DC, para estudar desordem atômica [38]. A impedância depende da frequência de excitação, do campo magnético AC e da permeabilidade magnética do material. A permeabilidade depende da anisotropia do sistema, podendo ser relacionada à contribuição de átomos de superfície devido ao aumento da razão superfície/volume e da assimetria no sistema nanométrico. A permeabilidade, portanto, pode ser modificada quanto menor o tamanho da partícula, pois a anisotropia de superfície pode aumentar devido à desordem atômica [38]. Assim, a análise de impedância (associada às medidas magnéticas) é uma ferramenta fundamental para estudar a dinâmica e o grau do efeito da desordem de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ em nanopartículas da manganita.

Sendo assim, muitas propriedades magnéticas e elétricas podem ser relacionadas à desordem e espalhamento de spin atômico no sistema magnético. Esses fenômenos têm sido utilizados em áreas como gravação magnética e sensores [4, 26]. Visto que na manganita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ há dois spins, associados aos íons $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, tornou-se motivador a investigação da desordem desses íons para manganita nanométrica, em decorrência do desacoplamento da dupla troca $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$. Portanto, levando em conta os parâmetros de síntese, modificando a temperatura e pH, o presente trabalho tem como objetivo geral estudar o efeito de desordem atômica de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ sobre as propriedades magnéticas e de impedância elétrica da manganita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0,333$) nanocristalina. Os objetivos específicos são os seguintes:

1 - Sintetizar nanopartículas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0,333$) com tamanho de cristalito abaixo de 100 nm, utilizando os métodos co-precipitação e sol-gel, modificando temperatura e o pH de síntese.

2 - Verificar os efeitos da modificação de temperatura e pH sobre os parâmetros estruturais como o parâmetro de rede, volume da célula unitária e do cristalito. Associar tal comportamento à desordem dos íons $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, devido à ruptura do mecanismo de dupla troca $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$.

3 - Estimar a espessura da casca com momentos de Mn^{3+}/Mn^{4+} randômicos. Estudar as propriedades magnéticas, associando à casca desordenada, baseada numa estrutura núcleo-casca, verificando influências da temperatura e pH de síntese.

4 - Estudar o efeito de desordem atômica através de medidas de impedância, por meio de excitações com micro-ondas/radiofrequência, associando às respostas magnéticas.

Para a exposição desta tese, o texto foi dividido em oito partes. Neste Capítulo 1, foi feita uma introdução sobre a relevância das manganitas e propriedades na escala nanométrica. Destacou-se a desordem atômica devido ao aumento da razão superfície/volume e assimetria de superfície nesta escala. No Capítulo 2, é feita uma revisão da literatura sobre estrutura cristalina, eletrônica e magnética da manganita. No Capítulo 3, abordam-se de forma geral e específica algumas propriedades magnéticas e de impedância, fundamentais para compreensão dos resultados obtidos. No Capítulo 4, é descrito a síntese de nanopartículas da manganita, utilizando a técnica de coprecipitação e sol-gel. As técnicas utilizadas para caracterizar e investigar as propriedades estruturais, magnéticas e de impedância são relatadas no Capítulo 5. No Capítulo 6, os resultados obtidos são descritos e discutidos com base no efeito da desordem atômica. No Capítulo 7, as conclusões são descritas com base na análise dos resultados, convergindo para os objetivos. Por fim, no Capítulo 8, são pontuadas algumas perspectivas para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Estrutura cristalina da manganita

Os óxidos mistos que possuem fórmula ABO_3 (A representa elementos divalentes ou trivalentes; enquanto B representa elementos de transição; O é oxigênio) têm estrutura cristalina perovskita e pertencem à classe dos materiais cerâmicos. O primeiro material descoberto com essa estrutura foi o titanato de cálcio, $CaTiO_3$, encontrado nos Montes Urais da Rússia por Gustav Rose em 1839. Mais tarde, o arranjo atômico encontrado nessa estrutura foi identificado pelo mineralogista russo L. A. Perovski (1792-1856), e nomeado em sua homenagem como perovskita [39]. Nesses sistemas, com fórmula genérica ABO_3 , a estrutura ideal é cúbica. Os cátions que apresentam raio iônico maior têm número de coordenação 12 e localizam-se no sítio A, e os cátions com raios menores têm número de coordenação 6 e localizam-se no sítio B. Uma forma de visualizar essa estrutura numa configuração cúbica é apresentada na **Figura 1** [40].

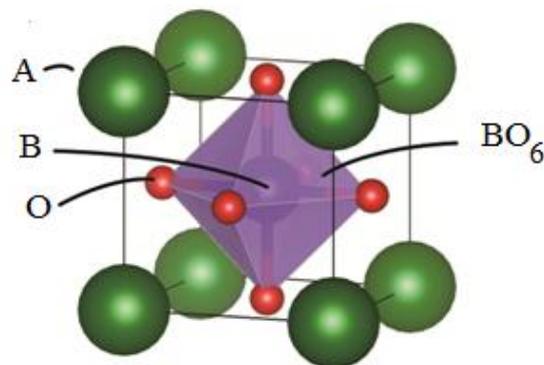


Figura 1 - Estrutura ideal da perovskita ABO_3 com cátion A no vértice da célula unitária e cátion B no centro de um octaedro, cujos vértices representam a união entre os oxigênios [40].

Nessa configuração da estrutura, tem-se o sítio A nos vértices do cubo, o sítio B no centro e oxigênio O formando um octaedro BO_6 . O sítio A inclui os cátions divalentes (cálcio, bário, estrôncio e chumbo) e os cátions trivalentes (ítrio, escândio, praseodímio, neodímio e outros metais terras raras). O sítio B inclui manganês, alumínio, gálio ou outro elemento com distribuição eletrônica $3d$ (cromo, ferro, cobalto ou níquel) [4, 41]. Um aspecto importante da estrutura perovskita é a possibilidade de

alteração na rede cristalina, que pode ser devido à dopagem nos sítios da estrutura, ou seja, pela introdução de um segundo cátion no sítio A ou B. Os cátions com raio iônico maior, como Ca e Sr, substituem preferencialmente os sítios A, já os cátions com raio iônico menor (Fe, Ni, Mn, Cr, Co) ocupam preferencialmente os sítios B [42]. Considerando os sítios da estrutura perovskita ideal da **Figura 1**, Goldschmidt definiu o chamado fator de tolerância [43]:

$$t' = \frac{(r_A + r_O)}{2^{1/2}(r_B + r_O)}. \quad 2.1$$

Na expressão 2.1, r_A e r_B são os raios dos cátions nos sítios A e B, r_O é o raio do oxigênio e t' é o fator de tolerância, que mede a estabilidade dessas estruturas. Para a perovskita cúbica ideal, $t' = 1$, mas a estabilidade dos óxidos com essa estrutura será mantida na faixa de tolerância $0,89 < t' < 1,02$, ou seja, serão consideradas perovskitas aquelas com fator de tolerância nessa faixa [41, 44]. Seguindo esse critério, os óxidos ABO_3 que possuem o manganês no sítio B têm esse tipo de estrutura e são denominados manganitas perovskitas.

Embora todas as manganitas tenham estrutura derivada da configuração cúbica da **Figura 1**, poucas delas têm precisamente esta simetria, pois os átomos são deslocados de suas posições ideais devido às distorções na rede cristalina, com o fator de tolerância $t' \neq 1$ [41, 43]. Isso ocorre, por exemplo, nos óxidos $AMnO_3$ ($A =$ Lantânio ao Disprósio), apresentando estrutura ortorrômbica [45]. Essa distorção é atribuída ao efeito Jahn-Teller, que é uma deformação da geometria da rede cristalina devido à degenerescência do orbital d do íon Mn^{3+} [45]. Outras simetrias podem ser encontradas para esses compostos, tais como tetragonal, romboédrica, hexagonal e monoclinica [46].

2.2 Estrutura eletrônica da manganita

A fórmula $AMnO_3$ ($A^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$) possui íons manganês Mn^{3+} . A **Figura 2** apresenta a configuração eletrônica para os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} para as manganitas. O orbital d de Mn^{3+} tem dois termos, t_{2g} e e_{2g} (representações do orbital d do Mn), **Figura 2a**. O nível t_{2g} contém três elétrons, enquanto o nível e_{2g} tem um elétron, que forma um estado fracamente ligado. Esse elétron e_{2g} desempenha um papel importante na condução, bem como para determinar o ordenamento magnético. O nível t_{2g} tem o spin $S = 3/2$ e o íon Mn^{3+} spin $S = 2$ [47].

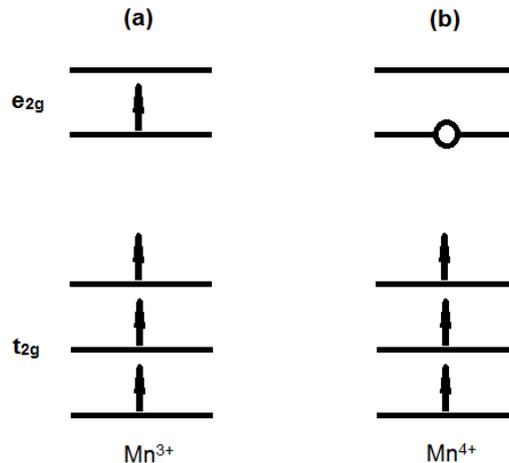


Figura 2 - Estrutura eletrônica dos íons Mn^{3+} (a) e Mn^{4+} (b). O orbital d do Mn^{3+} tem quatro elétrons distribuídos e, portanto, momento de spin $S = 2$. Quando Mn^{3+} perde um elétron passa para ser Mn^{4+} com três elétrons no orbital d com momento de spin $S = 3/2$ [47].

A dopagem no sítio A da estrutura AMnO_3 pode ser feita por substituição química de íons trivalentes A^{3+} por íons divalentes A'^{2+} . A substituição de A^{3+} por A'^{2+} leva à transição íon Mn^{3+} para Mn^{4+} (**Figura 2b**). O íon Mn^{3+} perde seu elétron e_{2g} , surgindo o íon Mn^{4+} com spin $S = 3/2$. Através desse processo é estabelecida a manganita de valência mista $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ [$(\text{A}_{1-x}^{3+} \text{A}'_x^{2+}) (\text{Mn}_{1-x}^{3+} \text{Mn}_x^{4+})\text{O}_3^{2-}$], com $0 \leq x \leq 1$. Neste caso, x é a concentração do dopante ou de espécies Mn^{4+} , e $1-x$ é a concentração de íons Mn^{3+} [48]. Geralmente, A é um cátion de terra rara (La, Pr, Nd) e A' é um cátion alcalino ou alcalino terroso (Sr, Ca e Ba). Para a substituição de íons La^{3+} por Sr^{2+} , o íon divalente Sr^{2+} entra na posição local do íon La^{3+} . Assim, tem-se a configuração da manganita de lantânio estrôncio $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM), em que x é a concentração do dopante Sr ou de espécies Mn^{4+} [48, 49].

Apesar das manganitas terem sua estrutura derivada da perovskita ideal, mostrada na **Figura 1**, muitas não apresentam precisamente a simetria cúbica. Alguns fatores criam deformações no arranjo atômico, tais como concentração do dopante e ligação entre os octaedros MnO_6 , formando-se estruturas romboédricas ou ortorrômbricas (**Figura 3**) [50]. Além disso, a atmosfera, temperatura e pH de síntese podem influenciar fortemente a estrutura durante a preparação do material, modificando suas propriedades estruturais e físicas para sistemas *bulks* e nanométricos [51].

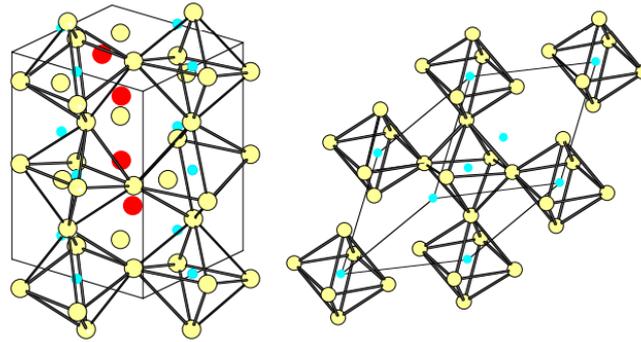


Figura 3 - Estrutura da perovskita distorcida da manganita: simetria ortorrômbica (esquerda) e romboédrica (direita) [50].

Para manganita de lantânio dopada com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$), com valores de dopagem em torno de $x = 1/3$ ($\approx 0,333$), o composto tem um comportamento ferromagnético metálico (FM), sendo um fator importante para as propriedades de impedância. A temperatura de transição de fase ferromagnético-paramagnética (T_C) para amostra *bulk* é em torno de 370 K [52]. A estrutura cristalina do composto LaMnO_3 é ortorrômbica, enquanto que a de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ pode ser romboédrica ou ortorrômbica para $x \approx 0,17-0,5$ (**Figura 3**) [50]. Além disso, as manganitas podem apresentar diferentes ordenamentos magnéticos, dependendo da concentração do dopante e interação $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, como será explicado na próxima seção.

2.3 Estrutura magnética da manganita

Os materiais magnéticos propriamente ditos possuem átomos ou íons com momentos magnéticos permanentes. Dependendo da interação entre esses momentos, que pode ser dipolar ou de troca, o material pode apresentar um determinado tipo de ordenamento magnético [53]. Dentre esses, destacamos o paramagnetismo, ferromagnetismo e antiferromagnetismo para melhor compreensão dos diagramas de fases da manganita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. No ordenamento **ferromagnético (FM)**, os momentos magnéticos vizinhos se orientam em uma configuração paralela, enquanto que no ordenamento **antiferromagnético (AFM)** se orientam antiparalelamente. Entretanto, esses ordenamentos são afetados pela temperatura, pois a desordem térmica desfavorece o ordenamento dos momentos, fazendo com que exista uma temperatura crítica. Acima dessa temperatura, o sistema será **paramagnético (PM)** e, sem um campo magnético aplicado, os momentos ficam orientados aleatoriamente.

Para materiais ferromagnéticos, a temperatura de transição é denominada de temperatura de Curie (T_C), enquanto para os antiferromagnéticos a temperatura é denominada de Néel (T_N). As manganitas são óxidos magnéticos, que podem apresentar esses tipos de ordenamentos, dependendo da interação e concentração dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+} . Jonker, a partir de resultados de magnetização, concluiu que a interação seria fracamente positiva (ferromagnética) entre dois íons Mn^{3+} , negativa (antiferromagnética) entre dois íons Mn^{4+} , e positiva entre um íon Mn^{3+} e um íon Mn^{4+} [54]. Essas medidas demonstraram a ocorrência de interação ferromagnética nesses óxidos. Uma estrutura magnética para perovskita com o íon manganês no sítio tetraédrico foi proposta por Wollan e Koehler, **Figura 4** [55]. Considerando as interações entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} , o modo B é ferromagnético, mas todos os outros são antiferromagnéticos. Por exemplo, no modo B os íons do plano superior e inferior da célula cúbica têm spin-up. Essas contribuições somadas geram uma configuração com os spins paralelos, característico do ferromagnetismo. Entretanto, no modo A os íons do plano superior têm spin-down e os do plano inferior têm spin-up, quando essas contribuições são somadas há um cancelamento dos spins antiparalelos, que é uma configuração antiferromagnética. De forma análoga, pode ser feita análise para os demais modos, chegando à conclusão de que os modos A e C consistem de planos ferromagnéticos opostamente alinhados na forma $\{001\}$ e $\{110\}$, respectivamente, que quando combinados têm a soma total nula dos spins [41, 54]. Wollan e Koehler conseguiram com essas estruturas (determinadas por difração de nêutrons) construir um diagrama magnético para o composto $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ em função do conteúdo do dopante ou de íons Mn^{4+} [4, 55].

O composto $LaMnO_3$ ($x = 0$) contém apenas íons Mn^{3+} que comporta estrutura antiferromagnética tipo A. Acima de $x = 0$ e, até próximo de $x = 0,5$, tem-se que a composição $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ apresenta estrutura ferromagnética tipo B. Como resumo do que foi verificado para a manganita $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ em função do dopante tem-se: (i) para $x > 0,5$ observa-se a existência de vários tipos de antiferromagnetismo; (ii) para $0 < x < 0,25$ e $0,4 < x < 0,5$ há coexistência de ferromagnetismo e antiferromagnetismo; e (iii) para $0,25 < x < 0,4$ é observado apenas ferromagnetismo puro [4, 41, 55]. Para as manganitas $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, utilizando o modelo magnético de Wollan e Koehler, os resultados são semelhantes aos da manganita dopada com cálcio. O trabalho de *Hemberger et al.* [57] apresentaram um diagrama de fases estruturais, magnéticas e de

transporte elétrico para a manganita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ em todo o intervalo de dopagem ($0 \leq x \leq 1$), **Figura 5**. Este trabalho demonstra que para estas manganitas há uma forte correlação entre os ordenamentos magnéticos e a condutividade.

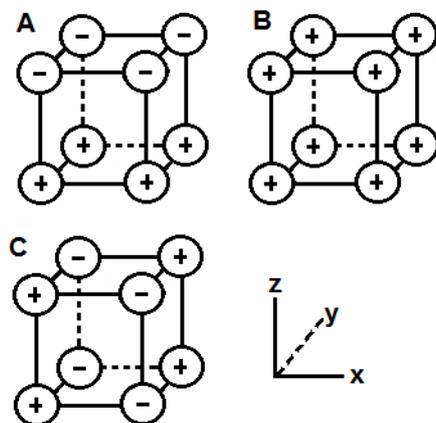


Figura 4 - Estrutura magnética proposta por Wollan e Koehler. Os círculos são íons $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Estados de spin-down são marcados com (-) e estados de spin-up com (+). Os modos acima são o tipo A (antiferromagnético), tipo B (ferromagnético) e tipo C (antiferromagnético). Adaptado de [55].

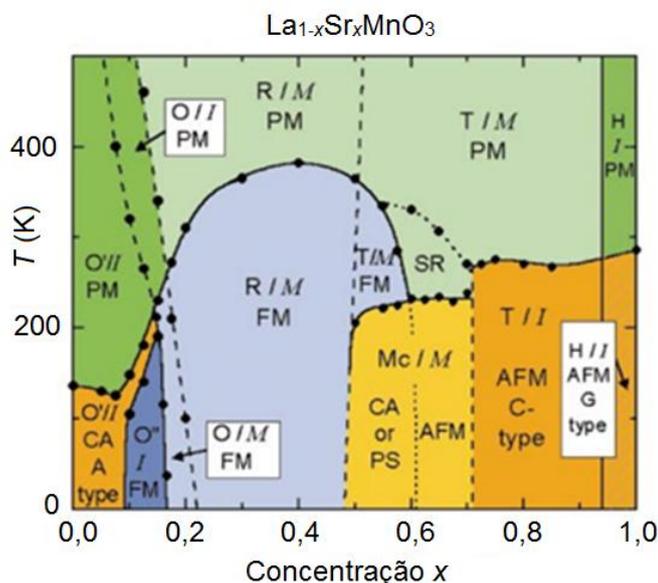


Figura 5 - Diagrama de fases de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ para a faixa de concentração completa. As estruturas cristalinas (distorcido ortorrômico Jahn-Teller: O' , ortorrômico O ; ortorrômico ordenado orbital: O'' , romboédrico: R , tetragonal: T , monoclinico: Mc e hexagonal: H) são indicadas, bem como estruturas magnéticas [paramagnético: PM (verde), ordenamento short-range (SR), canted (CA), estrutura antiferromagnética tipo A: AFM (amarelo), ferromagnética: FM (azul), separada por fases (OS), e estrutura tipo C AFM] e a condutividade [isolante: I , metálico: M]. Adaptada de [34].

Conforme **Figura 5**, o composto LaMnO_3 (não dopado) é isolante e paramagnético à temperatura ambiente. Quando se dopa LaMnO_3 com Sr, o estado isolante permanece até um valor $x \approx 0,17$ [56]. A partir desse valor, o material pode sofrer uma transição para o estado ferromagnético metálico, que persiste até $x \approx 0,5$, em que pode ocorrer uma transição para o estado antiferromagnético metálico (AFM) ou paramagnético metálico (PM), dependendo da temperatura do sistema. Portanto, as regiões descritas na **Figura 5** mostram ordenamentos ferromagnético (FM), antiferromagnético (AFM) ou paramagnético (PM), isolante ou metálico [56]. Esses ordenamentos se devem à existência de valência mista Mn^{3+} e Mn^{4+} , conforme dopagem, em que há uma interação de dupla troca, segundo modelo de Zener [56, 57]. Assim, a transição do estado isolante para o estado condutor, acompanhado pelo surgimento do estado ferromagnético, de acordo com o diagrama da **Figura 5**, ratifica uma forte correlação entre condutividade e magnetismo nas manganitas [58, 59]. Considerando ainda a característica condutora, foi relatado por Jonker medições de resistividade em amostras do tipo $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}' = \text{Ba}, \text{Ca}$ ou Sr) em função da temperatura e da composição, confirmando a correlação entre a resistividade e o estado magnético desses compostos, **Figura 6** [60].

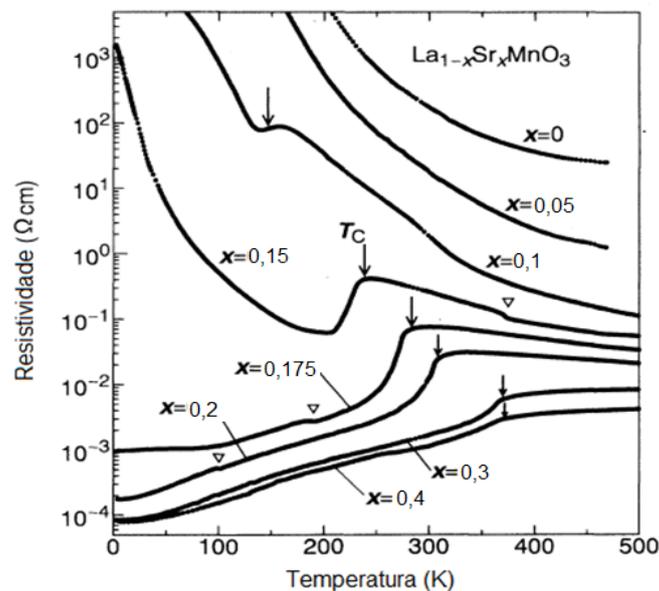


Figura 6 - Resistividade dependente da temperatura para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Setas indicam a temperatura de transição T_C para diferentes concentrações x de estrôncio. Observa-se que há um deslocamento da seta para direita com aumento da concentração, isto é, um aumento da temperatura de transição T_C . A resistividade diminui também mostrando que o composto assume uma forma condutora [52]

De acordo com o diagrama da **Figura 6**, próximo à região ferromagnética ($\approx 0,17-0,5$) a resistividade é menor do que para regiões antiferromagnéticas. A temperatura crítica, representada na **Figura 6**, foi determinada por medidas de susceptibilidade AC, em que as setas indicam a temperatura de Curie (T_C). Entretanto ocorre uma anomalia para $x = 0,1$ e $0,15$, onde a resistividade diminui imediatamente abaixo de T_C , e depois aumenta, devido à transição magnética [52]. Como mencionado anteriormente, uma abordagem para explicação da relação entre condutividade e magnetismo nas manganitas é a interação $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$ de dupla troca, proposta primeiramente por Zener [58, 59]. É resultado do acoplamento magnético entre pares de íons Mn^{3+} e Mn^{4+} mediada por um íon de oxigênio. Como comentado na seção 2.2, o elétron do nível e_{2g} de Mn^{3+} é fracamente ligado ao orbital d , sendo facilmente cedido. Assim, a interação de dupla troca ocorre através de uma transferência de um elétron e_{2g} do Mn^{3+} (virando Mn^{4+}) para o oxigênio e, a partir do oxigênio para o vizinho Mn^{4+} (virando Mn^{3+}), e o processo se reverte (**Figura 7**) [59].

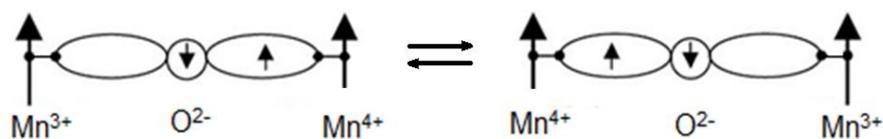


Figura 7 - Mecanismo da dupla troca, com as duas configurações possíveis. Cátions de manganês trocam elétron mediado pelo íon de oxigênio, de forma que os estados de oxidação do manganês permutam com essa troca. Adaptado de [58, 59].

Zener considerou que a interação entre os íons $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, por meio da transferência de elétrons, seria forte para garantir que o spin do portador de carga fosse paralelo ao spin local do íon Mn. Também considerou que o movimento dos portadores de carga não afetaria a orientação paralela dos momentos magnéticos, promovendo o deslocamento do spin de um íon para o outro. Além disso, considerou que a energia livre total do sistema diminuiria com os portadores participando das ligações químicas, surgindo configurações ferromagnéticas [60]. Para sistemas nanométricos da manganita, esse mecanismo de dupla troca pode ser consideravelmente afetado [23]. A redução do tamanho da partícula gera um aumento da razão superfície/volume e uma assimetria na superfície, que pode levar a quebra das ligações Mn-O-Mn. Isso pode gerar íons $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ desacoplados numa casca superficial, interferindo no mecanismo de dupla troca e, conseqüentemente, nas propriedades magnéticas e de impedância elétrica.

3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E DE IMPEDÂNCIA

Em Ciência de Materiais, busca-se compreender a correlação entre a estrutura e as propriedades do material. No caso de nanomateriais, efeitos de forma, tamanho, geometria e desordem atômica podem afetar a resposta magnética. Para sistemas nanométricos, há um efeito importante chamado de anisotropia, que tem grande influência sobre as medidas magnéticas. A anisotropia magnética pode estar associada à forma da amostra, estrutura cristalina, tensão estrutural e desordem atômica. Tais fatores estão associados às contribuições energéticas, que serão verificadas neste capítulo.

3.1 Interações magnéticas

Uma das curvas mais utilizadas para caracterização de materiais magnéticos é a curva de magnetização. Uma das formas de obtê-la é aplicando um campo magnético variável (H) sobre determinada amostra, medindo-se sua magnetização (M) em função da intensidade do campo externo ($M(H)$) [61]. Em materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, normalmente, a curva tem a forma apresentada na **Figura 8**.

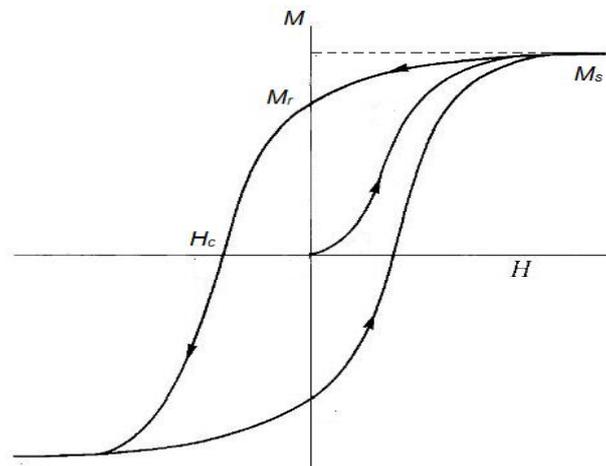


Figura 8 - Curva de magnetização de um material ferromagnético. Aumenta-se o campo H até magnetização (M) atingir a saturação (M_s). Diminui-se H até zero e $M = M_r$ (remanência). O campo agora é aplicado no sentido oposto até que $M = 0$ e $H = -H_c$ (campo coercitivo). O campo continua atuando até $M = -M_s$. Depois, H é revertido até zero e $M = -M_r$. Em seguida, aumenta-se o campo até $H = H_c$ e $M = 0$. Por fim, a magnetização volta a saturação M_s , formando o laço de histerese.

Neste gráfico, são observados alguns parâmetros relevantes para descrever as propriedades magnéticas do material. Quando todos os momentos magnéticos se encontram alinhados a favor do campo H , tem-se a magnetização de saturação (M_s). Diminuindo a intensidade do campo H , mesmo quando esse se anula, há uma magnetização remanente (M_r), devido a processos irreversíveis do movimento das paredes de domínio. Agora, revertendo o sentido do campo H , a magnetização diminui até zero, num valor de campo coercitivo (H_c). Continuando aumentando a intensidade de H , verifica-se um mínimo ($-M_s$). Por fim, fazendo o processo reverso, forma-se o laço de histerese. Algumas vezes, o formato desta curva depende de mecanismos complexos no material, modificando processos da reversão da magnetização [61]. Os parâmetros H_c , M_r e M_s podem ser obtidos graficamente. Dependendo do sistema estudado, a saturação necessita de um campo relativamente alto para ser alcançada, devido à contribuição paramagnética, diamagnética ou de desordem magnética. Nesses casos, pode-se ajustar a curva por meio da “law of approach” [61, 62]:

$$M = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) + \chi H. \quad 3.1$$

Na equação 3.1, M_s é a magnetização de saturação. O termo χH representa o aumento induzido pelo campo na magnetização espontânea dos domínios, ou magnetização forçada, com χ sendo a susceptibilidade magnética adicional, associada a momentos não acoplados magneticamente e à desordem. A constante a pode ser interpretada como sendo devida ao micro-estresse, com as mesmas unidades do campo magnético (H). O parâmetro b está associada à anisotropia magnetocristalina [62]. No caso das nanopartículas da manganita, b pode ser associado à anisotropia de superfície, pois a redução do tamanho da partícula gera um aumento da razão superfície/volume e de átomos Mn^{3+}/Mn^{4+} desordenados na superfície do nanocristal. Na equação 3.1, o termo $M_s(1-a/H-b/H^2)$ representa o alinhamento de cada um dos momentos magnéticos, que tende levar a magnetização à saturação. Depois, tem-se o intervalo em que a magnetização torna-se linear (χH), associado à desordem. Assim, com a equação 3.1 é possível ajustar as curvas M vs. H no primeiro quadrante, na parte reversível, obtendo-se os parâmetros M_s , a , b e χ . A priori, as curvas de histerese poderiam ser obtidas pela minimização da energia livre com um campo externo. O equilíbrio da magnetização é determinado pela configuração da magnetização que minimiza a energia [61]:

$$E = E_t + E_m + E_Z + E_{mt} + E_{outr} . \quad 3.2$$

Essas energias são: de troca (ou exchange) (E_t); magnetocristalina (E_m); magnetostática (forma) (E_{mt}); Zeeman (E_Z) e outras formas de energia (E_{outr}), que podem ou não contribuir de forma significativa para a energia do sistema [65]. A seguir, descrevemos de forma breve cada contribuição de energia.

3.1.1 Energia de troca

Magneticamente, os materiais podem ser divididos basicamente em dois grupos. No primeiro não há interação entre os momentos magnéticos individuais, ou seja, cada momento age “independentemente” dos outros. Materiais diamagnéticos e paramagnéticos pertencem a este grupo. Outro grupo consiste dos materiais magnéticos denominados antiferromagnéticos, ferrimagnéticos e ferromagnéticos. O ferro e o níquel metálicos, e a manganita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \approx 0,17-0,5$) são exemplos de materiais ferromagnéticos [57]. O magnetismo nesses casos ocorre porque os momentos magnéticos se acoplam uns aos outros e formam estados magneticamente ordenados. O acoplamento é por meio do mecanismo de troca ou dupla troca (manganita) [61, 63]. A noção de interação de troca foi introduzida pela primeira vez por Heisenberg em 1928, para interpretar a origem dos campos moleculares atuando em material ferromagnético. É um fenômeno que tem origem no ordenamento dos íons magnéticos, devido à atração eletrostática [63]. Os spins eletrônicos no material podem interagir, estando alinhados paralelos ou antiparalelos [64]. A energia de troca é a origem do ordenamento espontâneo e pode ser representada de acordo com a seguinte expressão:

$$E_t = -2 \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j , \quad 3.3$$

em que J_{ij} é a integral de troca e \vec{S}_i e \vec{S}_j são operadores de spin. Dependendo da estrutura cristalina, a energia estará num mínimo ou máximo. Se $J_{ij} > 0$, os spins são paralelos, o que favorece o ferromagnetismo. Entretanto, para $J_{ij} < 0$, os spins são antiparalelos, estabelecendo uma configuração de mínima energia, característica do antiferromagnetismo.

3.1.2 Energia magnetostática

A forma da amostra induz a chamada anisotropia de forma. Para um objeto alongado, tipo elipsoide, é mais fácil magnetizá-lo ao longo da direção de maior alongamento. A **Figura 9a** mostra os momentos magnéticos dentro de um material ferromagnético. Esses produzem um campo magnético que depende do momento magnético total [63]. Este campo é idêntico ao campo produzido por um conjunto de polos livres, distribuídos na superfície do material (**Figura 9b**). Os polos na superfície, não apenas produzem o campo externo, mas também um campo interno mostrado na **Figura 9c**. O campo interno é conhecido como o campo desmagnetizante (H_d). O campo H_d para um elipsoide é proporcional à magnetização, e é sensível à geometria [65, 66].

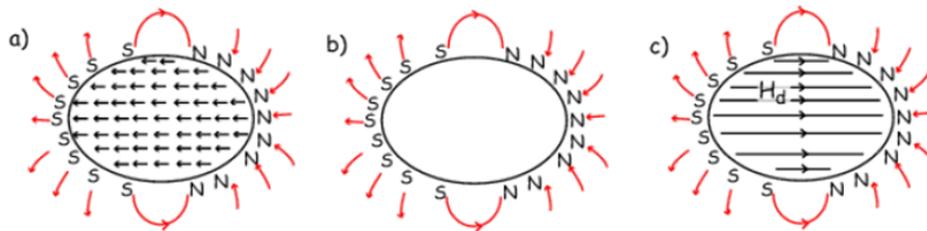


Figura 9 - Magnetização interna dentro de um ferromagneto (a). Geração de um campo externo idêntico, a partir de uma série de polos na superfície (b). O campo interno desmagnetizante a partir dos polos da superfície (c). Adaptado de [66].

Para uma simples elipsoide, com campo magnético aplicado na direção de maior alongamento, o campo desmagnetizante é dado por:

$$\vec{H}_d = -N_d \vec{M}, \quad 3.4$$

em que N_d é o fator desmagnetizante, que depende da orientação de H_d , sendo N_d um tensor. Esse tensor é de forma, dependendo da geometria da amostra e pode ser representado como uma matriz, cujos componentes dependem da simetria do material (cúbica, cilíndrica, elipsoidal). Para a magnetização não uniforme em um volume V , escreve-se a energia total magnetostática, da seguinte forma [65, 67]:

$$E_{mt} = \frac{-1}{2} \int \vec{M} \widehat{N}_d \vec{M} dV \quad 3.5$$

3.1.3 Energia Zeeman

Energia Zeeman é a energia da interação entre o vetor magnetização e o campo externo aplicado. A energia está relacionada ao momento magnético total (M) do material, quando é colocado na presença de um campo externo (H). Para uma amostra com volume V tem-se [64, 66]:

$$E_Z = - \int \vec{M} \cdot \vec{H} dV. \quad 3.6$$

O valor de E_Z tem um mínimo quando a magnetização \vec{M} está alinhada com \vec{H} . Partículas magnéticas monodomínio têm uma magnetização quase uniforme e a aplicação de um campo magnético não altera a magnetização líquida. Nesse caso, os momentos giram uniformemente para atingir a reversão da magnetização [61, 67].

3.1.4 Energia magnetocristalina

A energia magnetocristalina surge principalmente da interação do momento orbital com o campo cristalino. Portanto, a simetria cristalina pode influenciar nas interações entre os momentos e com a rede. Essa contribuição é conhecida como anisotropia magnetocristalina [66]. Com isso, há uma direção na estrutura do material em que é mais fácil magnetizar, chamada direção de fácil magnetização. **A Figura 10**, mostra as direções de fácil magnetização para Fe e Ni [63].

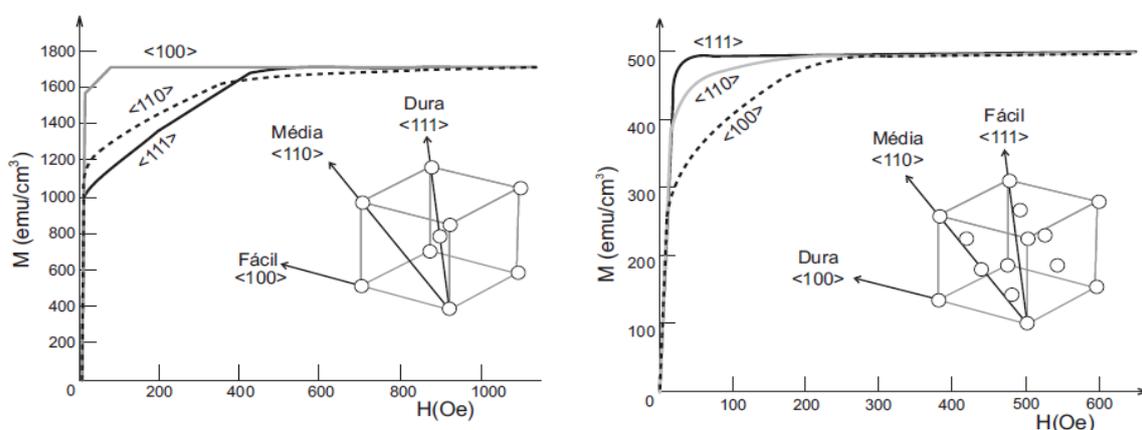


Figura 10 - Dependência da magnetização com o campo magnético aplicado (H) ao longo de diferentes direções cristalinas do Fe (esquerda) e Ni (direita). As direções fáceis de magnetização são $[100]$ para o Fe e $[111]$ para o Ni devido à estrutura cristalina bcc e fcc, respectivamente (Extraído de [63]).

Para materiais que apresentam estrutura cristalina cúbica, como é o caso do níquel e do ferro, a energia magnetocristalina é escrita como uma função dos cossenos diretores α_1 , α_2 e α_3 , definidos em relação aos eixos do cristal a , b e c , sendo $\alpha_1 = \text{sen}\theta\text{cos}\phi$, $\alpha_2 = \text{sen}\theta\text{sen}\phi$, $\alpha_3 = \text{cos}\theta$, em coordenadas esféricas. Assim, a densidade de energia magnetocristalina pode ser escrita como [63, 64]:

$$E_m^c = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots \quad 3.7$$

Os termos K_0 , K_1 , K_2 são as constantes de anisotropia em unidades de energia por volume. O termo K_0 por não acompanhar termos dependentes do ângulo, não oferece nenhuma contribuição para a anisotropia, portanto pode ser desprezado nas análises. Os termos de ordem superior (K_3 , K_4 ...) apresentam valores muito pequenos quando comparados com K_1 e K_2 . Assim, as direções de fácil magnetização são funções da combinação dos valores de K_1 e K_2 . Valores de K_1 (em 10^4 erg cm^{-3}) para alguns cristais cúbicos e compostos intermetálicos são 45 para o Fe, -5 para o Ni, -330 para o ErFe_2 e 2100 para DyFe_2 [63]. Para a manganita $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, foram relatadas nanoestruturas na forma de tronco de pirâmide, crescidas em substratos de zircônia estabilizada com ítrio (YSZ), **Figura 11** [68]. Através de medidas de ressonância magnética foi verificada a interação da anisotropia magnetocristalina.

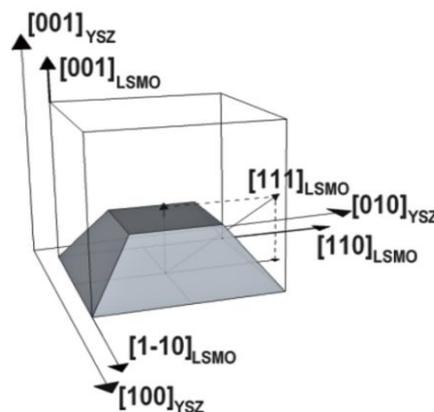


Figura 11 - Estruturas na forma de tronco de pirâmide de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ crescidas em substratos de zircônia estabilizada com ítrio (YSZ) com orientação (001). Direção de fácil magnetização para a nanoestrutura foi encontrada estando no plano do substrato ou plano da base da pirâmide, na direção [110] [68]

Nesse sistema, foi verificada uma anisotropia magnética no plano do substrato YSZ, com uma constante magnetocristalina $K_1 = -6,0 \times 10^4 \text{ erg cm}^{-3}$, com eixo fácil de

magnetização contido no plano do substrato ao longo da direção [110], **Figura 11**. Estudos de microscopia de força magnética revelaram a correlação entre o tamanho das nanoestruturas e sua forma de domínio magnético de acordo com simulações micromagnéticas [68]. Para partículas nanométricas, a quebra da simetria na superfície das partículas reduz a coordenação de átomos vizinhos mais próximos, o que gera uma anisotropia magnetocristalina local. Essa anisotropia ocorre porque com a redução do tamanho das partículas, a razão superfície/volume aumenta acompanhada de um incremento da fração de átomos na superfície, conforme **Figura 12** [69, 70]

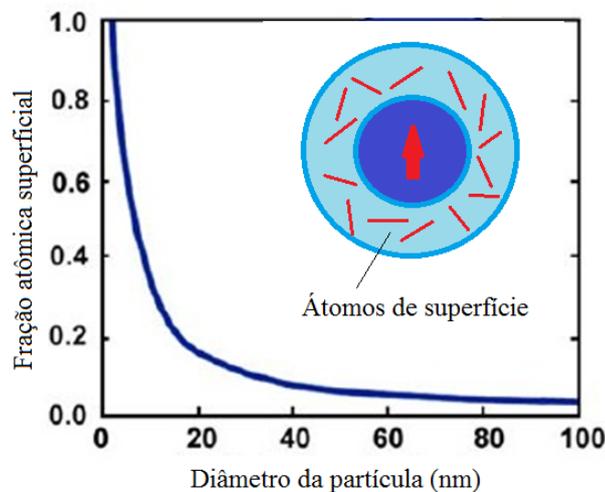


Figura 12 - Dependência da fração atômica de superfície com o diâmetro da partícula. A fração aumenta com a redução do tamanho da partícula e aumento da razão superfície/volume. Adaptado de [70, 99].

Para o caso de pequenas partículas com diâmetro d , a constante de anisotropia efetiva K_{eff} pode ser definida como [71]:

$$K_{eff} = K_b + \frac{6}{d} K_s. \quad 3.8$$

O termo K_b representa a constante de anisotropia para o material *bulk* e K_s a anisotropia de superfície. Portanto, partículas menores manifestam um efeito maior da anisotropia de superfície com tendência de aumentar com a redução da partícula, conforme relatado para nanopartículas de magnetita (Fe_2O_3), **Figura 13** [71]. Verifica-se que a contribuição para a anisotropia efetiva é dominada pela anisotropia de superfície, visto que o valor da constante de anisotropia para a magnetita *bulk* é menor que os valores da constante de anisotropia de superfície, **Figura 13**. Isso indica que,

para as nanopartículas, as propriedades magnéticas podem ter grande contribuição do efeito de superfície e de desordem atômica superficial [69, 71].

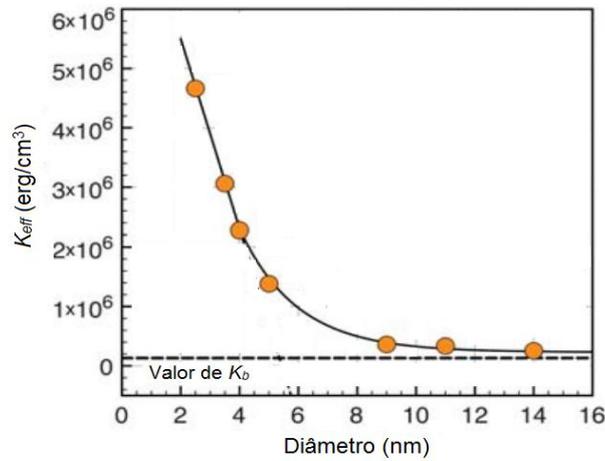


Figura 13 - Anisotropia efetiva versus diâmetro da nanopartícula de magnetita. A linha tracejada horizontal exibe o valor K_b para a magnetita bulk. A anisotropia efetiva aumenta devido à contribuição da anisotropia de superfície [71].

A parte mais interna da partícula, com os momentos magnéticos mais ordenados, torna a magnetização do núcleo diferente de zero. Porém, a camada externa (largura ε) contém a maior parte dos defeitos e assimetria na estrutura, levando a um estado de desordem atômica, diminuindo a magnetização. Assim, com os momentos randômicos na superfície, a magnetização é aproximadamente zero para a casca ($M_{S,C} \sim 0$) [11, 20]. Portanto, pode-se estimar a espessura da casca (ε) desordenada [11, 20]:

$$\varepsilon = \frac{D_C}{2} (1 - [1 - M_S/M_{S,B}]^{1/3}) \quad 3.9$$

Em que M_S é a magnetização de saturação e $M_{S,B}$ a magnetização de saturação da partícula *bulk*, isto é, quando $D_C \rightarrow \infty$. O valor de $M_{S,B}$ pode ser encontrado ajustando a curva M_S vs. D_C com a equação relatado por *Sanchez et al.* [17]:

$$M_S(D_C) = M_{S,B} (1 - \beta'/D_C), \quad 3.10$$

em que $M_S(D_C)$ é a magnetização de saturação em função do diâmetro médio do cristalito e β' é uma constante [17]. Portanto, os sistemas nanométricos magnéticos são predominantemente influenciados pela casca com momentos desordenados, devido ao aumento da razão superfície/volume e de átomos na superfície. No caso das manganitas,

a assimetria superficial pode levar a quebra da ligação Mn-O-Mn, gerando íons Mn^{3+}/Mn^{4+} desordenados na camada superficial. Essa desordem afeta a interação de dupla troca e, conseqüentemente, as propriedades magnéticas e de impedância elétrica, que será descrita na próxima seção.

3.2 Impedância elétrica

A impedância elétrica pode ser definida como sendo a razão entre voltagem e a corrente alternada num trecho de circuito, tal que $Z = V_{ac}/I_{ac}$. Está associada a uma frequência e uma fase, que pode variar devido a efeitos resistivos, capacitivos ou indutivos. Assim, pode ser descrita como um número complexo [72, 73]:

$$Z = R + iX \quad 3.11$$

A parte real (resistência- R) está associada à dependência em fase com a voltagem, enquanto a parte imaginária (reatância- X) está associada à dependência fora de fase com a voltagem. A passagem de uma corrente AC (I_z) através de um material condutor gera um campo magnético AC (H_x), dentro e fora do material, **Figura 14**. O campo H_x também pode ser gerado por uma corrente AC que não passa diretamente pelo material. Isso pode ser feito, por exemplo, com uma corrente alternada passando por um solenóide, que pode gerar um campo AC em seu interior. Nesse caso, o material condutor pode ser introduzido dentro do solenóide.

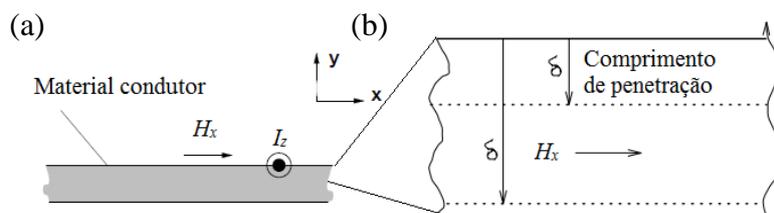


Figura 14 - Material condutor submetido a uma corrente alternada (I_z), que gera um campo magnético H_x também AC (a). No condutor, o campo H_x diminui quanto mais próximo do interior do material, em função do comprimento de penetração, δ (b). Adaptado de [72].

Matematicamente, a parte real do campo no interior do material condutor pode ser descrita pela seguinte expressão [72, 73]:

$$H_{x,int} = H_{sup} e^{\frac{1}{\delta}} \quad 3.12$$

A equação 3.12 indica que $H_{x,int}$ cai exponencialmente, quanto mais próximo do interior do condutor, à medida que δ aumenta. Assim, δ representa o comprimento de penetração, conforme ilustrado na **Figura 14**. O valor de δ é descrito pela seguinte expressão [74]:

$$\delta = \frac{c}{\sqrt{2\pi\omega\sigma\mu}} \quad 3.13$$

Esse comprimento de penetração está relacionado com a área efetiva por onde passa o campo magnético no interior do condutor ($H_{x,int}$), dependendo de sua condutividade σ , da frequência da corrente $\omega (=2\pi f)$ e de sua permeabilidade magnética μ ; c é a velocidade da luz. A variação da área efetiva é denominada de efeito pelicular, devido à mudança do comprimento de penetração com a mudança da frequência de excitação f . O efeito é responsável pela variação da impedância do condutor, em função da frequência f [72, 75]. Portanto, levando em conta uma corrente ou campo magnético AC atravessando o condutor, a forma para a impedância pode ser descrita por [73]:

$$Z \propto \frac{1}{\sigma\delta} \frac{1}{1-e^{\frac{1}{2\delta}}} = \frac{\sqrt{2\pi\omega\sigma\mu}}{\sigma} \frac{1}{1-e^{\frac{1}{2\sqrt{2\pi\omega\sigma\mu}}}} \quad 3.14$$

Portanto, Z depende de δ , isto é, da frequência de excitação f , da permeabilidade magnética μ e da condutividade σ . Assim, com o aumento da frequência, o comprimento δ diminui, conforme equação 3.13. Quando o material é ferromagnético, além da frequência de excitação, outra forma de modificar a impedância é através da aplicação de um campo magnético estático (H_{DC}). Nesse caso, a mudança na impedância é causada pela variação da permeabilidade μ , modificando o comprimento δ , conforme equação 3.13 [73, 76, 77]. Essa medida pode ser feita, por exemplo, utilizando-se um solenoide ou bobina, introduzindo o material em seu interior, possibilitando o estudo da impedância longitudinal, **Figura 15** [77]. A bobina pode ser conectada a uma fonte de corrente AC, a um gerador de radiofrequência (RF) (como um analisador de rede) para obter os valores de impedância, como será visto na seção de técnicas de caracterização. Portanto, verifica-se que o conceito de impedância tem as suas raízes na ideia da dependência com o comprimento de penetração, da permeabilidade magnética e frequência de excitação. Dependendo do estudo, a

frequência pode ser baixa, moderada ou alta [76]. Quando δ é semelhante ou maior do que as dimensões do material (tipicamente centenas de MHz a alguns GHz), uma maior alteração na impedância da amostra pode ser observada.

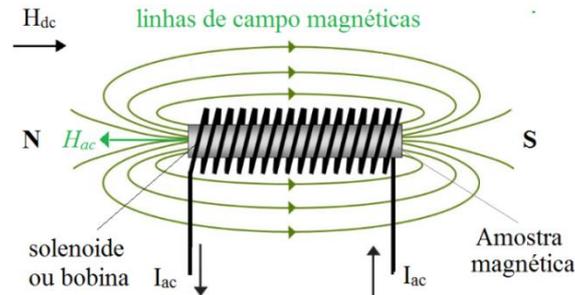


Figura 15 - Configuração para medida de impedância (Z) utilizando um solenoide ou bobina. Uma corrente alternada I_{ac} com frequência f ao passar pela bobina cria um campo magnético também alternado H_{ac} que interage com a amostra. A amostra é introduzida no solenoide de forma que o fator de preenchimento seja máximo. Um campo magnético externo (H_{dc}) pode ser aplicado para estudar a variação da impedância em função deste e da frequência do campo alternado.

Conforme equação 3.14, a impedância é proporcional à raiz quadrada da permeabilidade μ [77]. Além disso, a permeabilidade depende da anisotropia do sistema, de forma que o tamanho das partículas se torna relevante no estudo da impedância [77, 78]. Logo, para as manganitas nanométricas, a anisotropia magnética é significativa, devido ao aumento da razão superfície/volume e desordem Mn^{3+}/Mn^{4+} . Consequentemente, a permeabilidade pode ser modificada quanto menor a partícula [78]. Isso pode causar um aumento de δ , podendo ser maior que o tamanho das nanopartículas, sendo total a penetração do campo eletromagnético, **Figura 16** [79].

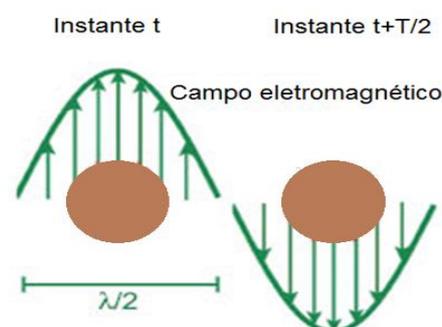


Figura 16 - Esquema de penetração do campo eletromagnético através de uma nanopartícula

A medida de impedância longitudinal pode ser feita com o campo DC aplicado paralelamente ao campo AC (H_{dc}/H_{ac}), **Figura 15**. Nesse caso, a variação da impedância pode ser entendida como uma consequência da mudança da permeabilidade, devido à aplicação de H_{DC} [76, 77]. Portanto, para o sistema com desordem atômica (Mn^{3+}/Mn^{4+}), excitado com campo AC e submetido ao campo DC, o comprimento δ pode variar com aumentando de μ . Isso ocorre para estabelecer uma configuração de equilíbrio, devido ao recobrimento total do campo eletromagnético através das nanopartículas [79]. Consequentemente, a diminuição de δ pode levar ao aumento da impedância, conforme equações 3.13 e 3.14.

Logo, o estudo da impedância da manganita nanocristalina se torna importante do ponto de vista de pesquisa básica, para compreensão de fenômenos com excitação por microonda/radiofrequência e interação com campo magnético estático. Além disso, é fundamental em ciência de materiais para aplicações tecnológicas, tais como biotecnologia, gravação magnética e sensores. Portanto, a síntese da manganita com parâmetros adequados se faz necessário, pois podem influenciar nas propriedades magnéticas do sistema com desordem atômica. Assim, veremos no próximo capítulo a síntese da manganita nanocristalina.

4 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Nesta seção, será descrita a síntese das nanopartículas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ pelos métodos de co-precipitação e sol-gel. São duas técnicas relativamente simples quanto aparelhagem/montagem, em comparação com técnicas mais sofisticadas tais como micro-litografia, deposição por vapor químico, laser pulsado e mecanossíntese. Com esses dois métodos é possível produzir materiais nanométricos de boa qualidade como nanopartículas e filmes finos. Assim, utilizamos a co-precipitação e o processo sol-gel para sintetizar a manganita nanocristalina.

4.1 Síntese da manganita nanocristalina pela técnica co-precipitação

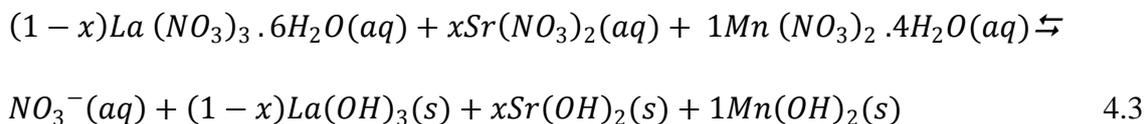
Um dos métodos usados para obter as amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 1/3 \sim 0,333$) foi a co-precipitação química, descrita na literatura para obtenção de compostos nanométricos [80]. O método consiste na preparação de uma suspensão coloidal dos hidróxidos dos metais precursores do óxido desejado, partindo-se inicialmente de sais hidrolisáveis [80, 81]. A suspensão coloidal pôde ser obtida pela co-precipitação dos metais precursores da manganita de lantânio estrôncio, partindo de uma solução de nitratos com composição química de acordo com a razão molar 0,667:0,333:1,000 (La: Sr: Mn). Para realizar a co-precipitecao, foram utilizados os reagentes da **Tabela 1**.

Tabela 1 - Reagentes utilizados na preparação das amostras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.				
Reagentes	Fórmula	MM(g/mol)	Pureza (%)	Fabricante
Nitrato de lantânio hexa-hidratado	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	433,01	99,999	Acros Organics
Nitrato de estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211,63	99,000	Aldrich
Nitrato de manganês II tetrahidratado	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	251,01	97,000	Vetec
Hidróxido de Sódio	NaOH	40,00	97,000	Quimex
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	192,00	99,500	Aldrich

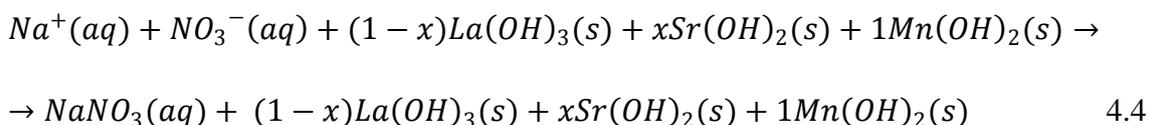
O primeiro conjunto de amostras foi feito para manganita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, com $x \sim 0,333$, que tem um comportamento ferromagnético metálico a temperatura ambiente,

de acordo com seu diagrama de fases [34]. Na obtenção de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, via co-precipitação, são apresentadas as etapas e reações químicas a seguir, em que substituímos x por 0,333.

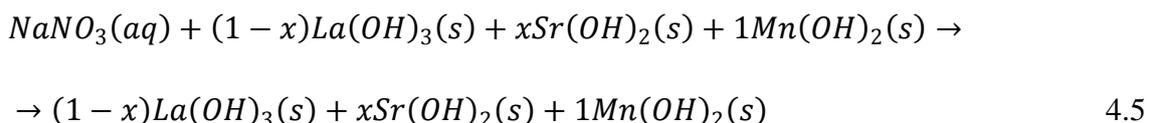
1) Hidrólise dos nitratos:



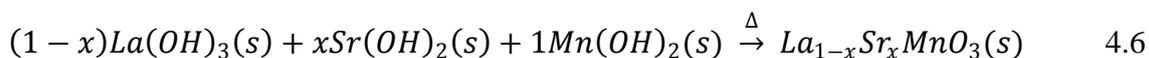
2) Neutralização com hidróxido de sódio e obtenção do precipitado de óxidos



3) Lavagem para remoção de nitrato e diminuição do pH



4) Secagem e calcinação para formação da manganita



Primeiramente, foi preparada uma solução com água destilada dos nitratos $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$ e $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ com relação molar 0,667:0,333:1,000 (La: Sr: Mn), totalizando 150 mL de solução, utilizando um béquer de 400 mL. Mediu-se o pH inicial dessa solução, registrando valor 6. Para etapa de neutralização foi preparada uma solução de NaOH 0,5 mol/L, utilizado como agente precipitante.

Para o procedimento de co-precipitação, foi feita uma montagem experimental, conforme **Figura 17**. Inicialmente, a solução de nitratos foi submetida à agitação magnética e aquecimento a 80 °C, sendo adicionado solução NaOH, controlando a vazão a 0,01 mL/s, afim de que a distribuição de cristalitos fosse a mais uniforme possível. Foi adicionado solução de NaOH até o pH da solução atingir um valor próximo de 14. Continuou-se sob agitação e aquecimento a 80 °C por 60 min, para

garantir a neutralização total dos nitratos dos metais precursores. Depois, deixou-se decantar o precipitado, removendo-se o sobrenadante com uma pipeta graduada. Seguiu-se com o processo de lavagem com água destilada para remoção de excesso de Na^+ e NO_3^- dissociados, diminuindo o valor do pH até 7. Após a lavagem do precipitado, o béquer contendo o precipitado foi colocado num forno da EDG3000 a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $150\text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo por 36 horas para secagem. Em seguida, o material foi homogeneizado em um almofariz de ágata. Após homogeneização, a amostra com dopagem $x = 1/3 \sim 0,333$ foi separada em seis quantidades iguais, submetidas a tratamentos térmicos, conforme a **Tabela 2**

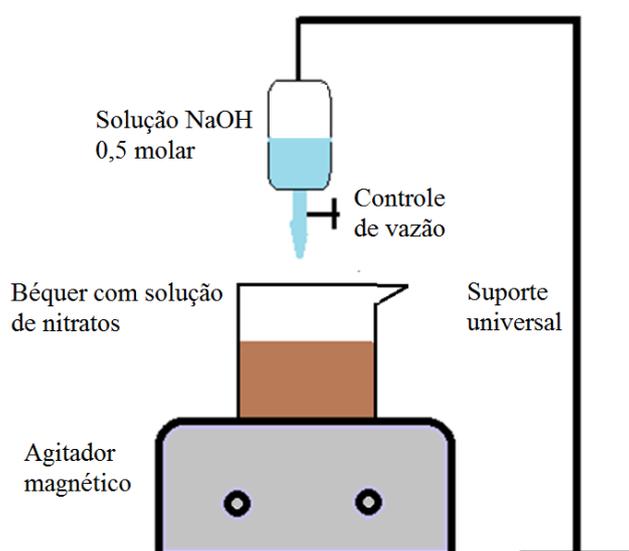


Figura 17 - Esquema utilizado na síntese por co-precipitação para obtenção de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. A montagem experimental é composta por um agitador magnético com chapa aquecedora. Béquer de 400 ml com a solução de nitratos $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Suporte metálico e sistema de controle de vazão de NaOH.

Cada amostra separada foi submetida uma rampa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$, mantida durante 1,0 hora. Esse tratamento se realizou para queimar os compostos orgânicos e liberação de água presente nas amostras. As amostras separadas foram submetidas a uma temperatura de síntese entre $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $1000\text{ }^\circ\text{C}$, conforme **Tabela 2**. A rampa de aquecimento e resfriamento utilizada foi de $1,0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, com tempo do patamar de 4 horas para todas as amostras. Tendo em vista que o tamanho do cristalito é função do tempo e da temperatura de tratamento térmico, optou-se por um tempo fixo e variação da temperatura para obter amostras com diferentes tamanhos de cristalitos. Nesse último tratamento térmico, há a

decomposição dos hidróxidos (OH's) para formação da manganita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. A **Figura 18** mostra o fluxograma com um resumo dos procedimentos realizados para obtenção da manganita nanocristalina por co-precipitação.

Tabela 2 – Tratamento térmico e obtenção das amostras da manganita nanocristalina.		
Composição	Amostra inicial foi dividida em 6 quantidades, submetidas a diferentes tratamentos térmicos	Denominação das amostras
$\text{La}_{0,667}\text{Sr}_{0,333}\text{MnO}_3$	500°C por 4h	LSM25
	600°C por 4h	LSM26
	700°C por 4h	LSM27
	800°C por 4h	LSM28
	900°C por 4h	LSM29
	1000°C por 4h	LSM210

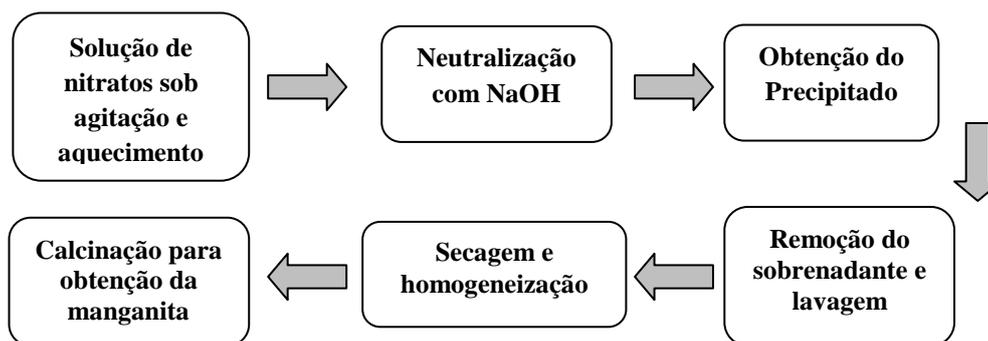


Figura 18 - Fluxograma de preparação do composto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, via co-precipitação. A solução de nitratos é submetida à agitação e aquecimento a 80 °C sob um fluxo de NaOH para neutralização até obtenção de um precipitado, que em seguida é lavado até pH = 7. Depois, o material é seco e submetido a um tratamento térmico final para obtenção da fase.

4.2 Síntese da manganita nanocristalina pela técnica sol-gel

No processo sol-gel, monômeros são transformados em uma solução coloidal (sol), atuando como fluido precursor para formação de uma rede integrada (gel) de partículas discretas ou de polímeros. Os fluidos precursores mais utilizados são os alcóxidos metálicos [82]. O processo sol-gel é uma técnica que pode ser utilizada na produção de materiais cerâmicos com qualidade equivalente a técnicas convencionais, que utilizam temperaturas elevadas, como a reação de estado sólido. A técnica sol-gel

pode ser utilizada na síntese de vários tipos de materiais como pós, fibras, filmes finos e membranas porosas [82]. A **Figura 19** mostra um esquema do processo sol-gel, para obtenção de vários tipos de materiais.

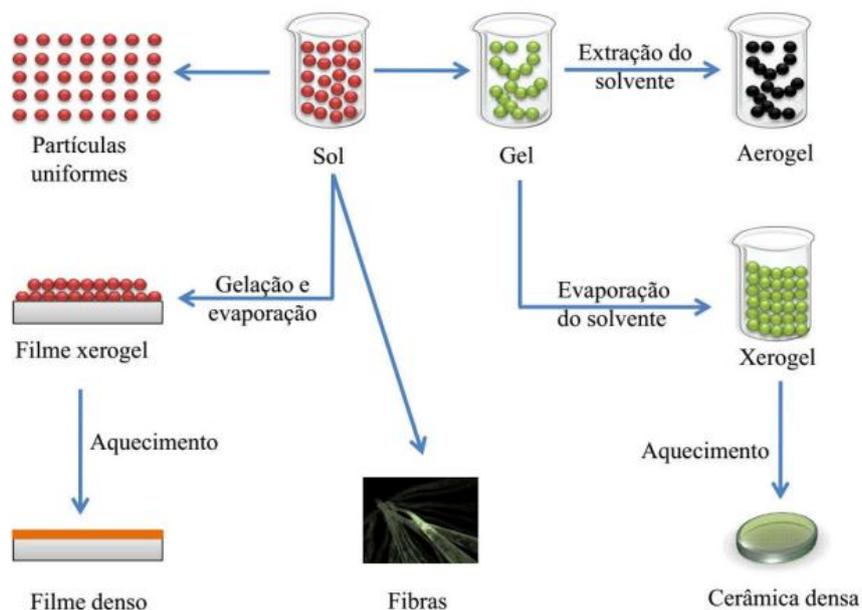


Figura 19 - Representação esquemática das diferentes etapas e rotas da tecnologia sol-gel. Partindo do sol ou do gel, podem-se ser obtidos materiais como fibras, partículas finas, xerogel, filmes densos, aerogel e cerâmica densa [83].

Neste processo químico, o sol (solução) evolui gradativamente para a formação de um gel bifásico com uma fase líquida e uma fase sólida, formando um sistema de partículas ou rede de polímeros. Quando a densidade de partículas é muito baixa, uma quantidade de solvente deve ser removida para que as propriedades do gel desejado sejam obtidas [84]. A remoção do solvente é realizada por meio de um processo de secagem, ocorrendo um encolhimento e aumento da densificação do gel. A microestrutura do composto resultante será influenciada pelas modificações sofridas pelo gel durante essa etapa de secagem [82]. Depois da secagem, dependendo do material que se queira obter, um tratamento térmico pode ser feito para estabelecer a policondensação e melhorar as propriedades e a estabilidade estrutural do material com a sinterização final, densificação e crescimento das partículas. Nessa etapa, uma das vantagens é que a densificação pode ser alcançada a uma temperatura bem menor que as das técnicas mais tradicionais. Na passagem do sol para o gel, duas reações importantes ocorrem: a condensação e policondensação. Normalmente, utiliza-se um metal alcóxido

hidrolisável, $M(OR)$ (M é um metal, OR é um grupo alcóxido). Ao se dissolver na água, esse sofre hidrólise (equação 4.1) e reações de adição (equação 4.2) formando estruturas mais complexas (condensação), para formação de polímeros. O metal alcóxido se liga a outro através de ponte de oxigênio, liberando um hidrogênio. No sol, procura se ligar a uma hidroxila e formar a água, que volta a reagir com outro metal alcóxido [83, 82].



Essas reações de hidrólise e policondensação ocorrem simultaneamente, mas a cinética das reações dependem de fatores como pH e temperatura, concentração dos reagentes, eletronegatividade dos metais envolvidos, solvente, agente de gelificação, entre outros fatores [85]. Para obtenção do composto $La_{0,667}Sr_{0,333}MnO_3$, quantidades em proporções molares dos nitratos de La, Sr e Mn (0,667:0,333:1,000) foram utilizadas. Inicialmente, os nitratos ($La(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$) e o agente gelificante $C_6H_8O_7$ foram dissolvidos em 25 mL de água destilada. Depois de 1 hora sob agitação da mistura, o valor do pH foi controlado, numa primeira solução para 2 e, em uma segunda solução para 4, pela adição de hidróxido de amônio (NH_4OH). A solução misturada foi aquecida a $95\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação contínua durante cerca de 2 horas, para obter o gel. Após sua obtenção, o material foi mantido em repouso durante 24 horas em temperatura ambiente a $24\text{ }^\circ\text{C}$. Um tratamento térmico a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 36 horas foi realizado para a secagem do gel, com uma rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

O gel seco foi separado em diferentes quantidades. Cada amostra foi submetida a um aquecimento a $350\text{ }^\circ\text{C}$ com uma rampa de $1,0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, mantido durante 1 h. Esse tratamento foi feito com o objetivo de queimar os compostos orgânicos presentes nas amostras. Cada amostra obtida em $\text{pH} = 2$ e $\text{pH} = 4$ foi dividida em duas outras amostras e calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ e $1000\text{ }^\circ\text{C}$. A rampa de aquecimento e resfriamento utilizada para todas as amostras foi de $1,0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e, o tempo de patamar foi de 4 horas. As amostras obtidas a $\text{pH} = 2$ foram denominadas LSM2800 (tratada a $800\text{ }^\circ\text{C}$), LSM21000 (tratada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$). As amostras em $\text{pH} = 4$ foram LSM4800 (tratada a $800\text{ }^\circ\text{C}$) e LSM41000 (tratada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$). Para o estudo das amostras da manganita nanocristalina, sintetizada por co-precipitação e por sol-gel, foram utilizadas algumas técnicas de caracterização, detalhadas no próximo capítulo.

5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo, são apresentadas as técnicas utilizadas para caracterização estrutural, morfológica, química, magnética e elétrica para a manganita nanométrica sintetizada. As amostras foram analisadas por meio difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão em energia (EDS). As propriedades magnéticas foram investigadas por magnetometria de amostra vibrante (VSM). Medidas de impedância elétrica foram realizadas utilizando um analisador de rede (VNA) por excitação com micro-onda e radiofrequência.

5.1 Difratometria de raios-X

A primeira ferramenta de caracterização utilizada neste trabalho foi à técnica de difração de raios-X (DRX), com o método de pó. Os raios-X têm comprimentos de onda da ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos nos sólidos. O espalhamento do feixe no material segue a Lei de Bragg, o que permite extrair informações estruturais tais como cristalinidade, fases estruturais, tamanho do cristalito, parâmetros de rede, etc. [86]. As medidas foram feitas à temperatura ambiente, utilizando um difratômetro SIEMENS modelo D5000 capaz de gerar radiação $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. O mesmo se encontra instalado no Departamento de Física da UFPE.

A obtenção do difratograma experimental foi feita numa faixa de 10 a 90° com uma velocidade de coleta dos dados de $0,02^\circ/\text{s}$. Para análise dos dados experimentais foi utilizado o método de refinamento Rietveld [87, 88]. Essa análise consiste em ajustar uma curva teórica ao difratograma observado, baseado no método dos mínimos quadrados. Esse procedimento permite obter dados do composto, tais como fases, célula unitária, estrutura cristalina, parâmetros de rede e volume de célula. A indexação dos picos de difração foi feita com uma base de dados, através de comparações com as fichas PDF (Powder Diffraction Files) do Banco de bases de Estrutura Cristalina Inorgânica (Inorganic Crystal Structure Database-ICSD). Para calcular o tamanho médio do cristalito (D_C) foi utilizado o método de Williamson-Hall, por meio da seguinte equação [89]:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D_C} + \frac{4\epsilon' \sin \theta}{\lambda}. \quad 5.1$$

Em que β é a largura a meia altura do pico de difração, D_C é o tamanho médio do cristalito, ϵ' é a microdeformação, λ é o comprimento de onda dos raios-X e θ é o ângulo de Bragg de reflexão.

5.2 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia EDS

O Microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento que fornece uma visualização microestrutural e morfológica de partículas e superfícies dos materiais, da ordem de micrômetros e até nanômetros [90]. É possível estimar o tamanho das partículas, sua distribuição e rugosidade. As imagens de MEV são formadas a partir da emissão de um feixe de elétrons sobre o espécime num ambiente a vácuo. Esse feixe de elétrons, ao incidir na superfície da amostra pode gerar vários sinais, tais como elétrons secundários ou retroespalhados, raios-X e fótons. Os elétrons secundários ou retroespalhados são coletados por um detector que converte este sinal em imagem. A detecção dos raios-X emitidos pela amostra pode ser realizada pela medida de sua energia proveniente dos elementos presentes na mesma [90].

Na espectroscopia por dispersão em energia (energy-dispersive spectroscopy-EDS), baseada na lei de Moseley, os raios-X são distribuídos no espectro de acordo com sua energia, e mais comumente do baixo número atômico (baixa energia) para o mais elevado (alta energia) [88, 90]. Essa técnica permite obter informações químicas qualitativas e semi-quantitativas dos elementos químicos que compõem o material. Isso pode ser feito com o detector EDS acoplado ao MEV. Neste trabalho, as medidas de MEV foram utilizadas para caracterização morfológica, qualitativa e semi-quantitativa das nanopartículas da manganita. Os elétrons do feixe emergem de um filamento FEG capaz de acelerar os elétrons com energia até 30 keV. As amostras preparadas para análise foram postas em uma fita de carbono dupla face sob um suporte, em seguida metalizadas com ouro para melhorar a condutividade eletrônica e eliminar o aumento de carga. As análises foram feitas em um MEV da Tescan (FEG SEM- MIRA 3), instalado no DF-UFPE, com detector EDS acoplado.

5.3 Magnetometria de amostra vibrante

Para extrair informações de magnetização, foram realizadas medidas magnéticas utilizando magnetometria de amostra vibrante (sigla MAV ou VSM em inglês) [61]. Um dos magnetômetros utilizados foi o VSM MicroSense, pertencente ao grupo de magnetismo do departamento de física da UFPE. Esse equipamento tem a capacidade de produzir campos magnéticos até 2,0 Teslas (20 kOe) e sensibilidade de 10^{-6} emu. Contém um sistema de controle de temperatura com nitrogênio (N_2), que permite medidas em intervalo de temperatura de 77 a 1000 K. Podem ser realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético (M vs. H) e da temperatura.

Outro VSM utilizado foi o magnetômetro VersaLab da Quantum Design do Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da UFPE (PGMTR) [91]. Esse equipamento tem capacidade de produzir campos magnéticos até 3,0 T (Teslas) e sensibilidade de detecção de 10^{-6} emu. Contém um sistema de controle de temperatura com Hélio (He^4), que permite medidas sobre um intervalo de temperatura entre 50 e 400 K em modos DC. Podem ser feitas medidas de magnetização em função do campo magnético (M vs. H), e em função da temperatura (M vs. T), em dois modos, conhecidos como Zero Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC). A medida ZFC/FC é sensível à distribuição de tamanhos do material, interações magnéticas e mudança de fase, que são fatores importantes que podem ser observados. Na parte inicial da medida, a amostra se encontra desmagnetizada. Na medida ZFC, a amostra é levada à baixa temperatura programada a campo zero, sendo aplicado um campo magnético constante e iniciando o aquecimento da amostra. A magnetização é medida com o aumento da temperatura, até o valor pré-determinado, gerando a curva ZFC. Imediatamente, é medida a magnetização com o decréscimo da temperatura sob o mesmo campo, resultando na curva de magnetização FC.

5.4 Medidas de impedância

Para análise de impedância, foi utilizado um analisador de rede vetorial (VNA) da Keysight (Field Fox, N9915A) com frequência de excitação até 9 GHz [92]. Esse equipamento, no modo de análise de rede, permite medir propriedades de impedância em função da frequência de varredura da onda eletromagnética na faixa de megahertz e

gigahertz. O mesmo consiste em um receptor de campo eletromagnético (RF), que processa e mede amplitude e fase. Basicamente, o analisador gera uma corrente com sinal senoidal a uma dada potência, na faixa de micro-ondas e radiofrequência (RF). A onda eletromagnética sai de uma porta RF out (saída do sinal de RF), é enviado por um cabo à entrada de um conjunto chamado dispositivo sob teste (em inglês device under test -DUT). Depois de interagir com o DUT, os sinais entram nas portas de entradas de sinal para as medições de rede ou medição do espectro. O processador mede o valor dos parâmetros S em função da frequência. Podem ser medidos parâmetros como magnitude da onda, impedância Z , fase (φ), resistência (R), reatância (X), dentre outros [93].

O equipamento utilizado é capaz de fazer uma varredura de 100 kHz até 9 GHz. O DUT utilizado para analisar as amostras foi uma bobina de fio de cobre, na qual se inseriu um porta-amostra cilíndrico com as amostras em pó compactadas (**Figura 20**). Na seção 3.2, encontra-se descrita uma base teórica sobre a impedância e medida de impedância longitudinal, utilizando uma bobina ou solenoide. Para aplicar um campo magnético, utilizaram-se dois eletroímãs 12 V (fabricação laboratorial) alimentado por uma fonte de tensão DC 0-30 V, 0-5 A (MINIPA MPS 3005). A intensidade do campo foi controlada pela intensidade de corrente fornecida aos eletroímãs. O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Magnetismo da UFPE.

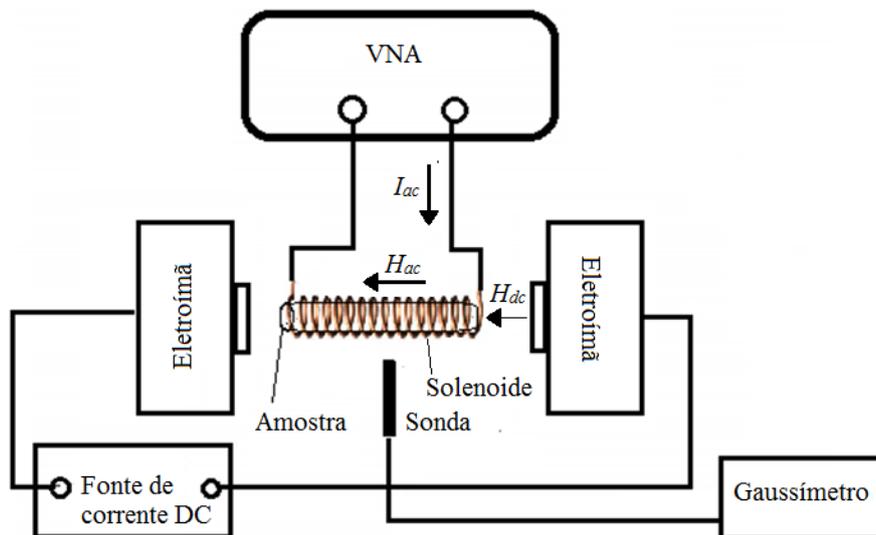


Figura 20 - Diagrama de blocos da montagem para medição de impedância com Analisador VNA Field Fox. Dois eletroímãs conectados a uma fonte de tensão DC. Um gaussímetro registra o campo magnético. A bobina é posicionada entre os eletroímãs e a amostra em pó é compactada em um cilindro de teflon, que é introduzido no interior da bobina.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Difração de raios-X

Nesta seção, são apresentados os resultados da caracterização estrutural por difração de raios-X, obtidos para as amostras da manganita $\text{La}_{0,667}\text{Sr}_{0,333}\text{MnO}_3$, sintetizadas por co-precipitação química e sol-gel. Serão apresentados e analisados os difratogramas, bem como o refinamento Rietveld para verificar a formação da fase, cálculo do parâmetro de rede, volume de célula e tamanho do cristalito. Esses parâmetros estruturais podem ser afetados pela modificação da temperatura e do pH, influenciando o ordenamento dos momentos magnéticos de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ e, conseqüentemente, nas propriedades magnéticas e de impedância da manganita nanocristalina.

6.1.1 Difração de raios-X das nanopartículas sintetizadas por co-precipitação

As amostras sintetizadas por co-precipitação receberam a denominação LSM25 (tratada a 500 °C), LSM26 (600 °C), LSM27 (700 °C), LSM28 (800 °C), LSM29 (900 °C) e LSM210 (1000 °C). Conforme difratogramas das **Figura 21a** e **Figura 21b**, as amostras apresentam fase única. As reflexões dos planos cristalinos estão indicadas com os índices de Miller (012), (104), (202),..., (404). O padrão que melhor ajustou-se ao resultado experimental foi o da carta ICSD 153631, com simetria romboédrica e grupo espacial R3-c, pertencente à classe das perovskitas. Esses resultados são semelhantes aos encontrados na literatura para a manganita com os respectivos índices de Miller identificados [94]. Ainda, na **Figura 21a** e **Figura 21b**, são apresentados os ajustes sobre a curva experimental com o refinamento Rietveld [88].

Os ajustes realizados com o método Rietveld estão identificados na **Figura 21** com a curva de linha vermelha sobre o difratograma. A linha azul corresponde à diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes. Também foi calculado o tamanho médio do cristalito (D_C), através da equação 5.1 (Williamson-Hall), obtendo-se valores entre 29 e 97 nm. Esses valores para amostras sintetizadas por co-precipitação estão abaixo de 100 nm. Assim, tem-se um sistema nanométrico da

manganita com fase única, podendo-se verificar o efeito da desordem atômica sobre as propriedades magnéticas e de impedância elétrica para o sistema de nanopartículas.

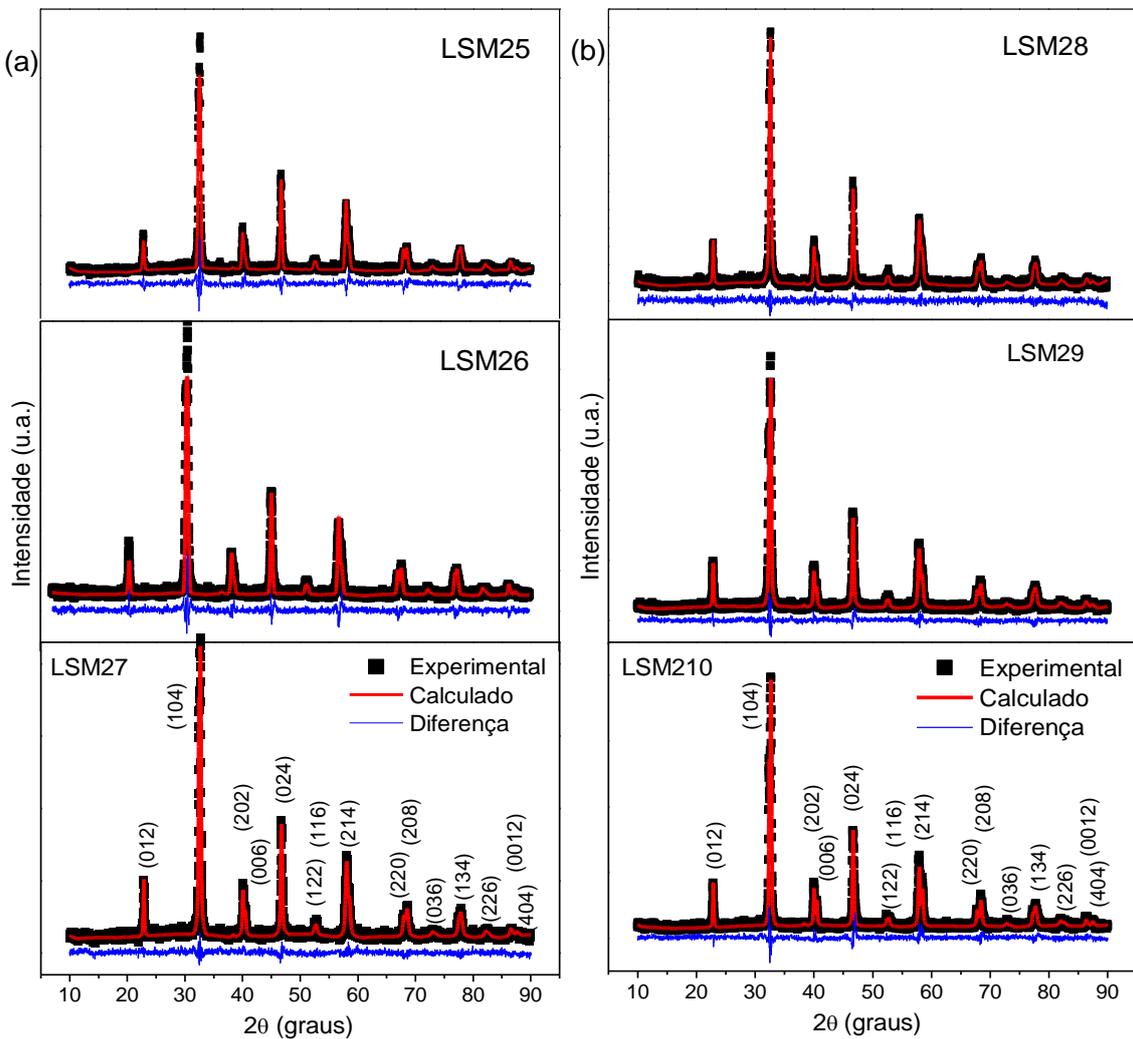


Figura 21 - Difratogramas das amostras LSM25–LSM210. Índices de Miller ($h k l$) indicados na figura, característicos da reflexão do composto. O ajuste na curva experimental (linha preta) foi feito por meio do refinamento Rietveld (linha vermelha). A linha azul é a diferença entre os dados experimentais e o ajuste.

Os valores de tamanho de cristalito D_C anteriores foram plotados em função da temperatura de tratamento térmico, conforme **Figura 22**. Percebe-se que D_C cresce conforme aumento da temperatura de 500 para 1000 °C, quase de forma linear até 700 °C. Porém, em seguida, tem-se um aumento mais intenso acima de 700 °C. Isso pode estar associado à redução da porosidade das partículas e aumento da densificação dos cristais, ocasionando uma coalescência dos cristais no sistema de nanopartículas. Nesse

caso, ocorre mais acentuadamente acima de 700 °C [95]. O comportamento da curva da **Figura 22** é semelhante aos resultados relatados por *Rajendran et al.* para ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e por *Siwach et al.* para manganita de lantânio dopada com cálcio ($\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$) [96, 97]. Isso demonstra que, mesmo sendo o composto estudado diferente, o efeito da temperatura é similar, levando à coalescência dos cristais com o aumento da temperatura de síntese. Com as partículas maiores e mais densas, a razão superfície/volume diminui. Isso reduz o efeito de anisotropia de superfície e, conseqüentemente, da desordem atômica $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ na rede cristalina. Entretanto, os efeitos de desordem tendem a serem maiores com diminuição da temperatura de síntese, provocando a redução das partículas com a elevação da razão superfície/volume [16].

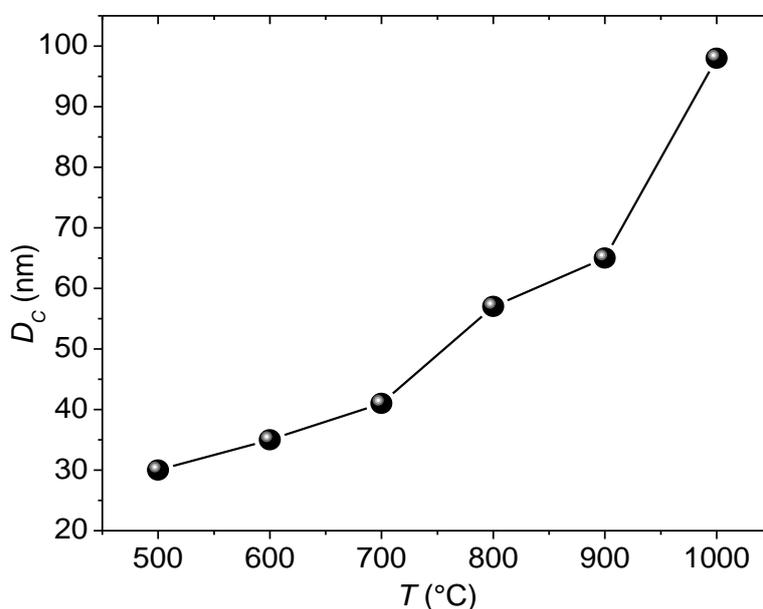


Figura 22 - Dependência do tamanho do cristalito com a temperatura de calcinação dos pós da manganita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. O tamanho do cristalito aumenta com a elevação da temperatura devido ao efeito de coalescência com aumento da densificação das partículas.

Para verificar a influência da temperatura e da variação do tamanho do cristalito sobre a rede cristalina, foram obtidos os valores do parâmetro de rede a e volume da célula. Na **Figura 23a-b**, nota-se que o parâmetro a e o volume aumentam com a temperatura até cerca de 700 °C, em seguida aumentam mais rapidamente, semelhante à dependência de D_C com a temperatura, **Figura 22**. Tal comportamento sugere que o aumento da temperatura de síntese pode provocar uma coalescência de cristais na rede, levando a uma expansão e aumento do tamanho do cristalito, **Figura 22** [96]. Assim, há

uma correlação entre os parâmetros da célula com o tamanho do cristalito. De fato, a dependência do parâmetro a e do volume com o tamanho do cristalito plotada no gráfico da **Figura 23c, d** mostra que ambos crescem de forma não linear com o aumento de D_C . Por outro lado, para baixas temperaturas, com a diminuição do cristalito, tem-se uma baixa coalescência e, conseqüentemente, menor parâmetro de rede e volume [96, 98].

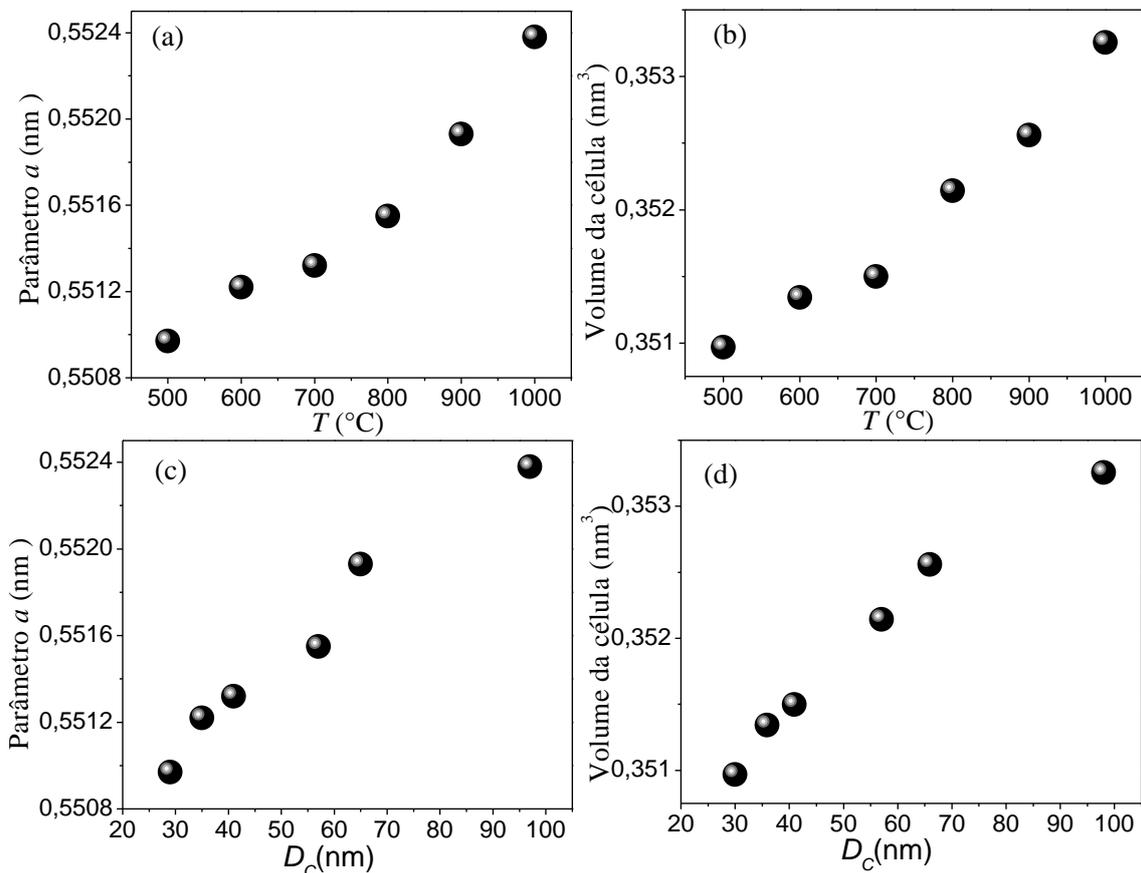


Figura 23 - Dependência do tamanho do parâmetro de rede (a) e do volume da célula com a temperatura e com o tamanho do cristalito para as nanopartículas das amostras LSM25-LSM210. Ambos os parâmetros aumentam com o aumento da temperatura e tamanho do cristalito, devido à expansão da rede cristalina.

A diminuição desses parâmetros estruturais acompanha a redução de D_C , com cristais menores desconectados na rede tridimensional. Com isso, há uma quebra das ligações Mn-O-Mn e, alguns íons Mn^{3+}/Mn^{4+} (responsáveis pelo magnetismo da manganita) se distribuem na região com maior assimetria, isto é, na superfície do nanocristal. Conseqüentemente há uma desordem devido à assimetria de superfície, associada a um aumento da razão superfície/volume [15, 16, 99]. Visto que essa razão é

proporcional ao inverso de D_C ($S/V \propto 1/D_C$), tem-se que para os cristalitos abaixo de 100 nm (com a diminuição do parâmetro a e do volume) essa razão aumenta, podendo levar ao incremento da fração de Mn^{3+}/Mn^{4+} . Portanto, espera-se que os momentos de Mn^{3+}/Mn^{4+} se distribuam randomicamente numa casca superficial com aumento da anisotropia, em torno de um núcleo magnético, conforme esquematizado na **Figura 24a** [16, 70, 100]. Esse núcleo é ferromagnético, pois a desordem dos momentos nesta região deve ser mínima. Portanto, a estrutura magnética da nanopartícula é do tipo núcleo-casca, em que o núcleo tem os momentos alinhados e a casca tem momentos randômicos, **Figura 24a** [101, 102]. Conforme D_C incrementa, a assimetria e a camada externa diminuem, sendo desprezíveis para partículas *bulk*, **Figura 24b**.

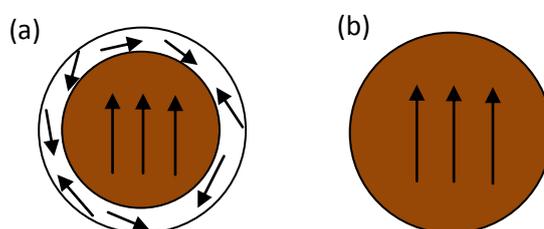


Figura 24 - Configuração da estrutura núcleo-casca para nanopartícula de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. À esquerda (a), tem-se a configuração dos momentos de Mn^{3+} e Mn^{4+} (a). Há um núcleo magnético com momentos mais ordenados e uma casca sem alinhamento desses. À direita (b), uma partícula *bulk*, em que o efeito de desordem na superfície é desprezível.

6.1.2 Difração de raios-X das nanopartículas sintetizadas por sol-gel

Outro grupo de amostras foi sintetizado pelo método sol-gel, variando o pH e a temperatura de tratamento, a fim de verificar a influência desses parâmetros sobre as propriedades estruturais, correlacionando com o desacoplamento atômica Mn^{3+}/Mn^{4+} do mecanismo de dupla troca. As amostras sintetizadas por sol-gel analisadas foram as denominadas LSMPH2800 (pH = 2 a 800 °C), LSMPH21000 (pH = 2 a 1000 °C), LSMPH4800 (pH = 4 a 800 °C) e LSMPH41000 (pH = 4 a 1000 °C). Os gráficos da **Figura 25** apresentam os resultados de difração de raios-X dessas amostras, com o difratograma experimental identificado pela curva preta, e os dados do refinamento Rietveld pela curva vermelha. Os padrões de difração são da fase perovskita da manganita, com a formação de uma única fase de $La_{0,667}Sr_{0,333}MnO_3$. O padrão indexado para o refinamento foi o mesmo das amostras sintetizadas por co-precipitação, com simetria romboédrica e grupo espacial R3-c.

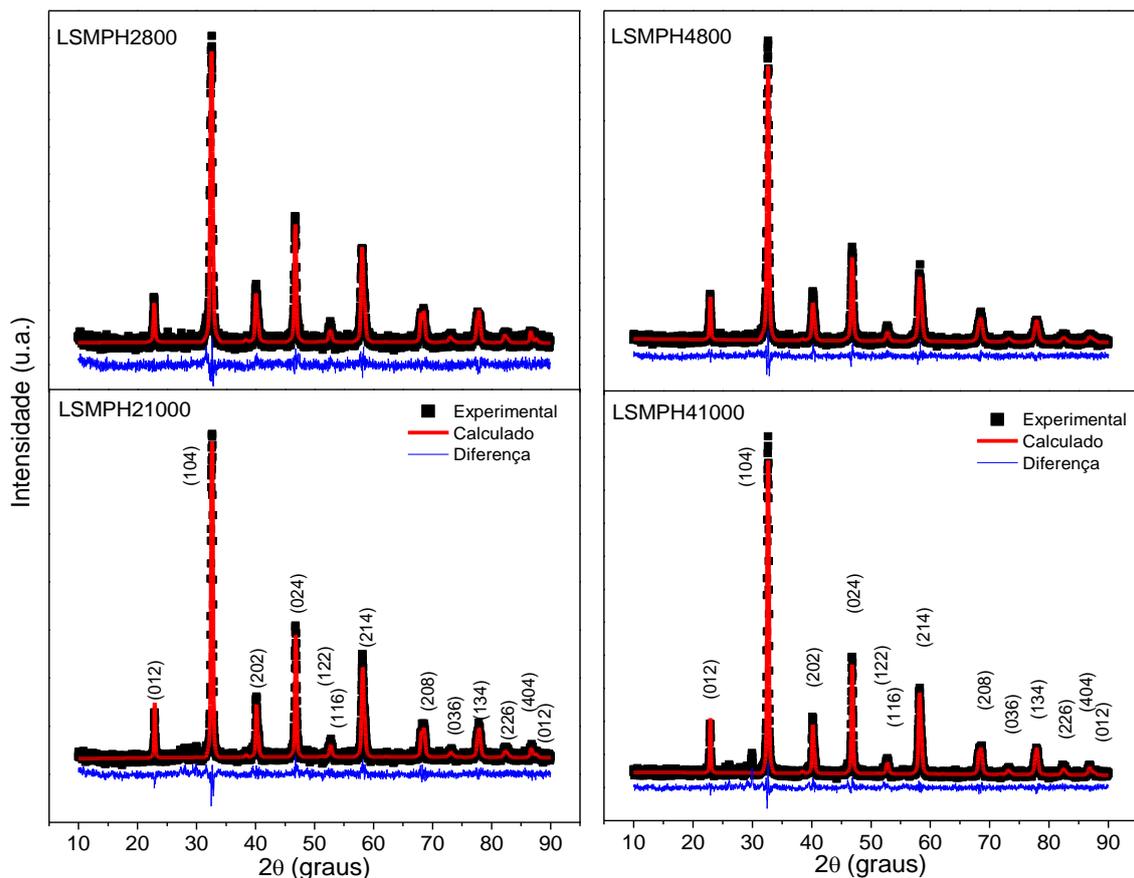


Figura 25 - Difratogramas das amostras LSMPH2800 (pH = 2 a 800 °C), LSM0PH21000 (pH = 2 a 1000 °C), LSMPH4800 (pH = 4 a 800 °C), LSMPH41000 (pH = 4 a 1000 °C). Índices de Miller (h k l) característicos da reflexão do composto são identificados. O ajuste da curva experimental (gráfico preto) foi feito por meio do refinamento Rietveld (curva vermelha). O gráfico azul é a diferença entre os dados experimentais e o ajuste.

O tamanho médio do cristalito (D_C) foi encontrado através da fórmula Williamson-Hall (equação 5.1), sendo os valores em pH = 2 de 39 nm (800 °C) e 67 nm (1000 °C). Em pH = 4, esses valores foram $D_C = 30$ e 61 nm, conforme **Tabela 3**. Verifica-se que a variação de temperatura modificou o valor do tamanho do cristalito nos dois valores de pH. Comparando com as amostras sintetizadas por co-precipitação, verifica-se que nas temperaturas de 800 °C tem-se $D_C = 58$ nm, em 1000 °C tem-se $D_C = 97$ nm, que são valores maiores que as das amostras sintetizadas por sol-gel, nessas mesmas temperaturas. Isso revela que o método sol-gel pode gerar partículas ainda menores que as sintetizadas por co-precipitação [103] e, conseqüentemente, partículas com maior efeito de desordem atômica de Mn^{3+}/Mn^{4+} . Por outro lado, comparando os valores de pH e fixando as temperaturas, nota-se que aumentando o pH, o tamanho do

crystalito reduz. Entretanto, para temperatura de 800 °C, a variação no tamanho do cristalito foi relativamente maior que para 1000 °C. Isso porque, conforme o gráfico da **Figura 22**, o tamanho do cristalito tem um aumento mais significativo acima dos 900 °C, formando grãos mais densos com uma maior coalescência [95]. Portanto, abaixo de 900 °C, com os cristais menos compactos, deduz-se que o sistema calcinado a 800 °C pode ter uma maior influência do pH. Tal comportamento demonstra que o pH da solução de preparação pode afetar o tamanho das partículas [104, 105], de forma que para pH maior (cristalito menor) tem-se uma maior razão superfície/volume. Conseqüentemente, espera-se um maior efeito sobre da desordem de Mn^{3+}/Mn^{4+} , devido à ruptura $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ na superfície dos nanocristais, influenciando no comportamento magnético do sistema.

Tabela 3 Correlação entre pH, temperatura e parâmetros estruturais				
Amostra	LSMPH2800	LSMPH21000	LSMPH4800	LSMPH41000
pH	2	2	4	4
$T_{Sintese}$ (°C)	800	1000	800	1000
D_C	39	67	30	61
Parâmetro a (Å)	5,5069	5,5089	5,4970	5,4972
Volume da célula (nm ³)	0,343	0,350	0,341	0,347

Ainda, conforme **Tabela 3**, os parâmetros de rede a e o volume da célula unitária decrescem para cada valor de pH, de 1000 para 800 °C, havendo neste caso uma redução na rede cristalina. Este resultado é compatível com a análise das amostras anteriores de co-precipitação nessas mesmas temperaturas [96]. Quando fixamos a temperatura, verifica-se que há uma diminuição desses parâmetros para valores maiores de pH. Isso nos leva a inferir que para pH menos ácido (pH maior), a rede cristalina sofre uma menor coalescência, o que é um fator favorável para o aumento da assimetria e desordem na superfície, visto que o volume da célula diminui [98].

Esses valores de parâmetro a e do volume da célula são relativamente menores do que aqueles apresentados para as amostras sintetizadas por co-precipitação (**Figura 23**), o que sugere que nas amostras sintetizadas por sol-gel deve haver uma maior contribuição para assimetria na superfície dos nanocristais. Tal contribuição aumenta a

quebra da dupla troca e, conseqüentemente, a fração atômica de íons Mn na superfície da nanopartícula, com a redução do tamanho dos cristalitos.

Os resultados de difração de raios-X verificados até aqui, para as amostras preparadas por co-precipitação e por sol-gel, demonstraram que esses sistemas são nanométricos e monofásicos. A variação do tamanho do cristalito aumentando a desordem atômica tem influência direta nas respostas elétricas e magnéticas, que serão estudadas nas próximas seções. Isso ocorre porque quando diminuimos os tamanhos das partículas para escala nano, os átomos e elétrons ficam confinados em uma dimensão menor, levando a propriedades diferentes dos materiais na escala macroscópica. Em nosso caso, as nanopartículas apresentam aumento da razão/superfície volume e da anisotropia de superfície, criando uma casca superficial com íons Mn desacoplados.

Para as amostras sintetizadas por co-precipitação, verificamos que o parâmetro de rede a e o volume da célula diminuem com a diminuição do cristalito. Tal comportamento leva a formação de uma estrutura com um núcleo ferromagnético com spins atômicos Mn^{3+} e Mn^{4+} alinhados, mais uma casca superficial com esses íons desordenados, que pode interferir no processo de dupla troca, modificando as propriedades magnéticas. Foi verificado também que o pH da solução de síntese é uma parâmetro físico-químico importante sobre as propriedades estruturais do sistema nanométrico. Nesse caso, foi constatado que o aumento do pH reduziu o tamanho do cristalito. Tal fenômeno também pode contribuir para o surgimento de uma camada superficial com momentos de Mn randômicos.

6.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para confirmar a composição inicial da manganita, foi realizada análise por EDS. Numa exploração qualitativa, identificou-se os quatro elementos (La, Sr, Mn, O) da formulação de $La_{0,667}Sr_{0,333}MnO_3$, **Figura 26**. O ouro (Au), presente nos resultados, provém da metalização da amostra para análise por microscopia de varredura. Foi possível fazer uma medida semi-quantitativa para verificar o percentual de cada elemento químico nos compostos $La_{0,667}Sr_{0,333}MnO_3$ com diferentes parâmetros de crescimento, conforme gráfico inserido na parte superior da **Figura 26**. Todas as amostras apresentaram composição dentro dos valores esperados conforme a

estequiometria utilizada para manganita sintetizada. Este resultado corrobora a presença dos elementos químicos da fase única da manganita, conforme constatado com as análises de difração de raios-X.

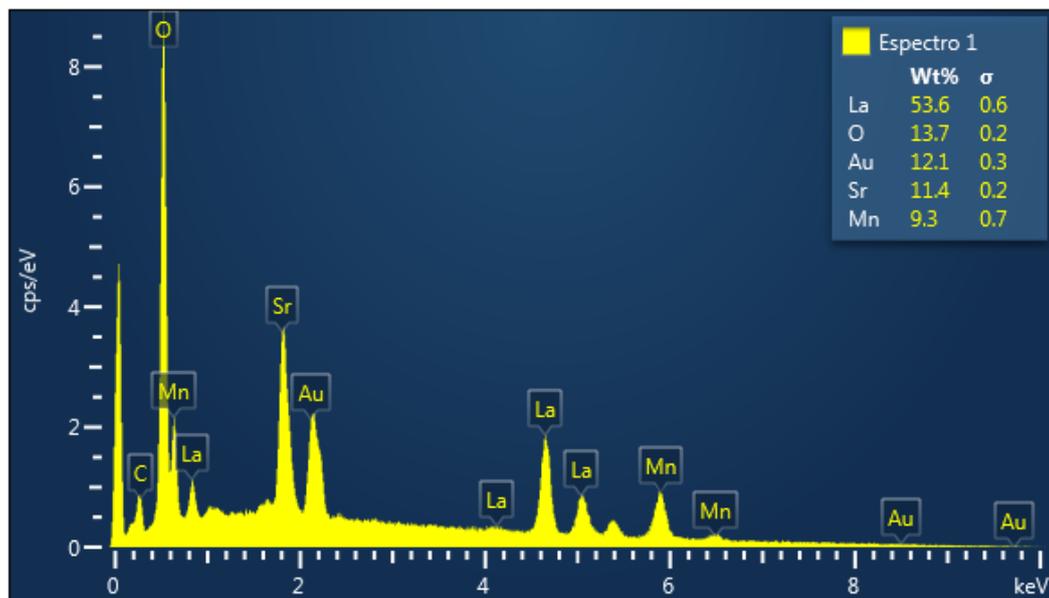


Figura 26 - Espectroscopia por dispersão em energia (EDS) das nanopartículas da manganita com identificação qualitativa dos elementos da composição analítica (La, Sr, Mn e O) e semi-quantitativa com o percentual em massa no canto superior direito.

Foram feitas micrografias por MEV com elétrons secundários (SE) para as nanopartículas da manganita. Imagens com elétrons SE permitem extrair informações da superfície da amostra, sendo possível avaliar parâmetros como tamanho das partículas, sua distribuição e forma. A **Figura 27** apresenta as micrografias para a manganita $\text{La}_{0,667}\text{Sr}_{0,333}\text{MnO}_3$, sintetizada por co-precipitação a 500 e 1000 °C,. Verifica-se nas imagens que as partículas têm uma morfologia mais próxima ao formato arredondado [95]. As partículas a 500 °C estão menos aglomeradas e com tamanho médio menor que 200 nm, de acordo com a escala da micrografia. A amostra sintetizada a 1000 °C tem partículas mais aglomeradas, de tamanho médio entre 200 e 400 nm, por causa do processo de sinterização e coalescência, que aumenta a densificação das partículas com agregação dos cristais em função do aumento da temperatura [95, 96]. Esse fenômeno pode ser entendido também pelos resultados de raios-X, em que foi verificado que o tamanho do cristalito aumentou com a temperatura. O parâmetro de rede e o volume crescem com o tamanho do cristalito, indicando uma coalescência dos

cristais [96]. Assim, as nanopartículas sintetizadas a menor temperatura (apresentando menor agregação) têm uma maior superfície de contato, tornando o sistema mais suscetível à desordem, assimetria de superfície e a ruptura da ligação Mn-O-Mn, gerando a íons de Mn desordenados. Dessa forma, o sistema com partículas menores e menos agregação poderá exibir uma menor magnetização, em relação ao sistema mais agregado (**Figura 27**), como será verificada nas medidas magnéticas.

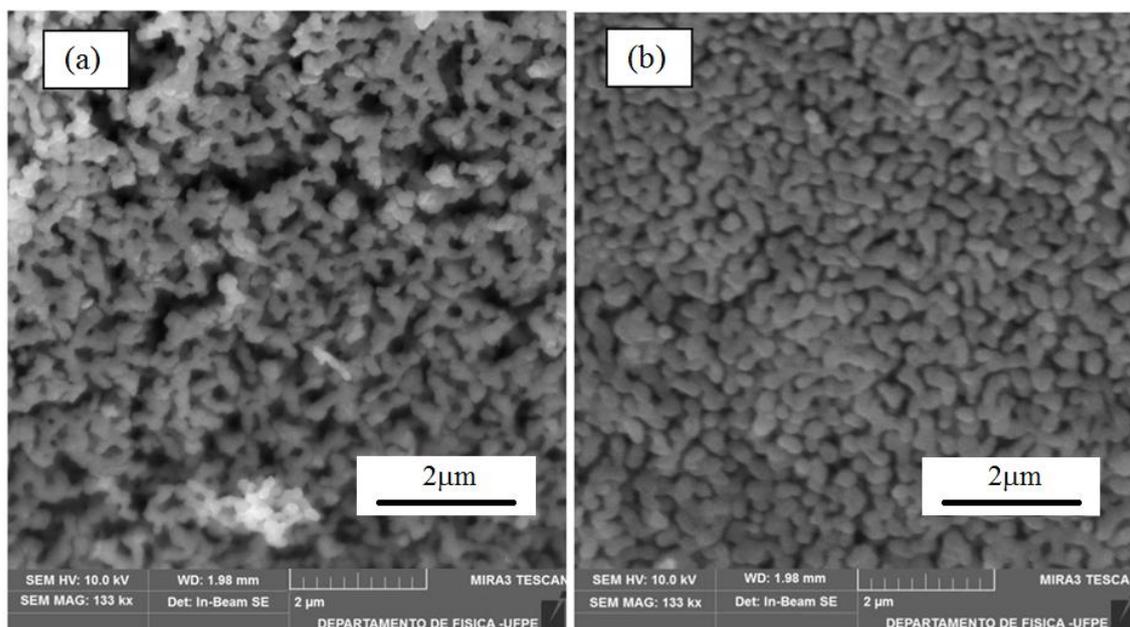


Figura 27 - Micrografias da amostra LSM25 sintetizada a 500° (a) e LSM210 sintetizada a 1000°C (b), visualizados com elétrons secundários. É possível observar uma mudança no tamanho e agregação das partículas com o aumento da temperatura, de forma que as partículas de LSM210 são maiores e mais agregadas devido ao efeito de sinterização e coalescência.

Na **Figura 28a-d**, são apresentadas as micrografias das amostras que foram preparadas pelo método sol-gel com variação do pH. As partículas dessas amostras também têm uma morfologia semelhante ao formato arredondado e aspecto qualitativo semelhante, entre si, e com relação às amostras sintetizadas por co-precipitação. Para as partículas sintetizadas em pH = 2 a 800 °C (**Figura 28a**), são observados os tamanhos das partículas menores que 150 nm, em média. Por outro lado, para as amostras em pH = 2 a 1000 °C, são verificadas partículas entre 150 e 200 nm com uma agregação um pouco maior que a da amostra a 800 °C, devido ao efeito da coalescência e sinterização [94]. Observam-se também que as amostras sintetizadas em pH = 4 nas temperaturas a 800 e 1000 °C (**Figura 28 c, d**) têm comportamento similar às de pH = 2 com um

aumento do tamanho das partículas de 800 para 1000 °C. Como foi verificado na análise de raios-X, o tamanho dos cristalitos e o parâmetro de rede incrementam com o aumento da temperatura, mais intensamente acima de 700 °C [95]. Com a compactação da rede, os cristais passam a se juntar mais a temperaturas elevadas, aumentando a densificação com uma maior agregação das partículas por coalescência [94].

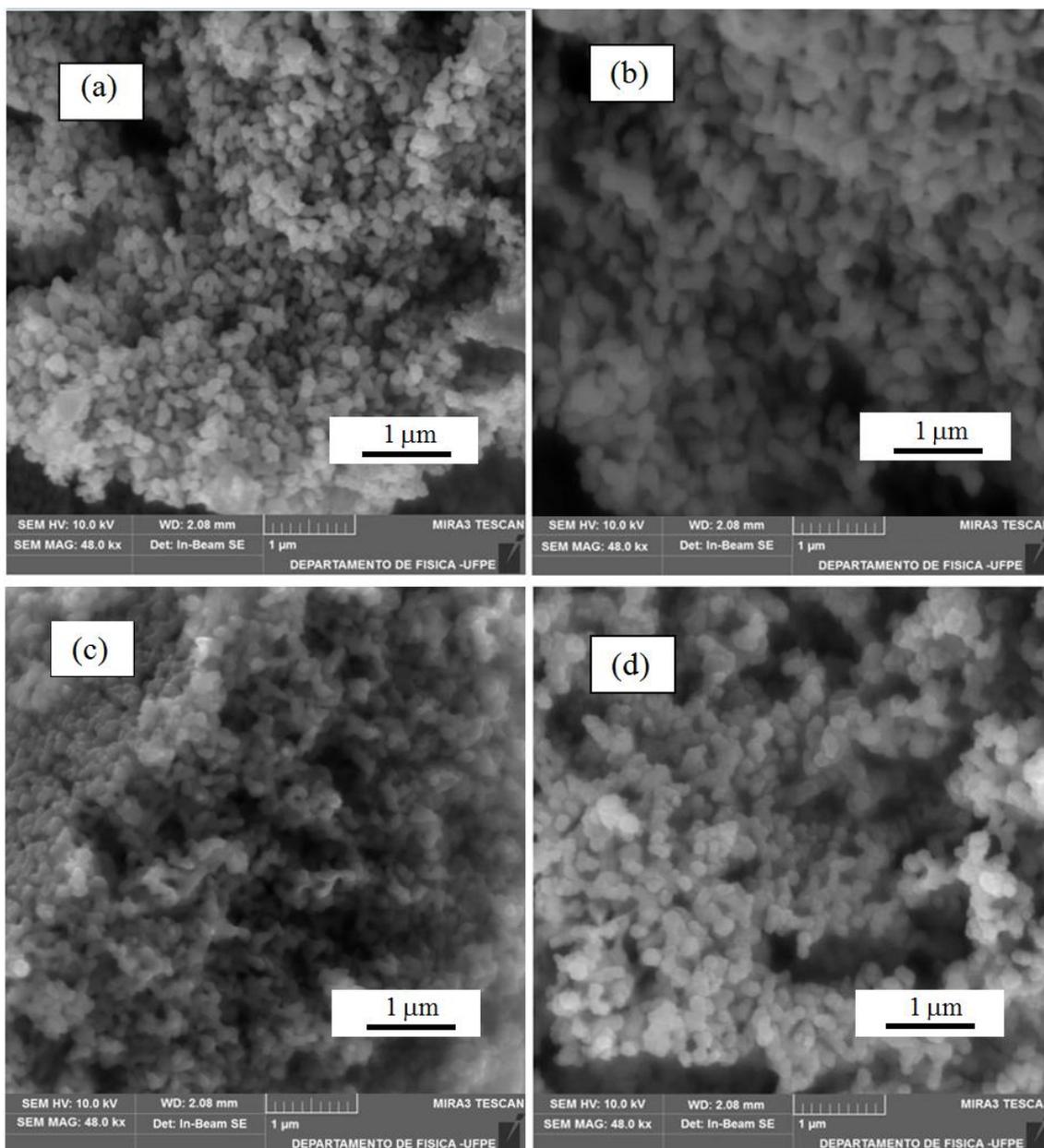


Figura 28 - Micrografias para amostra LSMPH2800 sintetizada em pH = 2 a 800°C (a); LSMPH21000 em pH = 2 a 1000°C (b); LSMPH4800 em pH = 4 a 800°C (c) e LSMPH41000 em pH = 4 a 1000°C (d). Visualização com elétrons secundários.

Agora, fixando a temperatura e variando o pH, constata-se que a amostra sintetizada a 800 °C e pH = 4 tem tamanho de partículas abaixo do valor verificado para a amostra sintetizada a mesma temperatura em pH = 2. Entretanto, para a amostra em pH = 4 a 1000 °C, as partículas estão com tamanho próximo ao das partículas em pH = 2 a 1000 °C. Isso porque, conforme foi verificado nos dados de raios-X, o pH teve uma maior influência sobre o tamanho do cristalito na temperatura mais baixa (800 °C) do que a 1000 °C. Além disso, observa-se que as amostras sintetizadas por sol-gel apresentam agregados de partículas nos dois valores de pH, indicando que o mesmo interfere no tamanho do cristalito e das partículas, mas não evita sua agregação, causada pela aumento da coalescência e densificação dos cristais em função da temperatura [94].

Assim, constata-se que o pH também é um parâmetro importante para controlar o tamanho do cristalito e das partículas [104]. Para valores maiores de pH, foram obtidos cristais e partículas menores. Nesse caso, deve predominar o efeito de desordem dos íons Mn na superfície dos nanocristais, baseado numa configuração tipo núcleo-casca [101]. Essas propriedades estruturais (modificadas pela temperatura e pelo pH) podem interferir diretamente nas propriedades físicas do sistema nanométrico da manganita, devido à assimetria na superfície, que leva à quebra nas ligações Mn-O-Mn. A interação de dupla troca $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{Mn}^{4+}$ é afetada, com íons de Mn desacoplados, o que pode levar a mudanças nas respostas magnéticas e elétricas, como será verificado nas próximas seções.

6.3 Medidas de magnetização

6.3.1 Medidas magnéticas em função do campo para as amostras sintetizadas por co-precipitação

Nesta seção, analisamos as propriedades magnéticas das amostras nanométricas sintetizadas por co-precipitação (LSM25, LSM26, LSM27, LSM28, LSM29 e LSM210). Verificamos os resultados em termos da desordem dos momentos atômicos de Mn^{3+}/Mn^{4+} , em decorrência da quebra das ligações Mn-O-Mn. Essa ruptura na ligação é ocasionada pelo aumento da assimetria e da razão superfície/volume nas nanopartículas, conforme estrutura núcleo-casca (**Figura 24**). As amostras foram caracterizadas por meio de magnetometria de amostra vibrante (MAV), obtendo-se curvas de magnetização em função do campo magnético (M vs. H), **Figura 29**.

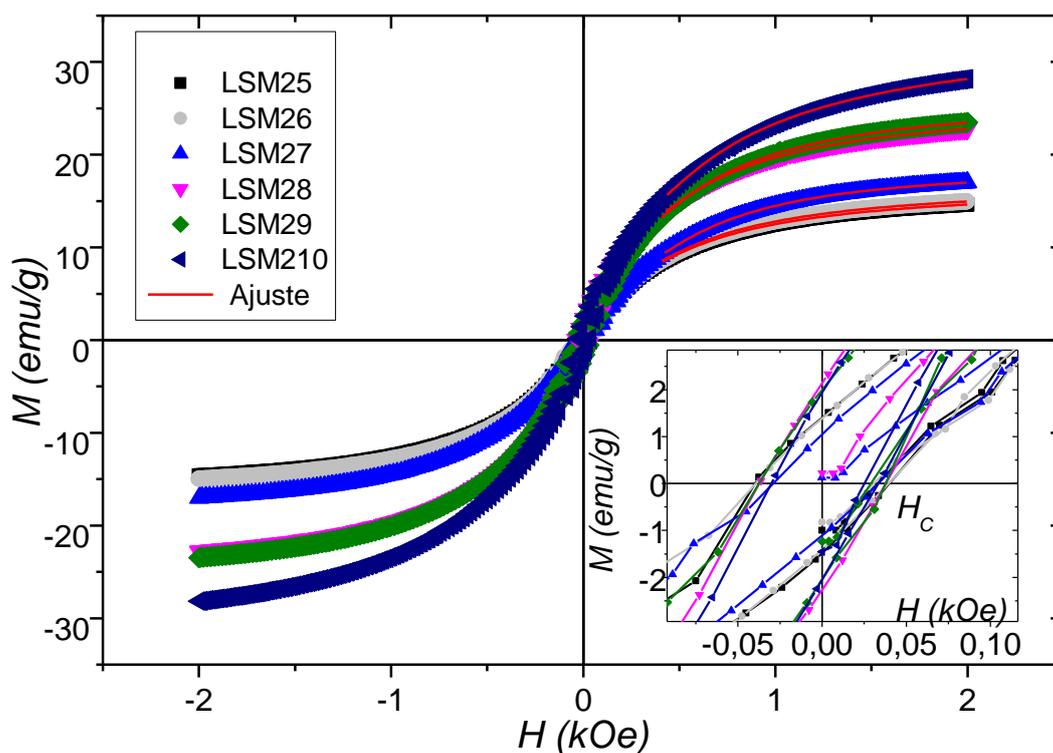


Figura 29 - Histerese das amostras LSM25-LSM210 à temperatura ambiente. O ajuste com a “law of approach” foi feito no primeiro quadrante para encontrar os parâmetros M_s , b e χ para cada amostra. O insert inferior direito mostra o centro do laço de histerese ampliado, em que está destacado a coercividade (H_c).

A magnetização (M) e o campo magnético (H) estão em unidades do CGS (centímetro-grama-segundo). As medidas foram feitas na faixa de campo $-2,0 \text{ kOe} < H$

$< +2,0$ kOe, fixando-se a temperatura da amostra igual a 300 K. Nos gráficos da **Figura 29**, foram extraídos o campo coercitivo (H_C) e a remanência (M_r). A magnetização de saturação (M_s), o parâmetro relacionado a anisotropia (b) e o parâmetro relacionado a momentos atômicos desordenados (χ) foram obtidos com ajuste pela “law of approach” (equação 3.1) [61, 62, 106]. As curvas da **Figura 29** denotam laços de histerese característicos de um sistema ferromagnético [62]. Os gráficos inseridos na parte inferior direita mostram uma ampliação da região central dos laços. A coercividade H_C variou entre 25 e 40 Oe. A magnetização de saturação M_s variou entre 18 e 33 emu/g, abaixo do valor reportado para manganita *bulk*, que é cerca de 90 a 100 emu/g [34]. Os valores da magnetização de saturação M_s foram plotados em função do tamanho do cristalito (**Figura 30a**) e em função do inverso de D_C (**Figura 30b**). As curvas experimentais foram ajustadas com a equação 3.10 [17]. Nessas curvas, observa-se que há uma diminuição de M_s com a redução do tamanho do cristalito, **Figura 30a**. Conforme a **Figura 30b**, a magnetização tem uma dependência linear com D_C^{-1} , isto é, com a razão superfície/volume = $6D_C^{-1}$ [17]. Assim, com a redução de D_C , há um incremento da razão superfície/volume, com aumento da assimetria e anisotropia de superfície [69, 71]. Isso leva a desordem estrutural na região de superfície com a ruptura da ligação Mn-O-Mn. Com isso, surgem momentos Mn^{3+}/Mn^{4+} desacoplados, numa casca superficial, diminuindo a interação de dupla troca $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$. Entretanto, com D_C crescendo, a casca com Mn^{3+}/Mn^{4+} desordenada diminui e o núcleo ferromagnético aumenta, levando a um maior alinhamento dos momentos de Mn^{3+}/Mn^{4+} , aumentando a magnetização M_s [17, 69].

Resultados similares da dependência de M_s com o tamanho da partícula foram obtidos por *Shinde et al.* [22], para o composto $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_3$. O valor de magnetização relatado variou de 10,52 emu/g a 52,57 emu/g, da mesma ordem de grandeza da manganita em estudo. O aumento da magnetização de saturação foi atribuído ao incremento da cristalinidade da partícula, associado ao aumento da temperatura de síntese. Além disso, esse efeito foi relacionado à diminuição da anisotropia de superfície com o aumento da partícula. Portanto, esse relato reforça a ideia da contribuição de anisotropia, associada à desordem atômica para as nanopartículas em análise. *Sánchez et al.* [17] relataram para a granada de ítrio e ferro ($Y_3Fe_5O_{12}$) que magnetização de saturação também escalou linearmente com D_C^{-1} . O tamanho de partícula variou entre 45 e 450 nm e a magnetização variou entre 21 e 26

emu/g. Inferiram a presença de uma camada magneticamente "morta" ao redor da partícula, devido à contribuição de superfície. Em nossa amostra, atribuímos a existência de uma camada com $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ desacoplados, devido ao rompimento das ligações do mecanismo de dupla troca $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$. Desse modo, os momentos de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ desordenados contribuem para a intensificação da anisotropia de superfície.

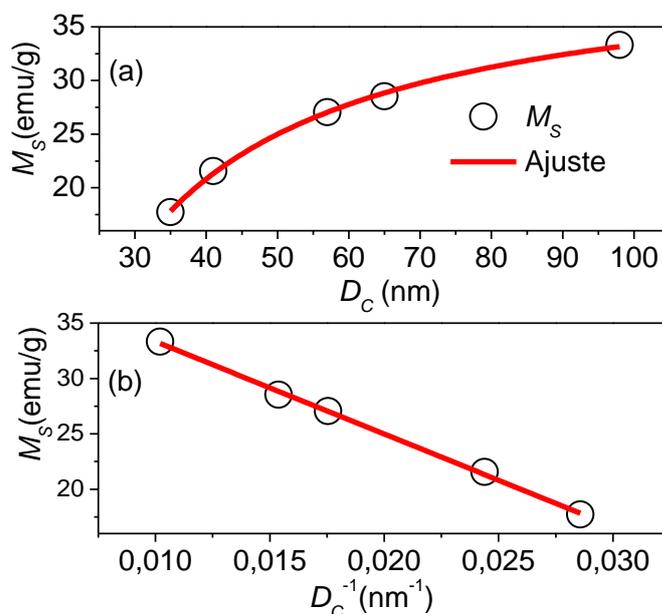


Figura 30 - Gráfico dos parâmetros da magnetização de saturação (M_s) em função do tamanho do cristalito (D_c) (a) e M_s em função do inverso de D_c (b). Ajustes feitos para M_s vs. D_c e M_s vs D_c^{-1} , conforme equação relatado por Sanchez et al [17]. A magnetização diminui com a redução do tamanho do cristalito, devido ao aumento da razão superfície/volume e da fração atômica $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ desordenada.

Sendo assim, sustenta-se que a estrutura das nanopartículas em estudo está baseada numa configuração tipo núcleo-casca, com um núcleo ferromagnético e uma camada com momentos de Mn randômicos, o que leva à redução da magnetização. Portanto, considerando essa contribuição na região de superfície, pode-se atribuir magnetização da casca $M_{s,c} \rightarrow 0$, e sua espessura pode ser estimada utilizando as equações 3.9 e 3.10. Na **Figura 31**, verifica-se que a espessura calculada para casca (ϵ) aumenta com a redução do tamanho do cristalito, resultado esperado. A espessura dessa camada variou de 2,6 a 3,8 nm ou 19 a 27 camadas atômicas de Mn. Em termos percentuais, aumentou de 2,65 para 13,8%. Esse aumento relativo da espessura, com a

redução dos cristalitos indica o surgimento da randomicidade dos íons de manganês desacoplados na superfície dos nanocristais da manganita.

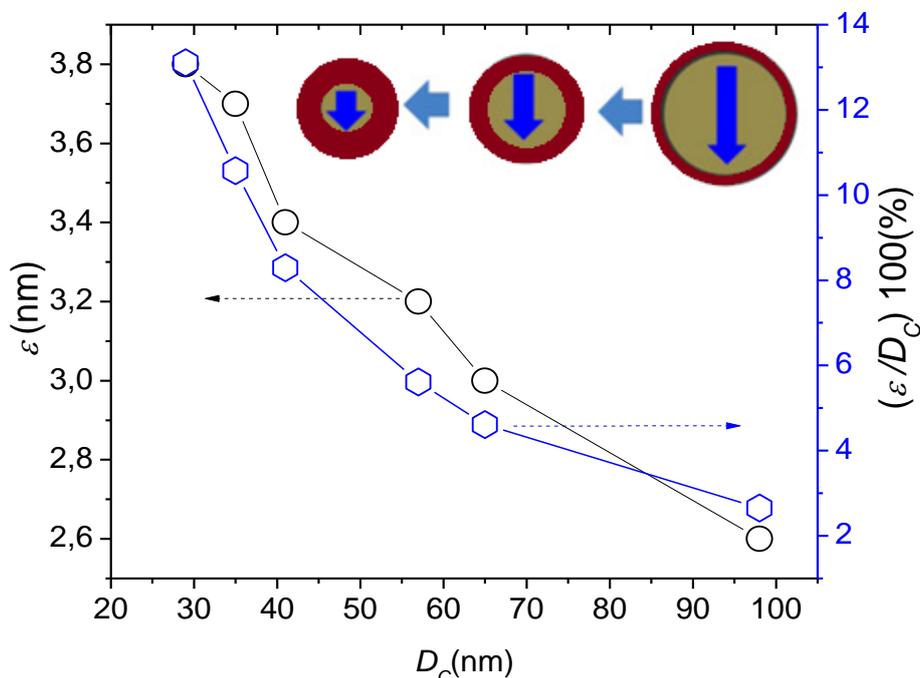


Figura 31 - Dependência da espessura ϵ e da espessura relativa ϵ/D_c em função do tamanho do cristalito. Os dois parâmetros aumentam com a redução do tamanho do cristalito D_c , indicando aumento dos momentos Mn^{3+}/Mn^{4+} desordenados na superfície dos nanocristais com incremento da razão superfície/volume.

Isso significa que, com a redução de D_c , o aumento da razão superfície/volume forma uma assimetria na superfície das nanopartículas, gerando momentos de Mn não colineares numa casca magneticamente “morta”. Com isso, há um decréscimo da interação ferromagnética intrapartícula núcleo-casca e interpartícula e, conseqüentemente, uma variação da coercividade e diminuição da magnetização, **Figura 30**. Os valores de espessura encontrados (**Figura 31**) são fisicamente relevantes para influenciar nas propriedades magnéticas e elétricas, devido à contribuição para anisotropia de superfície das nanopartículas da manganita [69, 71]. A contribuição de uma camada fina é verificada, por exemplo, em filmes finos com espessura de alguns nanômetros, responsáveis por fenômenos importantes tais como a magnetorresistência gigante (GMR) e a magnetorresistência colossal (CMR) [108-112].

Resultados similares, quanto aos valores de espessura e incremento da camada “não magnética”, foram reportados para alguns filmes finos e nanopartículas. *Kuncser*

et al. [113] estudaram amostras de ferrofluidos da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) com tamanho de nanopartícula variando entre 8 e 13 nm. A energia de anisotropia magnética foi correlacionada com a formação de uma camada magneticamente “morta” entre 1 e 2 nm na superfície da nanopartícula, dependendo da combinação do tipo de surfactante com a ferrita de cobalto [113]. No caso de filmes finos, *Wang et al.* [114] estudaram filmes de CoFeB com interfaces de tântalo e rutênio. Relataram que a espessura da camada magneticamente “morta” variou de 0,34 a 0,85 nm, dependendo do tipo de combinação de interface utilizada com tântalo ou rutênio. Foram observadas modificações na magnetização de saturação, no campo corcitivo e no campo de anisotropia magnética. *Fassbender et al.* [115] relataram para filmes $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, depositados em SiO_2/Si , uma camada magneticamente “morta” de espessura até 5 nm, verificando uma redução da magnetização de saturação e um forte aumento do parâmetro de amortecimento magnético.

Esses trabalhos mostram a influência no sistema nanométrico da camada “não magnética” com alguns nanômetros de espessura, que pode ser associada a uma desordem magnética. Assim, para nanopartículas, assumindo uma estrutura tipo núcleo-casca e que magnetização da casca é aproximadamente zero ($M_{S,C} \rightarrow 0$), fica evidente a participação de momentos desacoplados formando essa casca desordenada, conforme analisamos os dados da magnetização na **Figura 30** e da espessura da casca estimada, de acordo com a **Figura 31**. Além da magnetização, constata-se também a influência da casca desordenada na coercividade, extraída dos laços de histerese (**Figura 29**). A coercividade tem comportamento inverso ao da magnetização de saturação, conforme plotado H_C vs. D_C na **Figura 32a**. Os valores de H_C aumentam de 25 para 40 Oe com o decréscimo de D_C . Valores similares, abaixo de 55 Oe foram relatados por *Shinde et al.* [22]. Para coercividade H_C em função de $D_C^{-3/2}$, verifica-se uma dependência linear, **Figura 32b**. Essa curva foi ajustada com a seguinte equação [17]:

$$H_C = H_C^0 \left(1 + \sqrt{D_p^3} \times D^{-3/2} \right). \quad 6.1$$

Nessa expressão, D_p é um diâmetro limite, abaixo do qual o sistema é superparamagnético; H_C^0 é o valor limite de H_C para os multidomínios magnéticos [106]. Os valores encontrados no ajuste são $H_C^0 = 27$ Oe e $D_p = 19$ nm, indicando que abaixo desse valor as nanopartículas são predominantemente superparamagnéticas [17]. Tipicamente, à medida que o tamanho do cristal reduz, é relatado que a coercividade

pode aumentar, passar por um máximo no tamanho crítico D_S , em seguida diminuir até D_P [61]. Dessa forma, acima de D_S , o sistema tende a apresentar multidomínios no núcleo com momentos alinhados e momentos desordenados numa casca superficial.

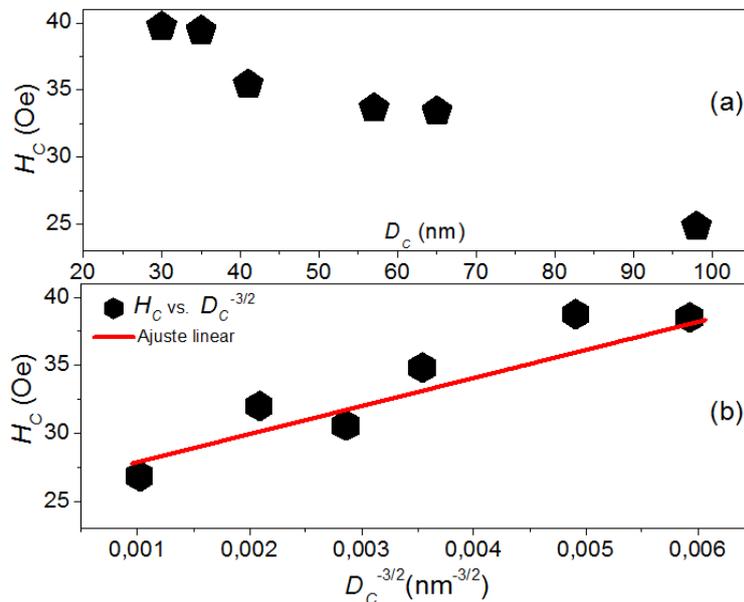


Figura 32 - Dependência da coercividade com a o tamanho do cristalito (D_C) (a) e com $D_C^{-3/2}$ (b). Observa-se que H_C diminui com aumento de D_C e a segunda curva tem um comportamento linear. O diâmetro crítico é em torno de 28-30 nm. Acima desse valor, o sistema tem multidomínios; abaixo, monodomínios [76]. Foi feito ajuste com equação teórica para encontrar o diâmetro limite paramagnética D_p [17].

Por outro lado, abaixo de D_S , o sistema apresenta monodomínios magnéticos com os momentos ordenados. Isso significa que os mecanismos de reversão para os nanocristais podem ser diferentes, dependendo do tamanho do cristal [61, 63]. Para valores abaixo de $D_p = 19$ nm existem monodomínios superparamagnéticos. No caso das partículas em estudo, os tamanhos de cristalitos D_C estão acima de 28 nm, isto é, maior que o valor calculado de $D_p = 19$ nm. Infere-se, conforme curva da **Figura 32a**, que o tamanho crítico D_S , para a manganita em estudo, está em torno de 28 a 30 nm, pois na faixa de 30 a 100 nm o campo coercitivo diminui com o aumento do cristalito (**Figura 32a**). Assim, pode-se deduzir que os nanocristais da amostra apresentam multidomínios magnéticos em um núcleo ferromagnético e uma casca superficial com momentos Mn^{3+}/Mn^{4+} randômicos, conforme a estrutura tipo núcleo-casca, **Figura 24**. Resultados semelhantes foram relatados por *Daengsakul et al.* [116] para nanopartículas de $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$. Relataram que a coercividade H_C incrementou com a redução de D_C

até 40 nm, quando H_C passou a diminuir. Nesse caso, reportaram tamanho de partícula crítica de 40 nm, próximo do valor estimado para a amostra em estudo. *Daengsakul et al.* associaram esse efeito à presença de multidomínios magnéticos, que diminuem até 40 nm, quando o sistema apresenta monodomínios. Destacaram a contribuição do aumento relativo da superfície e da anisotropia, conforme sustentamos. Porém, atribuímos à participação dos íons Mn^{3+}/Mn^{4+} formando a camada desordenada.

Verifica-se também, nas amostras em análise, através dos laços de histerese que a coercividade e remanência são diferentes de zero. Além disso, como os diâmetros médios são maiores que 28 nm, isto é, acima do limite superparamagnético ($D_C > D_p = 19$ nm), conclui-se que o sistema não apresenta este comportamento [61]. Assim, deduz-se que as modificações nas curvas magnéticas não são dominadas pelo superparamagnetismo. Entretanto, devem prevalecer os efeitos de desordem, devido ao desalinhamento dos momentos atômicos ao redor dos nanocristais, levando ao aumento da anisotropia com a redução do cristalito. Esses resultados demonstram que a coercividade H_C não é uma função apenas do tamanho do cristalito, mas depende das flutuações térmicas, largura das paredes de domínio a' e da anisotropia magnética (K) [117]. No caso da **Figura 32a**, pode-se verificar que o resultado obedece à equação $H_C = a'K/20M_sD_C$ [117]. Há a diminuição de H_C , quando D_C aumenta e K diminui, associada à redução da desordem na superfície do nanocristal [17].

A ideia do efeito de desordem dos momentos de Mn^{3+}/Mn^{4+} numa camada superficial é reforçada com os gráficos da **Figura 33**. Verifica-se a dependência dos parâmetros de anisotropia b e desordem atômica paramagnética (χ) em função do tamanho do cristalito. Conforme gráfico da **Figura 33**, esses parâmetros tendem a aumentar com a diminuição de D_C . Isso ocorre devido à contribuição da fração de Mn^{3+}/Mn^{4+} para anisotropia de superfície, com aumento da razão superfície/volume. Assim, o aumento da anisotropia magnética (b) e da desordem magnética (χ) aponta para o surgimento da casca magnética desordenada, **Figura 31**. Nesse caso, correlacionada aos momentos de Mn^{3+}/Mn^{4+} desacoplados do mecanismo de dupla troca $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ ao redor dos nanocristais, levando à diminuição da interação ferromagnética no sistema nanocristalino. Esse fenômeno leva à diminuição da magnetização e variação da coercividade, conforme observado nas **Figuras 30 e 32**. Os dados da **Figura 33**, são resultados importantes, pois relacionam os parâmetros de

anisotropia e desordem com o aumento da casca desordenada com momentos magnéticos de Mn, em decorrência da redução do cristalito. Apontando, portanto, para uma camada com baixa interação de dupla troca, influenciando não só na magnetização e coercividade, mas também em outros parâmetros magnéticos, conforme será verificado adiante.

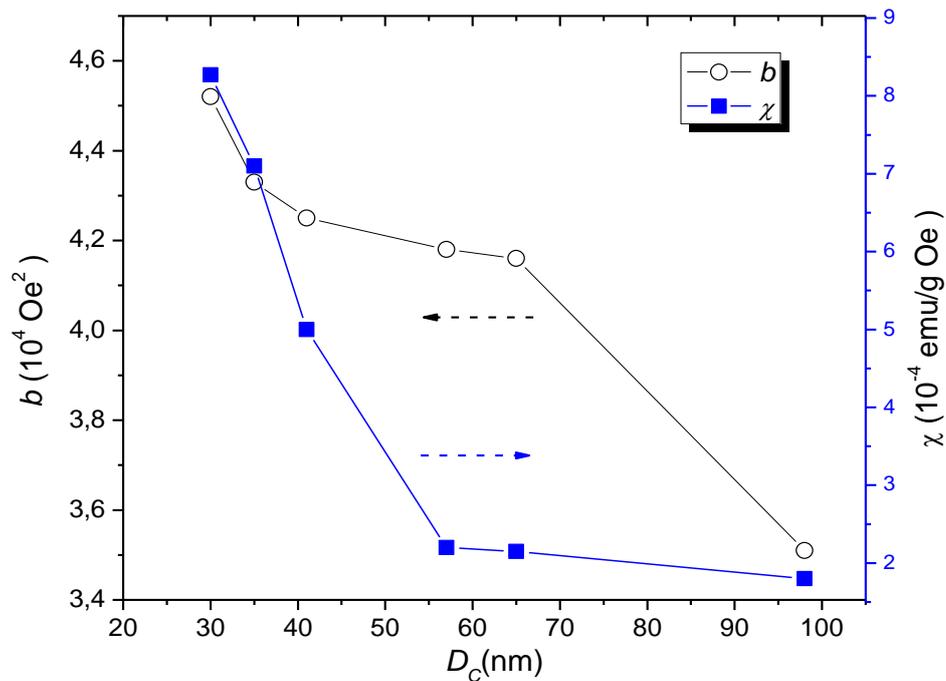


Figura 33 - Dependência dos parâmetros de anisotropia (b) e de desordem magnética (χ) extraídos dos laços de histerese com a “law of approach” [76, 77]. Verifica-se um aumento da anisotropia (b) e da desordem magnética (χ) com a diminuição do tamanho do cristalito (D_c), indicando um aumento da anisotropia superficial devido à desordem dos momentos atômicos de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

6.3.2 Medidas magnéticas em função da temperatura para as amostras sintetizadas por co-precipitação

Nesta seção, são verificadas medidas M vs. T para amostras LSM25, LSM28 e LSM210, sintetizadas por co-precipitação. As curvas ZFC (Zero Field Cooling) e FC (Field Cooling) foram feitas com intensidade do campo aplicado $H = 200 \text{ Oe}$ e faixa de temperatura entre 50 e 400 K. A **Figura 34** mostra as curvas FC e ZFC para essas amostras. Consta-se que a magnetização FC tende a ser maior que a magnetização ZFC. Isso se deve ao valor de campo baixo aplicado e às diferenças nas flutuações térmicas na estrutura magnética [61, 64]. Na curva ZFC, a medida da magnetização com

o aumento da temperatura é acompanhada do aumento das flutuações térmicas dos momentos magnéticos de Mn^{3+}/Mn^{4+} nos nanocristais.

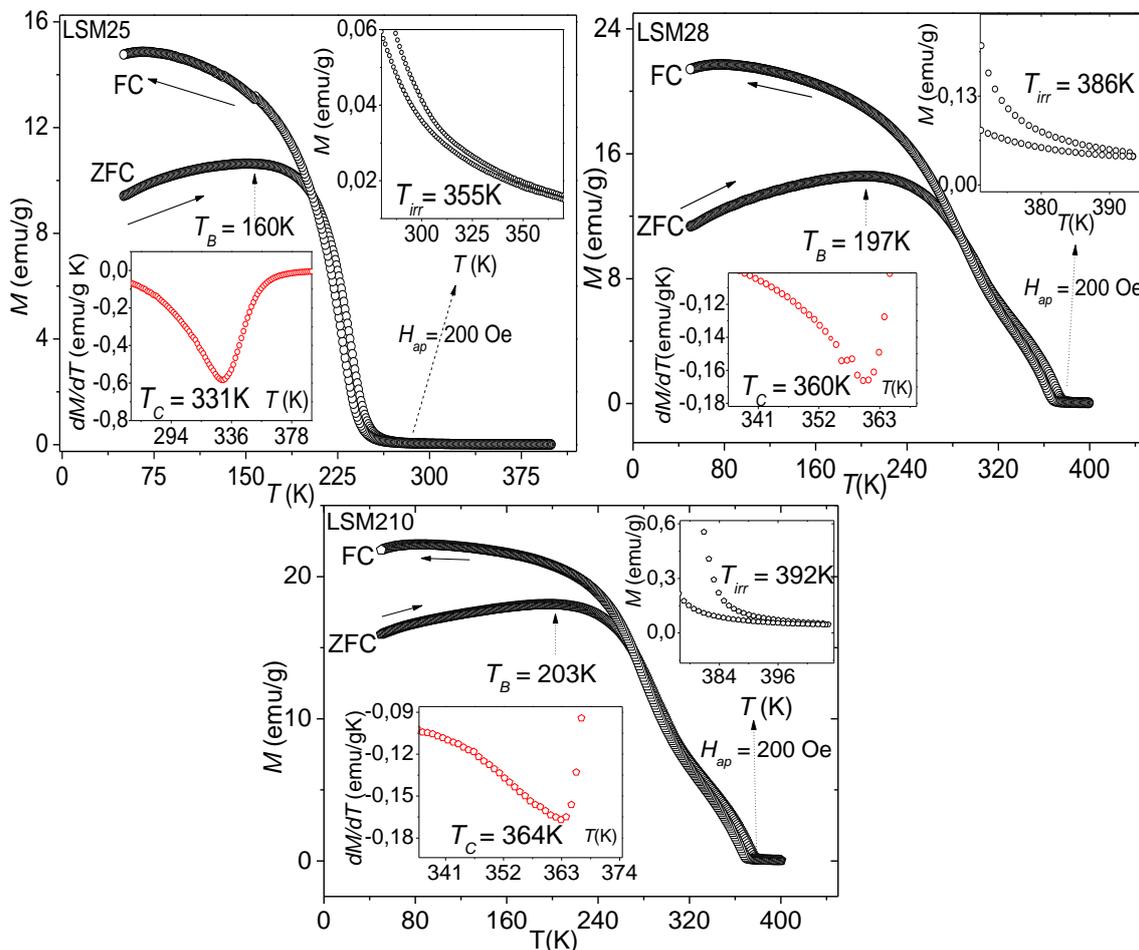


Figura 34 - Curvas da magnetização em função da temperatura nos modos ZFC (Zero Field Cooling) e FC (Field Cooling) para as amostras LSM25, LSM28 e LSM210. As medidas foram feitas com varredura da temperatura entre 50 e 400 K. A curva ZFC foi feita resfriando-se a amostra até 50 K. Depois, foi aquecida com campo aplicado de 200 Oe, medindo-se a magnetização até 350 K. Em seguida, foi resfriada mantendo-se o campo aplicado de 200 Oe e medindo-se a magnetização até 50 K. Na curva ZFC, há um ponto de máximo que é a temperatura máxima ZFC (T_B). A magnetização FC é maior que a ZFC. O insert superior direito mostra a bifurcação na temperatura de irreversibilidade (T_{irr}), ponto em que as curvas FC e ZFC se separam. O insert inferior esquerdo mostra a curva dM/dT vs. T e a temperatura de transição (T_C), encontrada no ponto de mínimo dessa curva.

Conforme os gráficos da **Figura 34**, a magnetização se intensifica com incremento da temperatura até um valor máximo da curva ZFC, numa temperatura

máxima da curva ZFC (T_B). Tal fenômeno se deve ao aumento da energia térmica (kT), ultrapassando barreiras energéticas de bloqueio. Entretanto, após T_B as flutuações térmicas prevalecem e a magnetização diminui com diminuição da interação de dupla troca no núcleo e, mais intensamente, na casca com desordem atômica dos momentos de Mn^{3+}/Mn^{4+} . Por outro lado, observa-se que magnetização FC tende a ser maior que a ZFC para todas as amostras. Constata-se que a temperatura T_B (**Figura 34**) tem valores abaixo de 188 K para LSM25, de 270 K para LSM28 e de 250 K para a amostra LSM210. Essa temperatura é mais baixa para as amostras com cristais menores, porque o efeito da aleatoriedade de Mn^{3+}/Mn^{4+} é maior nesses casos e, portanto, mais suscetíveis às flutuações térmicas. Os autores *Pramanik et al.* [21] relataram para nanopartículas de $Pr_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ curvas ZFC com um máximo em T_B . Associaram esse comportamento ao desbloqueio de vidros clusters magnéticos com o aumento da temperatura. Aqui, atribui-se esses clusters aos momentos de Mn^{3+}/Mn^{4+} randômicos na superfície do nanocristal, conforme se tem verificado a contribuição da casca “não magnética” para as amostras em análise.

Assim sendo, com o resfriamento na medida FC, a separação das curvas tende a ocorrer primeiro para LSM25, com cristais menores (maior desordem atômica). Entretanto, ocorre a uma temperatura maior para amostra LSM210, que tem cristais maiores, isto é, menor desordem. Além da temperatura máxima ZFC (T_B), está destacada nos gráficos da **Figura 34** a irreversibilidade magnética (T_{irr}) no insert superior direito. A temperatura de transição magnética (T_C) foi determinada pela derivada primeira da curva $M(T)$ em relação à temperatura, encontrada no ponto de mínimo, conforme destacado no insert inferior esquerdo dos gráficos da **Figura 34**. A **Tabela 4** destaca cada um dos parâmetros citados para as amostras obtidas por coprecipitação. Esses parâmetros de temperatura podem ser correlacionados com a desordem magnética existente no sistema nanométrico, pois envolvem as flutuações térmicas e o grau de vibração atômica do estado magnético do sistema. A temperatura de Curie, por exemplo, está relacionada à quantidade de volume ferromagnético do núcleo do nanocristal, que pode sofrer uma transição para o estado paramagnético, devido ao aumento de desordem térmica com a elevação da temperatura. Nesse caso, o aumento da casca desordenada e a diminuição do volume ferromagnético, com a redução da partícula, podem ser analisados pelos parâmetros de temperatura citados.

Tabela 4 - Parâmetros extraídos da curva M vs. T e tamanho do cristalito para amostras sintetizadas por co-precipitação.

Parâmetro	LSM25	LSM28	LSM210
T_S (°C)	500	800	1000
D_C (nm)	29	60	97
T_B (K)	160	197	203
T_{irr} (K)	355	386	392
T_C (K)	331	360	364

Dessa forma, analisando a **Tabela 4**, variando a temperatura de síntese de 1000 °C para 500 °C, observa-se uma redução do cristalito D_C e uma diminuição de T_B , de 203 para 160 K. A temperatura de transição T_B é proporcional ao volume da partícula ($T_B \propto V_C/k_B$) [61, 67]. Conseqüentemente, T_B tende a diminuir com a redução do volume do cristal. Esse comportamento ocorre porque a casca desordenada, que favorece as flutuações térmicas, aumenta e os domínios ferromagnéticos no núcleo diminuem [65]. A temperatura de irreversibilidade T_{irr} na bifurcação, entre as curvas FC e ZFC da **Figura 34** também está associada à presença de desordem atômica, que torna a magnetização suscetível às flutuações térmicas. Os autores *Rinaldi-Montes et al.* e *Pramanik et al.* [9, 21] relataram resultados similares, associando o comportamento das curvas FC/ZFC a estados bloqueados desordenados, abaixo da temperatura T_B . Atribuiu-se esses estados aos momentos de Mn^{3+}/Mn^{4+} randômicos e bloqueados em baixa temperatura. Com a elevação da temperatura, esses momentos são “descongelados”, devido às flutuações térmicas. A irreversibilidade magnética (T_{irr}) é relativamente alta, com valores bem acima da temperatura T_B e de transição T_C para todas as amostras da **Tabela 4**. Isso sugere a presença de multidomínios nos núcleos dos nanocristais, pois a coercividade é maior que zero ($H_C > 0$) [61, 67].

A temperatura de transição de fase magnética (T_C) diminui com a redução do cristalito para todas as amostras da **Tabela 4**. Essa dependência está de acordo com a lei de escala $T_C \propto 1-(D_0/D_C)^{2/\nu}$ [66, 118]. A redução de T_C ocorre porque aumenta a casca de Mn^{3+}/Mn^{4+} aleatórios. Isso causa uma diminuição da interação $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ e das flutuações térmicas [9, 64]. Assim, o sistema de nanopartículas é governado pela casca atômica desordenada, porém, há indícios de um núcleo ferromagnético, pois $H_C > 0$. Portanto, para verificar o ordenamento magnético predominante nesses sistemas, como um todo, foi feita uma análise da transição do estado ferromagnético com a variação da

temperatura. Para isso, foram utilizadas as curvas de susceptibilidade magnética $\chi = M/H$ vs. T e susceptibilidade inversa $\chi^{-1} = H/M$ vs. T , fazendo um tratamento com a lei de Curie-Weiss (CW) para o estado paramagnético [67]. Nesse estado, na ausência de um campo aplicado, os momentos atômicos se ordenam aleatoriamente e cancelam um ao outro, de modo que a magnetização da amostra é zero. Quando o campo magnético é aplicado, há uma tendência para que cada momento atômico se oriente na direção do campo, o qual compete com a vibração dos átomos (devido à energia térmica). Essa vibração tende a manter os momentos atômicos apontados aleatoriamente [61, 67]. Na formulação da lei de Curie-Weiss (CW) tem-se:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - T_{CW}} \quad 6.2$$

$$C = \frac{N_A \mu_{eff}^2}{3M' k_B}. \quad 6.3$$

Sendo T_{CW} a temperatura de Curie-Weiss paramagnética, C é a constante de Curie, N_A é o número de Avogadro, M' é a massa molar, k_B é constante de Boltzmann e μ_{eff} é o momento magnético efetivo (ou líquido), parâmetro importante para verificar a desordem atômica. Através desta lei pode-se ajustar a curva experimental com o inverso da susceptibilidade $\chi^{-1} (= H/M)$ vs. T na forma de uma equação do primeiro grau:

$$\chi^{-1}(T) = \frac{1}{C} (T - T_{CW}). \quad 6.4$$

Para calcular o momento efetivo em número de magnétons de Bohr (μ_B) por molécula ou Mn, a equação 6.3 pode ser reescrita como:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3Mk_B C}{N\mu_B^2}}. \quad 6.5$$

Os parâmetros da lei Curie-Weiss foram encontrados através da equação 6.4, fazendo um ajuste na parte linear da curva $\chi^{-1}(H/M)$ vs. T , conforme destacado na **Figura 35**. Com o aumento da temperatura, a mudança no comportamento das curvas (passando a ter uma inclinação positiva) representa a transição do estado ferromagnético para o estado paramagnético, conforme a lei de Curie-Weiss.

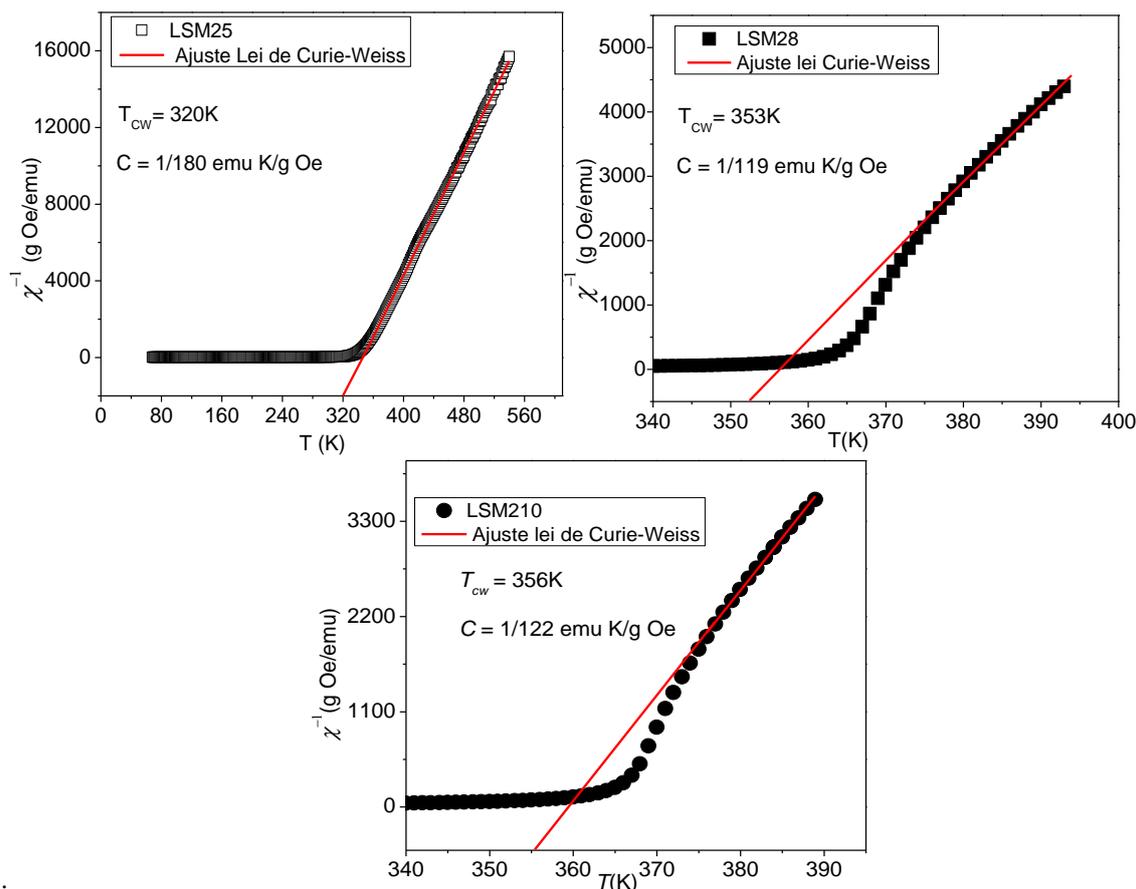


Figura 35 - Curvas da susceptibilidade inversa χ^{-1} ($= H/M$) em função da temperatura, ajustada com a lei de Curie-Weiss. Com o ajuste, foi possível calcular a temperatura de Curie-Weiss (T_{CW}) e a constante de Curie (C), que estão destacados nos gráficos.

Os valores de C e T_{CW} estão listados na **Tabela 5**. O sinal de T_{CW} é positivo, o que é indicativo de interações ferromagnéticas, abaixo da temperatura de transição [65, 71]. Esse resultado sugere, de acordo com a estrutura núcleo-casca (**Figura 24**), que há um núcleo ferromagnético nos nanocristais com momentos atômicos interagindo por meio do mecanismo de dupla troca. Por outro lado, a casca desordenada provoca as modificações nas propriedades magnéticas, conforme constatadas até o momento.

Tabela 5 - Parâmetros obtidos com ajuste da lei de Curie-Weiss para amostras sintetizadas por co-precipitação			
Parâmetros	LSM25	LSM28	LSM210
T_S (°C)	500	800	1000
D_C (nm)	29	60	97
T_{CW} (K)	320	353	356
C (emu K/g Oe)	1/180	1/122	1/119
μ_{eff} (μ_B /molécula)	2,39	3,03	3,07

Os valores da constante de Curie e as outras constantes mencionadas podem ser substituídas na equação 6.5, tal que o valor do momento efetivo μ_{eff} pode ser calculado em unidades de magnéton de Bohr, sabendo-se que a massa molar da manganita em estudo é cerca de 138 g/mol. Os valores do momento efetivo μ_{eff} também estão listados na **Tabela 5**, em que se verifica uma redução do seu valor com a diminuição do tamanho do cristalito. Podemos fazer uma comparação com o momento efetivo teórico:

$$\mu_{eff}(S) = \mu_B g \sqrt{S(S+1)}. \quad 6.6$$

Em que g é o fator de Landé e S o spin do íon de Mn. Como o composto é de valência mista, tem-se a contribuição de dois spins: Mn^{4+} ($S_1 = 3/2$) com valor de dopagem x , e Mn^{3+} ($S_2 = 2$) com dopagem $1-x$; o fator de Landé é $g = 2$. O momento magnético total é escrito como:

$$\mu_{eff,tot}^2 = x\mu_{eff}^2(S_1) + (1-x)\mu_{eff}^2(S_2). \quad 6.7$$

Substituindo os valores correspondentes com $x = 1/3$ ($\sim 0,333$), o valor teórico calculado é $\mu_{tot} = 4,62 \mu_B$. Conforme **Tabela 5**, os valores do momento efetivo encontrados são da mesma ordem de grandeza do reportado na literatura para compostos da manganita de lantânio [119]. Entretanto, esses valores são menores do que o valor teórico, indicando a contribuição da desordem de Mn^{3+}/Mn^{4+} [120]. Além disso, verifica-se que o momento efetivo tende a diminuir com a redução do tamanho do cristalito, **Tabela 5**. Isso ocorre porque com a diminuição de D_C , há um incremento da casca com íons de Mn desacoplados. O núcleo ferromagnético com momentos alinhados contribui para que o momento efetivo seja diferente de zero. Por outro lado, os momentos randômicos da casca superficial diminuem a interação de dupla troca $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$, causando uma redução do momento médio de forma sistemática [101]. Isso revela que o momento efetivo é afetado por efeitos coletivos de desordem atômica Mn^{3+}/Mn^{4+} no sistema de nanopartículas da manganita em estudo [101].

Comportamento similar foi observado por *Shinde et al.* [22] para $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_3$, associando o efeito da redução do momento efetivo à um incremento da anisotropia de superfície. Atribuímos essa anisotropia a desordem atômica Mn^{3+}/Mn^{4+} ao redor do nanocristal, com o aumento da razão superfície/volume. *Brion et al.* [120] também relataram resultados semelhantes para o sistema $La_{1-\delta}MnO_3$ *bulk*

antiferromagnético, encontrando momento efetivo menor que o valor teórico. Nesse caso, sugeriu a participação de clusters magnéticos Mn^{3+} e Mn^{4+} . Esses dados corroboram a contribuição dos momentos atômicos aleatórios no sistema nanométrico em estudo. Em suma, verifica-se dois dados que apontam para a desordem atômica: a diminuição do momento efetivo com a redução do cristalito e o fato de que os valores experimentais são menores que o valor teórico. Esses dados são uma indicação da randomicidade atômica dos íons de Mn no sistema nanométrico da manganita.

6.3.3 Medidas de magnetização em função do campo para as amostras sintetizadas por sol-gel

Nesta seção, são analisadas as propriedades magnéticas das amostras de nanopartículas de $\text{La}_{0,667}\text{Sr}_{0,333}\text{MnO}_3$, obtidas pelo método sol-gel (LSMPH2800, LSMPH21000, LSMPH4800 e LSMPH41000), pela variação da temperatura e do pH. O pH é um parâmetro físico-químico importante, pois pode modificar as propriedades estruturais, conforme constatado na análise de raios-X e na literatura [105]. As amostras foram caracterizadas por meio de magnetometria de amostra vibrante (MAV), obtendo-se curvas de magnetização em função do campo magnético (M vs. H) e em função da temperatura (M vs. T). A magnetização (M) e o campo magnético (H) estão em unidades do CGS. Os laços de histerese M vs. H estão representados nos gráficos das **Figuras 36** e **37**. As medidas foram feitas nas mesmas condições, na faixa de campo $-6 \text{ kOe} < H < +6 \text{ kOe}$, fixando-se a temperatura da amostra igual a 300 K. Foram extraídos o campo coercitivo (H_C), remanência (M_r) e magnetização de saturação (M_s), anisotropia (b) e desordem magnética (χ).

Uma análise qualitativa dos gráficos das **Figuras 36** e **37** denota um laço de histerese aberto. Observa-se um perfil simétrico sem anomalias, o que sugere a ausência de outras fases magnéticas, conforme verificado na análise de raios-X. Os gráficos na parte inferior direita das **Figuras 36** e **37** mostram uma ampliação, destacando a remanência (M_r) e o campo coercitivo (H_C). As isotermas de magnetização exibem um laço de histerese com campo coercitivo H_C diferente de zero, característico de um sistema ferromagnético [64, 67]. Entretanto, a saturação não é verificada graficamente para um campo máximo $H_{max.} = 6,0 \text{ kOe}$, ou seja, o sistema não atinge um patamar de

saturação. Acima de 1,0 kOe, pode ser observada uma tendência a um comportamento reversível, em que a magnetização aumenta linearmente com o campo sem saturar. Além disso, a inclinação da parte reversível é relativamente alta e a magnetização é bem menor que o valor relatado para manganita *bulk* [34, 52].

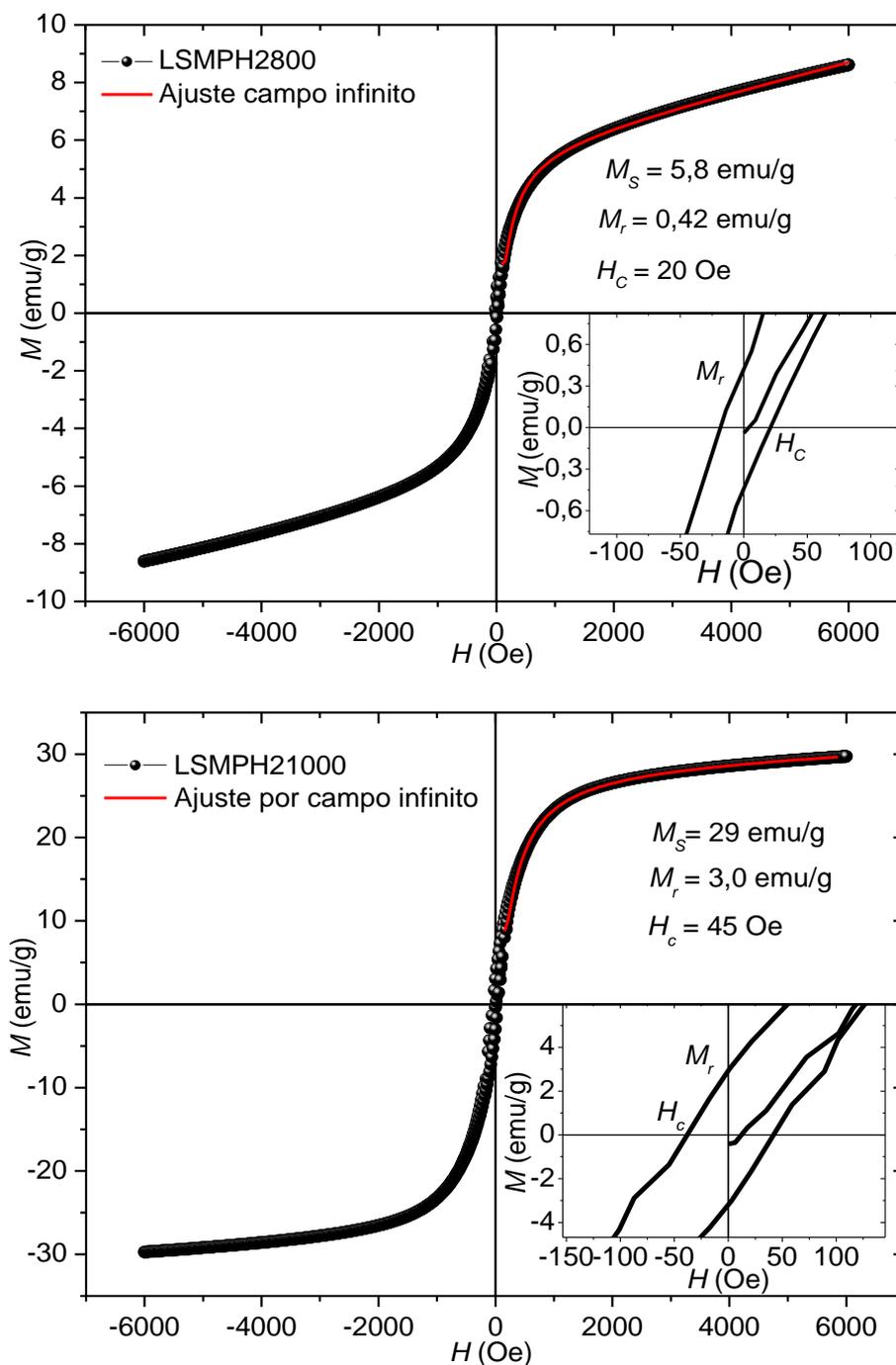


Figura 36 - Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (M vs. H) para amostras LSMPH2800 e LSMPH21000. Na parte inferior direita há um inserte destacando a coercividade (H_c) e remanência (M_r). Acima, tem-se a magnetização de saturação (M_s). Medidas foram realizadas a 300 K.

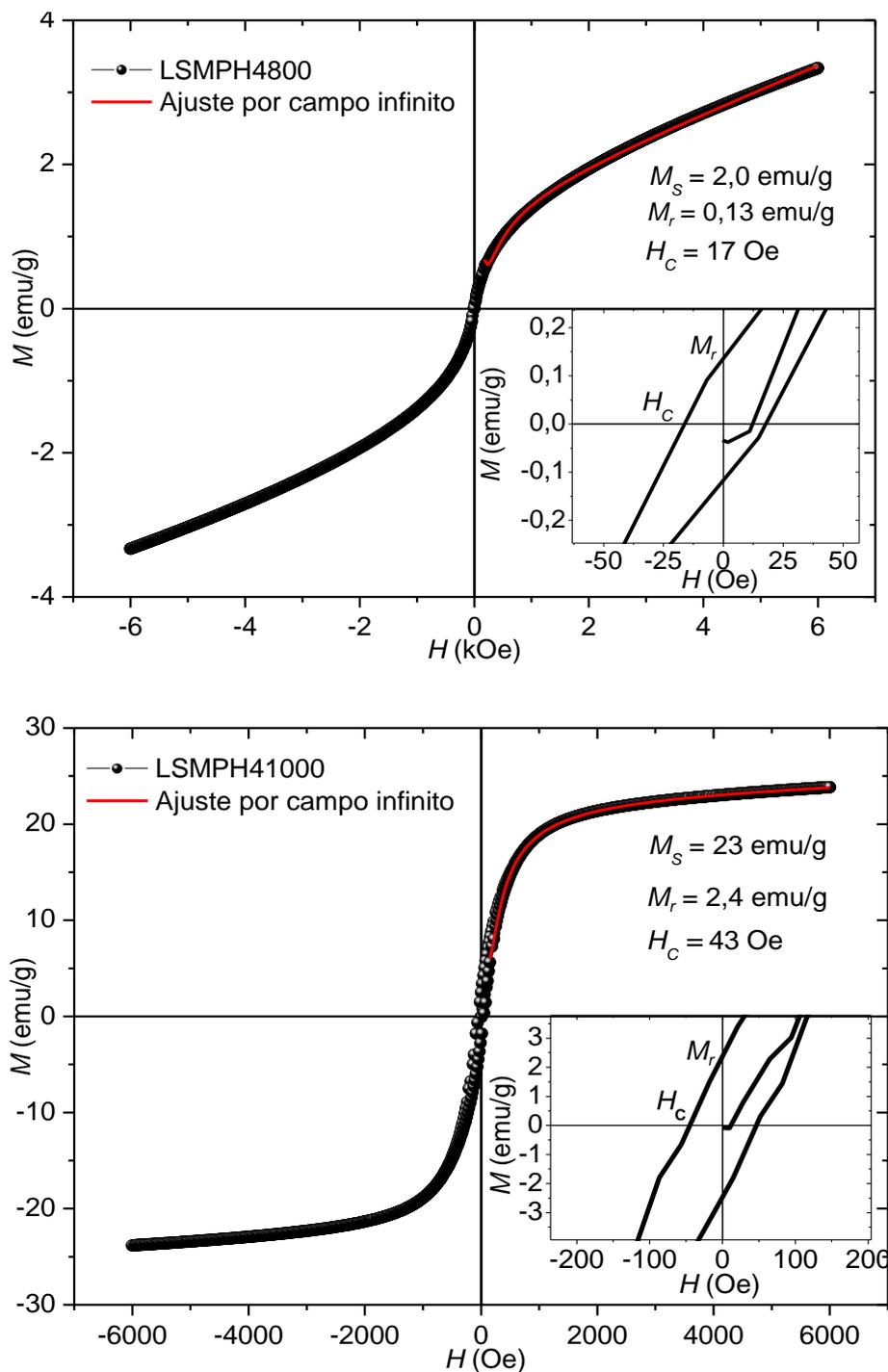


Figura 37 - Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (M vs. H) para amostras LSMPH4800 e LSMPH41000. Na parte inferior direita, há um insert destacando a coercividade (H_C) e remanência (M_R). Acima, tem-se a magnetização de saturação (M_S). Medidas realizadas a 300 K.

Esse comportamento pode ser relacionado aos parâmetros de temperatura e pH de síntese, pois esses podem influenciar o ordenamento atômico, afetando as curvas M

vs. H . Como foi verificado, o controle de temperatura e pH permitiu a obtenção de nanocristais abaixo de 100 nm, suscetível a uma anisotropia associada a formação de momentos atômicos desordenados numa camada superficial [121, 122]. Essa anisotropia de superfície dificulta a saturação da amostra, conforme observado nas **Figuras 36 e 37** [66, 123]. A inclinação da parte reversível é maior para a amostra tratada a 800 °C, nos dois valores de pH. Tal comportamento ocorre porque as nanopartículas a 800 °C têm menor tamanho de cristalito e, portanto, maior desordem atômica no contorno do cristal [121, 124, 125]. Isso demonstra a influência da temperatura sobre o efeito de anisotropia e de randomicidade atômica. Além disso, o pH ácido utilizado (pH = 2 e 4) também pode induzir efeitos com a interferência na dupla troca $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$, por meio da oxidação dos íons $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ [126].

Assim, a casca formada por momentos desordenados torna-se uma fonte de anisotropia superficial (**Figura 31 e 32**), que leva sistematicamente à diminuição da magnetização [101, 122]. A anisotropia superficial é forte, entretanto o núcleo ferromagnético tem momentos alinhados. Isso faz com que o sistema nanométrico ainda tenha característica ferromagnética, visto que H_C e M_r são diferentes de zero, indicando que o sistema não é predominantemente superparamagnético [65, 71]. Sustenta-se, portanto, que as mudanças nas propriedades devem-se, principalmente, ao efeito da casca com $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ desacoplados, influenciada pela mudança da temperatura e do pH. De forma similar, *Sugimoto et al.* [127] demonstraram a influência desses parâmetros sobre as propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de óxido de ferro (Fe_2O_3). Verificaram uma redução da magnetização para pH ácido, atribuindo esse comportamento à mudança no estado de oxidação pela adsorção atômica na rede cristalina.

Apesar de a magnetização não ter saturado, ainda é possível extrair das **Figuras 36 e 37** a magnetização de saturação M_S e, também, parâmetros de anisotropia b e desordem χ através da “law of approach” (equação 3.1) [61, 62]. Os parâmetros M_S , H_C , b e χ estão organizados na **Tabela 6**. Os valores de H_C e M_S são da ordem de grandeza dos valores citados na literatura para manganita nanométrica [123]. Além disso, verifica-se que os valores de M_S são menores e os de H_C maiores que os valores relatados para a manganita *bulk* [34, 52]. Diante do que foi verificado, essa diferença pode ser atribuída ao surgimento da casca desordenada.

Tabela 6 - Parâmetros extraídos da curva M vs. H e tamanho do cristalito para as amostras sintetizadas por sol-gel e co-precipitação.

Parâmetro	Sol-gel				Co-precipitação		
	LSMPH2, pH = 2		LSMPH4, pH = 4		LM25	LSM28	LSM210
T_S (°C)	800	1000	800	1000	500	800	1000
D_C (nm)	39	67	30	61	29	60	97
H_C (Oe)	20	45	17	43	39	34	25
M_S (emu/g)	5,80	29	2,0	23	10	27	33
$b(10^3 \text{ Oe}^2)$	79	61	85	68	45	42	35
$\chi(10^{-4} \text{ emu/gOe})$	10,4	6,3	15,0	7,8	8,5	2,3	1,5
ϵ (nm)	4,8	4,0	5,1	4,4	3,8	3,0	2,6

Também, observa-se na **Tabela 6** que M_S incrementa com elevação da temperatura, isto é, com o aumento dos cristalitos. A coercividade H_C aumenta para as amostras sintetizadas por sol-gel (para os dois valores de pH), mas diminui para as amostras sintetizadas por co-precipitação com o aumento do cristalito. Nesse caso, vale destacar o efeito do pH sobre as amostras sol-gel, pois esse pode afetar os estados de oxidação dos íons $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ [126]. *Riemer et al.* [128] relataram para liga CoFe uma variação dos parâmetros estruturais e da coercividade com a mudança do pH. *Encinas et al.* [129] obtiveram resultados similares para nanofios de cobalto, com os laços de histerese sendo modificados com a mudança do pH. Esses dados reforçam que o pH pode influenciar no ordenamento atômico de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ na manganita nanocristalina.

Isso ocorre porque o pH é um fator determinante na formação dos compostos, pois pode influenciar as substituições dos íons na rede cristalina, conforme demonstrado por *Ebinger et al.* na síntese de óxidos minerais de ferro e manganês [126]. Portanto, o estado de oxidação dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+} , os parâmetros de rede e o tamanho do cristalito (como verificado nos resultados de difração de raios-X e microscopia) podem ser afetados e, conseqüentemente, as propriedades magnéticas [127, 130]. Tal constatação foi relatada para amostras de $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)_z\text{Mn}_z\text{O}_y$ por *Errero et al.* [131], que avaliaram a relação de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ e do conteúdo de oxigênio sobre a propriedade de magnetorresistência. *Miclau et al.* relataram para $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0,96}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_3$ que um conteúdo pequeno de Mn^{3+} foi induzido na matriz Mn^{4+} , pela substituição de manganês por molibdênio, influenciando nas propriedades de transporte e magnéticas do composto [131, 132]. Na **Tabela 6**, analisando os dados em função do pH e temperatura a 800 e

1000 °C, verifica-se que aumentando o pH há uma redução no tamanho dos cristalitos e dos parâmetros M_S e H_C . Por outro lado, os parâmetros de anisotropia (b) e desordem magnética (χ) incrementam, o que evidencia o surgimento de anisotropia superficial. Assim, o aumento do pH, que induz a diminuição do tamanho dos cristais, causa o aumento da quebra das ligações Mn-O-Mn e randomicidade de Mn^{3+}/Mn^{4+} [104].

Da mesma forma, *Guoqing et al.* relataram para nanopartículas de ferrita de bário ($BaFe_{12}O_{19}$), sintetizadas pelo método auto-combustão sol-gel, um comportamento similar [105]. O tamanho do cristalito e os parâmetros magnéticos M_S , M_R e H_C diminuíram com o aumento do pH. Entretanto, foi apresentada apenas uma descrição desse comportamento, sem uma explicação da origem fenomenológica [105]. Em nossa amostra, também ocorre o efeito estrutural, com a diminuição do cristalito, causando um incremento da casca de Mn^{3+}/Mn^{4+} desordenados. Além disso, na manganita de valência mista, o pH pode variar a protonação H^+ , interferindo na concentração dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+} [130, 133]. Nesse caso, a interação com momentos antiparalelos pode levar a diminuição do momento magnético, com a consequente redução de M_S , M_R e H_C . Portanto, o aumento do pH do sol-gel tende a diminuir os valores destes parâmetros para as amostras em análise [105]. Em suma, os parâmetros de anisotropia b e desordem χ são maiores quanto menor o tamanho do cristalito. Isso ocorre pela diminuição da temperatura ou pelo aumento do pH, para os dois conjuntos de amostras. Entretanto, os parâmetros b e χ são relativamente maiores para as amostras sintetizadas por sol-gel, atribuído a influência do pH, o que torna a estrutura mais suscetível à desordem atômica de Mn^{3+}/Mn^{4+} .

6.3.4 Medidas de magnetização em função da temperatura para amostras sintetizadas por sol-gel

As medidas M vs. T também foram realizadas para amostras sintetizadas por sol-gel: LSMPH2800, LSMPH21000, LSMPH4800 e LSMPH41000. Foram feitas curvas ZFC (Zero Field Cooling) e FC (Field Cooling), com intensidade do campo $H = 200$ Oe. O modo ZFC foi executado com o resfriamento inicial da amostra, sem aplicação de campo magnético, até 50 K. Após o resfriamento, foi aplicado um campo magnético de 200 Oe e a amostra foi aquecida até 400 K, medindo-se a magnetização. Posteriormente,

foi resfriada com o campo aplicado e a magnetização foi medida até atingir novamente 50 K. As **Figuras 38** e **39** apresentam as curvas FC/ZFC dessas amostras.

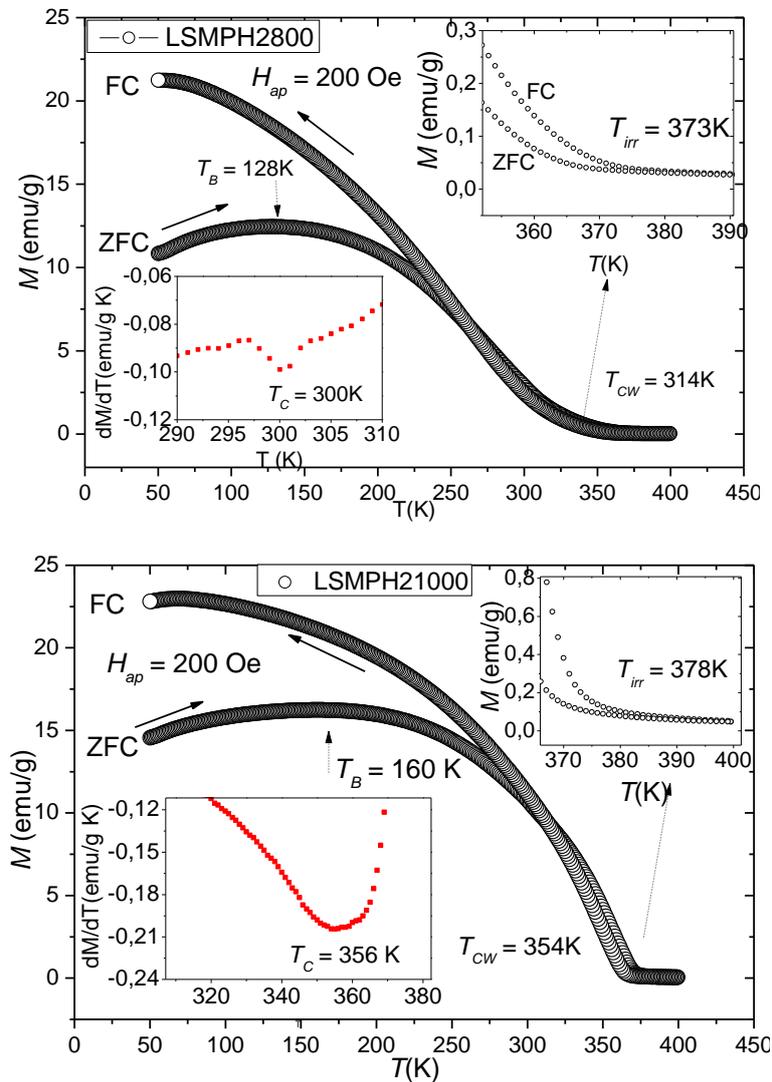


Figura 38 - Curvas da magnetização em função da temperatura nos modos ZFC (Zero Field Cooling) e FC (Field Cooling) para amostras LSMPH2800 e LSMPH21000. As medidas foram feitas com varredura da temperatura entre 50 e 400 K. A curva ZFC foi feita resfriando-se a amostra até 50 K. Depois, foi aquecida com campo aplicado de 200 Oe, medindo a magnetização até 350 K. Em seguida, foi resfriada mantendo-se o campo aplicado de 200 Oe, medindo-se a magnetização até 50 K. Na curva ZFC, há um ponto de máximo que é a temperatura máxima ZFC (T_B). A magnetização FC é maior que a ZFC. O insert superior direito mostra a bifurcação na temperatura de irreversibilidade (T_{irr}), ponto em que as curvas FC e ZFC se separam. O insert inferior esquerdo mostra a curva dM/dT vs. T e a temperatura de transição (T_C) encontrada no ponto de mínimo dessa curva. A temperatura de Curie-Weiss é (T_{CW}).

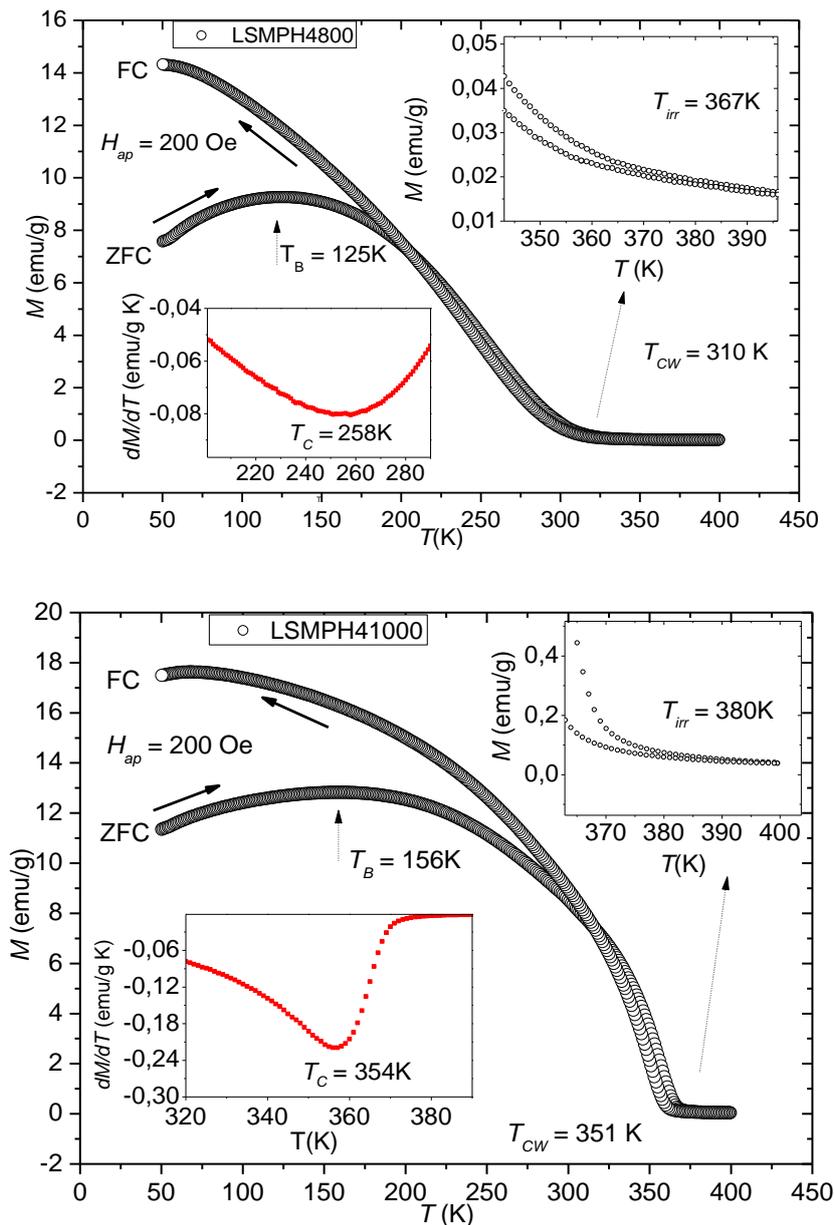


Figura 39 - Curvas da magnetização em função da temperatura nos modos ZFC (Zero Field Cooling) e FC (Field Cooling) para amostras LSMPH4800 e LSMPH41000. As medidas foram feitas com varredura da temperatura entre 50 e 400 K. A curva ZFC foi feita resfriando-se a amostra até 50 K. Depois, foi aquecida com campo aplicado de 200 Oe, medindo a magnetização até 350 K. Em seguida, foi resfriada mantendo-se o campo aplicado de 200 Oe, medindo-se a magnetização até 50 K. Na curva ZFC, há um ponto de máximo que é a temperatura máxima ZFC (T_B). A magnetização FC é maior que a ZFC. O insert superior direito mostra a bifurcação na temperatura de irreversibilidade (T_{irr}), ponto em que as curvas FC e ZFC se separam. O insert inferior esquerdo mostra a curva dM/dT vs. T e a temperatura de transição (T_C) encontrada no ponto de mínimo dessa curva. A temperatura de Curie-Weiss é (T_{CW}).

Ao resfriar a amostra, primeiramente com campo nulo, para realização da curva ZFC, a resposta da magnetização é fortemente influenciada, devido à anisotropia e a desordem atômica. Os momentos randômicos são “congelados” na superfície do nanocristal. Inicialmente, a magnetização M_{ZFC} é pequena em relação à magnetização M_{FC} para o campo de baixa intensidade, devido aos momentos magnéticos de Mn^{3+}/Mn^{4+} bloqueados [134]. A magnetização M_{ZFC} se intensifica com o incremento da temperatura até chegar num valor máximo, na temperatura T_B , em que passa a diminuir. Abaixo de T_B os nanocristais se encontram num estado bloqueado, pois as flutuações térmicas de Mn^{3+}/Mn^{4+} são pequenas. Entretanto, acima de T_B os momentos se encontram em um estado desbloqueado com a desordem térmica aumentando e a magnetização reduzindo. Tal comportamento da ZFC é atribuído à competição entre as flutuações térmicas e a energia de anisotropia com aumento da temperatura e dos momentos magnéticos de superficiais “descongelados” [134].

Por outro lado, na magnetização FC, o material é resfriado com um campo magnético aplicado (200 Oe), levando a magnetização para valores maiores, conforme a desordem térmica e a oscilação dos momentos Mn^{3+}/Mn^{4+} diminuem com o resfriamento. As magnetizações ZFC e a FC se separam na temperatura de irreversibilidade (T_{irr}), tal que para $T < T_{irr}$, as magnetizações $M_{FC} \neq M_{ZFC}$, e a magnetização ZFC têm valores sempre menores que a magnetização FC, conforme já explicado anteriormente [105]. O comportamento das curvas nas **Figuras 38 e 39** é semelhante, qualitativamente, ao das curvas das amostras preparadas por co-precipitação. Entretanto, a influência do pH nas amostras preparadas por sol-gel leva à algumas diferenças quantitativas. Conforme **Tabela 7**, fixando o valor do pH e variando a temperatura de síntese, verifica-se que T_B diminui com a redução do cristalito D_C . Isso ocorre para as amostras sintetizadas por sol-gel e co-precipitação, evidenciando o efeito do aumento da casca desordenada e diminuição do volume ferromagnético, pois $T_B \propto V_C$ [61, 67].

Entretanto, para as amostras sol-gel tratadas a 800 °C e 1000 °C, constata-se que o aumento no pH leva a redução de D_C e T_B . Esse comportamento evidencia que o incremento do pH pode induzir a redução do cristal e interferir no estado de oxidação Mn^{3+}/Mn^{4+} , modificando o mecanismo de dupla troca [118]. Visto que $T_B \propto V_C$, então a camada desordenada também afeta a temperatura T_B , destacando o papel da variação do

pH [134, 135]. De forma similar, uma mudança da irreversibilidade e da temperatura T_B foi observada por *Cannas et al.* [136] para ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) com a variação do pH de síntese.

Tabela 7 - Parâmetros extraídos da curva M vs. T para amostras sintetizadas por sol-gel e co-precipitação							
Parâmetros	Amostras sintetizadas por Sol-gel				Amostras sintetizadas por Co-precipitação		
	LSMPH2 pH = 2		LSMPH4 pH = 4		LSM25	LSM28	LSM210
T_S (°C)	800	1000	800	1000	500	800	1000
D_C (nm)	39	67	30	61	29	60	98
T_B (K)	128	160	125	156	160	197	203
T_{irr} (K)	373	378	367	380	355	386	392
T_C (K)	300	356	258	354	331	360	364
K (erg/cm ³)	983	720	1210	860	1165	650	490

Outro dado que reforça o efeito de desordem sobre os parâmetros de temperatura é constante de anisotropia magnetocristalina. Foi calculada escrevendo $K = 25k_B T_B / V_C$, sendo K a constante de anisotropia, V_C o volume do cristalito e k_B é a constante de Boltzmann. Os valores de K (erg/cm³) estão listados na **Tabela 7**, e são da ordem de grandeza dos valores relatados na literatura para amostras com dopagens próximas a da manganita em análise [137]. Nota-se que K é maior quanto menor D_C , para os dois conjuntos de amostras, seja pela diminuição da temperatura ou pelo aumento do pH, os quais reduzem D_C . Entretanto, nas amostras por sol-gel, o valor de K é relativamente maior, o que sugere que o pH pode modificar a anisotropia do sistema pela adsorção de H^+ , modificando a valência de Mn. *Kazadi et al.* [138] relataram para nanofios de cobalto, um aumento da constante de anisotropia pela diminuição do pH na faixa mais ácida, o que sugere a influência da concentração de H^+ . Nesse caso, o aumento de K pode ser atribuído a redução dos cristais com surgimento de camada de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ desacoplados. Porém, no caso da amostras sintetizadas por sol-gel, a constante K sofre um incremento maior, influenciado pelo pH. Portanto, a existência do estado bloqueado, abaixo de T_B pode ser atribuída ao surgimento dos momentos randômicos “congelados” [61, 67]. A existência de desordem em estados bloqueados foi observada por *Bhowmika et al.* em ligas $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{1,95}\text{Ho}_{0,05}\text{O}_4$ e por *Markovich et al.* [139, 140].

Essa análise também pode ser estendida para verificar o comportamento da irreversibilidade (T_{irr}) e da temperatura de Curie (T_C), determinada pela derivada dM_{ZFC}/dT vs. T , conforme insert nos gráficos M vs. T nas **Figuras 38 e 39** [140]. Essas temperaturas estão listadas na **Tabela 7**. Para valor de pH fixo, a T_C incrementa com o aumento de D_C . Porém, com a temperatura fixa (800 °C e 1000 °C) a T_C reduz com o aumento do pH, em que se verifica uma diminuição de D_C . Assim, nota-se que a temperatura e o valor do pH afetam a temperatura de transição (T_C). Esse fenômeno pode ser relacionado ao aumento da fração de Mn^{3+}/Mn^{4+} desacoplados na casca superficial, com a redução do tamanho do cristalito D_C . Por outro lado, quando comparamos os dois métodos de síntese, verifica-se que a T_C é menor para as amostras preparadas por sol-gel. Isso demonstra também a influência do pH sobre este parâmetro. O valor de K é maior para essas amostras indica uma maior desordem atômica. Sendo assim, sob influência do pH, o sistema fica mais suscetível às flutuações térmicas, o que leva a uma maior redução da temperatura de transição T_C [71, 141].

De forma análoga, constata-se que a temperatura de irreversibilidade T_{irr} tem comportamento similar aos parâmetros T_B e T_C , quando se comparam as temperaturas de síntese, o pH e os métodos de preparação. Dessa forma, nota-se que a irreversibilidade magnética também é afetada pelo efeito de desordem atômica. Além disso, observa-se forte irreversibilidade na magnetização ZFC, com $T_{irr} > T_C > T_B$, o que é um indício do surgimento da camada de íons Mn desordenados, que contribui para o aumento da anisotropia do sistema [142]. Em suma, na **Tabela 7**, quando comparamos os valores das grandezas para os dois métodos, verifica-se que T_B , T_{irr} e T_C são relativamente menores para a amostra sintetizadas por sol-gel, a mesma temperatura. Isso indica que essas grandezas dependem do método e do pH de síntese. Esses fatores podem afetar o tamanho das partículas, clusters e randomicidade de Mn^{3+}/Mn^{4+} , interferindo na interação $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ e causando as diferenças verificadas na **Tabela 7** para manganita nanométrica [67, 68]. Portanto, para verificar o ordenamento magnético nas amostras sintetizadas por sol-gel, também foi feita uma análise com a lei de Curie-Weiss, por meio da equação 6.4 [67]. Os parâmetros dessa lei foram encontrados através de ajuste na parte linear da curva χ^{-1} vs. T , **Figura 40**. Os valores de C e T_{CW} estão listados na **Tabela 8**.

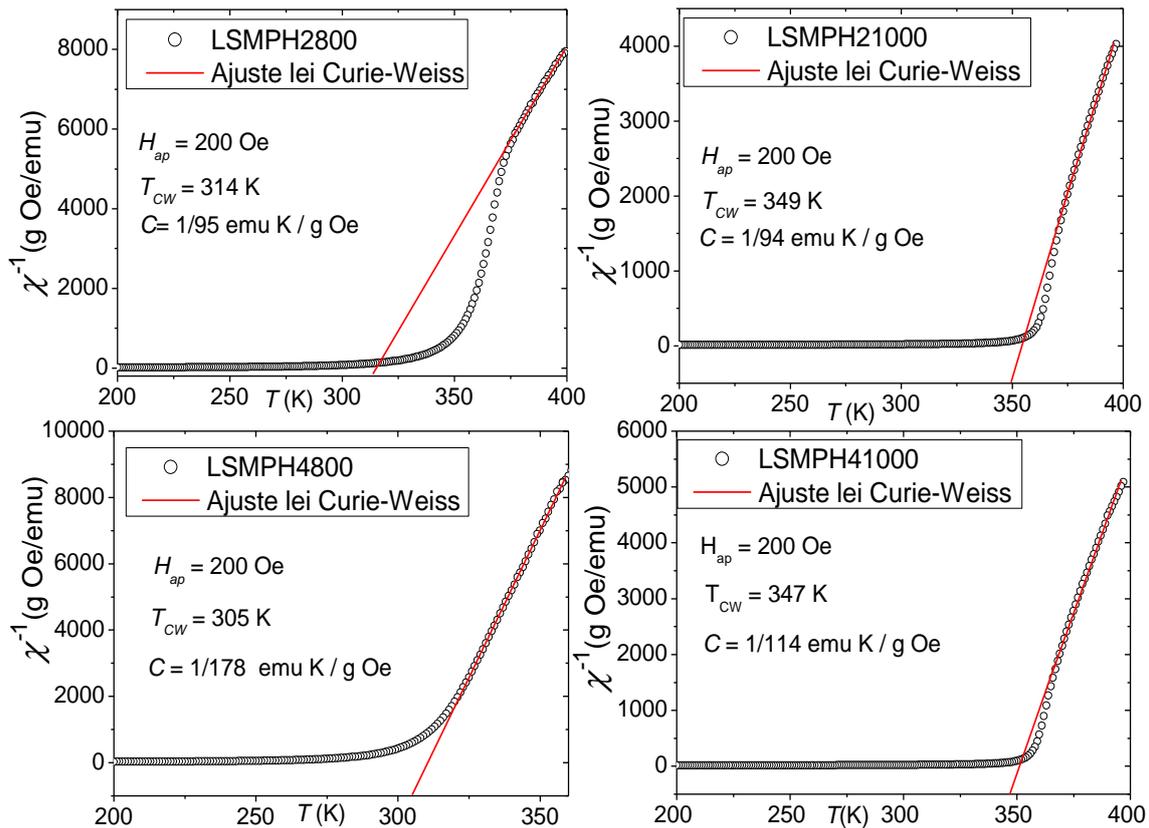


Figura 40- Curvas da susceptibilidade inversa χ^{-1} ($= H/M$) em função da temperatura, ajustada com a lei de Curie-Weiss. Com o ajuste, foi possível calcular a temperatura de Curie-Weiss (T_{CW}) e a constante de Curie (C), que estão destacadas nos gráficos.

Tabela 8 - Parâmetros obtidos com ajuste da lei de Curie-Weiss para amostras sintetizadas por sol-gel e co-precipitação							
Parâmetros	Sol-gel				Co-precipitação		
	LSMPH2		LSMPH4		LSM25	LSM28	LSM210
T_s (°C)	800	1000	800	1000	500	800	1000
D_c (nm)	39	67	30	61	29	60	98
T_{CW} (K)	314	349	305	347	320	353	356
C (emu K/g Oe)	1/94	1/95	1/178	1/114	1/180	1/122	1/119
μ_{eff} (μ_B /molécula)	3,40	3,45	2,5	3,13	2,39	3,03	3,07

Todos os valores de T_{CW} são positivos, o que é indicativo de ordenamento ferromagnético no sistema nanocrystalino, abaixo da temperatura de Curie [67]. Portanto, para o sistema nanométrico da manganita em estudo, esse resultado reforça a ideia da estrutura tipo núcleo-casca, conforme **Figura 24**. Nesse caso, o cristalito é

formado por um núcleo com momentos alinhados com forte interação de dupla troca $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$, que coletivamente dão o caráter ferromagnético do sistema. Por outro lado, a casca com momentos desordenados diminui a interação de dupla troca.

Ainda, para verificar a influência do efeito de desordem no sistema nanométrico, foi calculado o momento efetivo com a equação 6.4. Os valores calculados do momento efetivo estão listados na **Tabela 8**, sendo da mesma ordem de grandeza do reportado na literatura para compostos da manganita de lantânio [116]. Todavia, quando comparamos valores de temperatura e pH, há uma diferença quantitativa, em que podemos verificar a randomicidade atômica dos íons de Mn. Conforme **Tabela 8**, para pH fixo em 2 ou 4, o momento efetivo diminui com a redução do cristalito D_C (ou temperatura). Esse comportamento é similar ao das amostras sintetizadas por co-precipitação e deve-se ao aumento da desordem de atômica $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, que diminui a contribuição dos momentos coletivos para o momento efetivo μ_{eff} . Comportamento similar foi observado por *Shinde et al.* [22] para nanopartículas $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ e por *Pramanik et al.* [21] para nanopartículas $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, associando tal fenômeno ao aumento de anisotropia, ou seja, desordem atômica, em nossa análise.

Entretanto, quando se mantêm as temperaturas fixas, verifica-se que há uma diminuição dos momentos efetivos com aumento do pH. Observa-se que o aumento do pH causa uma diminuição de D_C , o que provoca um incremento da casca atômica. Além disso, o aumento de pH pode variar a protonação, ou seja, a concentração $[\text{H}^+]$, que pode afetar a distribuição de íons de manganês. Consequentemente, isso pode diminuir a interação de dupla troca, gerando os momentos de Mn desacoplados. Os autores *Gok et al* [143] relataram para compostos com polianilina, uma variação do momento μ_{eff} com aumento do pH, tendo atribuído o comportamento a participação da protonação de H^+ na matriz do composto, como sugerimos. Outro dado relevante é que os valores do momento na **Tabela 8** são menores que o valor teórico ($\mu_{tot} = 4,62 \mu_B$) para os dois conjuntos de amostras. Esse dado aponta para o surgimento de desordem atômica com a redução da partícula, levando a diminuição do momento efetivo μ_{eff} , seja pela influência da temperatura ou do pH de síntese. Para relacionar as respostas magnéticas e as propriedades elétricas com a influência da desordem atômica, investigou-se esse efeito por meio de excitação com radiação eletromagnética através de medidas de impedância elétrica. Essa investigação será verificada na próxima seção.

6.4 Medidas de impedância da manganita nanocristalina

6.4.1 Impedância das amostras sintetizadas por co-precipitação

Nesta seção, discutimos os resultados obtidos para as nanopartículas da manganita, obtidos através de medidas de impedância (Z). As medidas foram feitas com um analisador de rede (NA Field Fox), utilizando uma bobina de cobre como dispositivo de teste. Excitações foram feitas na faixa de megahertz (MHz) e gigahertz (GHz). Foi utilizado um campo magnético externo DC, podendo atingir valores até 1,0 kOe. Cada amostra, na forma de pó, foi compactada em um porta-amostra cilíndrico. Em seguida, esse cilindro foi introduzido na bobina de cobre, conectada ao analisador de rede, conforme detalhado na seção 5.4. Assim, foram efetuadas as medidas de impedância para cada amostra. Com os resultados obtidos, foi publicado um artigo, demonstrando o efeito da desordem atômica no sistema nanométrico da manganita, associando propriedades magnéticas e de impedância [144]. O primeiro conjunto estudado foi o das amostras LSM25, LSM26, LSM27, LSM28, LSM29 e LSM210 sintetizadas por co-precipitação. Nas medidas M vs. H , foram observados laços de histerese característicos de um sistema ferromagnético. O perfil simétrico indicou que não existiam outras fases magnéticas. Nas curvas de magnetização, a saturação magnética não foi alcançada para as amostras sintetizadas por co-precipitação e por sol-gel. Verificou-se um comportamento reversível nas curvas M vs. H , com maior inclinação para as amostras com partículas menores [96]. Constatou-se também uma magnetização menor que a da manganita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ *bulk* [34].

Esses comportamentos foram associados a uma maior contribuição de momentos randômicos para anisotropia de superfície no sistema nanométrico. Isso porque menos átomos de Mn possuem acoplamento ferromagnético na interação de dupla troca na superfície das nanopartículas. Essas foram caracterizadas pelo surgimento da casca magnética desordenada, estimada entre 2,6 e 3,8 nm, em decorrência do aumento da razão superfície/volume e assimetria na superfície [101]. Na **Figura 30**, foi observada uma redução na magnetização de saturação M_S com o decréscimo do tamanho do cristalito D_C , atribuído ao aumento da camada de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ desordenada e à redução do núcleo ferromagnético, **Figura 31**. Nesse contexto, as propriedades de impedância (Z) também podem ser afetadas, conforme medições realizadas na faixa de 100 MHz até 250 MHz, verificadas na **Figura 41**.

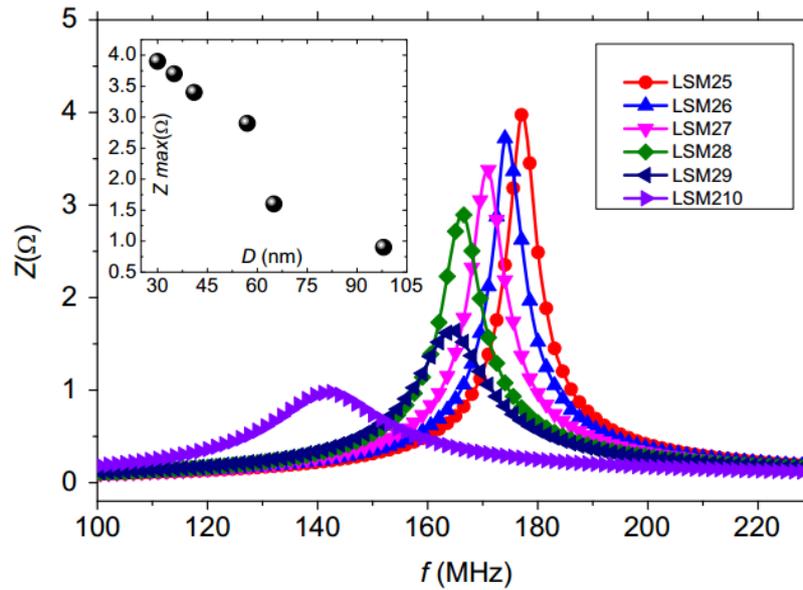


Figura 41 - Impedância (Z) medida em função da frequência do campo eletromagnético para as amostras LSM25-LSM210. No insert superior esquerdo, é mostrada a dependência da impedância máxima Z_{max} em função de D_C [144].

No ponto de máximo dos gráficos da **Figura 41**, têm-se a impedância máxima (Z_{max}) e a frequência máxima (f_M). Essas grandezas crescem com a redução do cristalito, conforme insert superior esquerdo, na **Figura 41**. A ideia inicial de explicar esse fenômeno seria associada ao efeito pelicular nos condutores [145]. Nesse caso, as nanopartículas da manganita levariam aos efeitos indutivos nas medidas de impedância. Entretanto, o comprimento de penetração aqui é maior do que o tamanho do nanocristal, que está abaixo de 100 nm, constatado nas análises por raios-X. Portanto, as nanopartículas são preenchidas pelo campo eletromagnético, sendo total a penetração e absorção da onda eletromagnética pelos momentos atômicos [77]. Assim, o fator principal que aumenta Z_{max} não é o efeito pelicular, mas a desordem atômica superficial com o decréscimo de D_C , que contribui para aumento da anisotropia e da permeabilidade magnética [78]. Essa contribuição pôde ser verificada pelo comportamento do campo coercivo, espessura da casca, parâmetro de anisotropia b e de desordem χ , que incrementaram com a redução do tamanho do cristalito, indicando o aumento dos momentos atômicos desacoplados na superfície, **Figura 31 a 33**.

A correlação de anisotropia e permeabilidade foi relatada por *Wu et al.* [146] no estudo da permeabilidade em altas frequências para partículas de ferro em uma matriz

não-magnética (resina epoxi). Reportaram que a permeabilidade foi influenciada pelo campo de anisotropia, mostrando que o tamanho da partícula desempenhou um papel importante para essa grandeza. Verificaram um incremento da permeabilidade com a redução da partícula na escala nanométrica. Isso evidencia que o aumento da razão superfície/volume leva ao incremento da anisotropia de superfície com aumento da desordem atômica. Os autores *Herzer et al.* [78] estudaram fitas amorfas de composição $\text{Fe}_{74.5-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ com tamanhos de cristais entre 10 nm e 300 nm. Constataram que a permeabilidade magnética, para cristais abaixo de 100 nm, cresceu com a diminuição do cristalito, isto é, com a desordem atômica na superfície dos nanocristais.

Portanto, sabendo que a impedância Z depende da permeabilidade ($Z \propto \sqrt{\mu}$) (equação 3.14), pode-se afirmar que seu aumento (com a redução de D_C) leva à intensificação da impedância. Esse comportamento é possível se tivermos momentos atômicos randômicos, contribuindo para a anisotropia de superfície. Isso gera centros de fixação que aumentam o efeito quando a desordem for maior, à medida que a fração atômica $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ aumenta com o decréscimo do cristalito. A **Figura 42** estabelece uma relação entre a saturação magnética e o máximo da impedância. Nesse gráfico, foram reunidas as propriedades magnéticas e de impedância, como uma correlação entre a resposta magnética e a elétrica AC, relacionadas com os momentos de Mn desordenados nas nanopartículas. O gráfico demonstra que quanto menor a magnetização, maior é a impedância máxima, pois aumenta a penetração da onda eletromagnética com a desordem atômica.

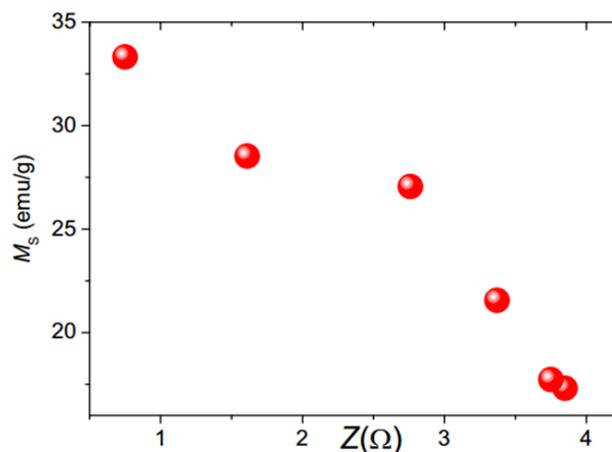


Figura 42 - Correlação entre Z e a magnetização de saturação M_s para amostras da manganita. A magnetização diminui com o aumento dos valores de impedância máxima [144].

Em uma segunda parte do estudo com impedância, foram realizadas medidas com varredura na faixa de gigahertz (GHz) e um campo magnético DC aplicado. Nas **Figuras 43** e **44** e inserts superiores, observa-se que a intensidade da impedância máxima ($Z_{max.}$) varia de 83 a 275 Ω . A frequência do pico máximo (f_M) varia entre 1,94 e 2,04 GHz, com o aumento do campo magnético externo de 0 a 1010 Oe.

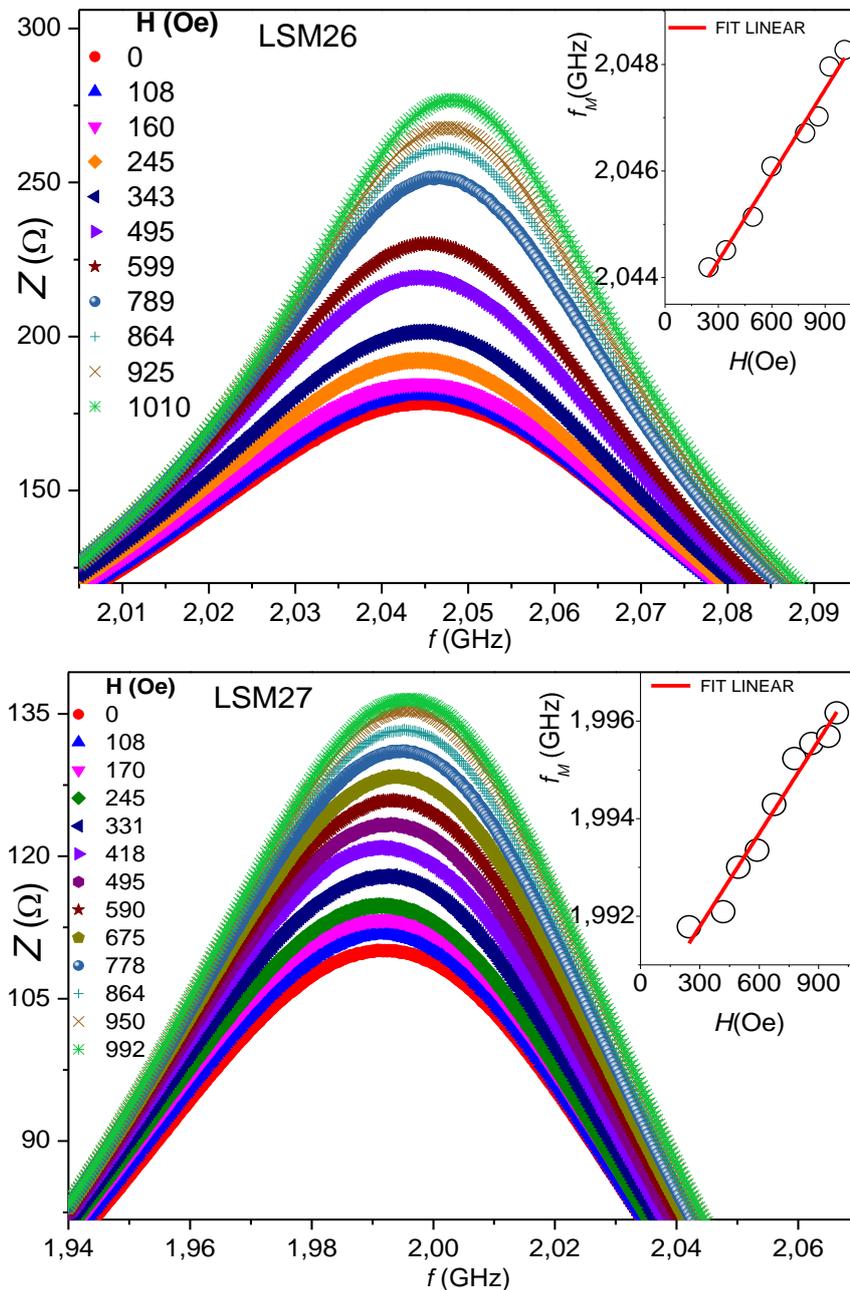


Figura 43 - Medidas de impedância em função da frequência com variação do campo magnético DC para as amostras LSM26 e LSM27. A varredura com RF foi feita até cerca de 2,07 GHz. O campo DC foi incrementado de 0 a 1 kOe para cada varredura. Observa-se que a impedância máxima aumenta com a intensidade do campo DC. O insert superior direito mostra que a dependência de f_M com H é linear.

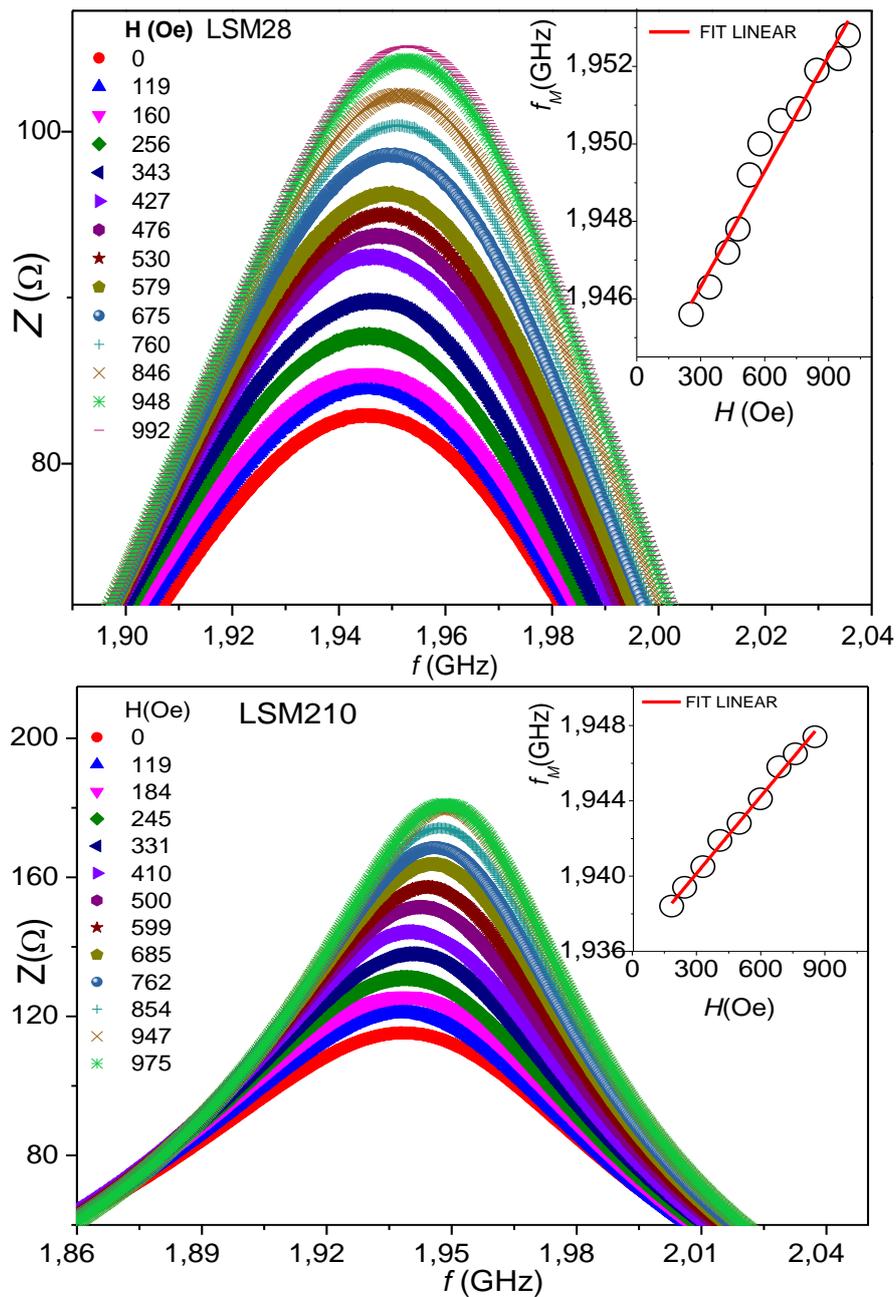


Figura 44 - Medidas de impedância em função da frequência com variação do campo magnético DC para as amostras LSM28 e LSM210. A varredura com onda de RF foi feita até cerca de 2,07 GHz. O campo DC foi incrementado de 0 a 1 kOe para cada varredura. Observa-se que a impedância máxima aumenta com a intensidade do campo DC. O insert superior direito mostra que a dependência de f_M com H é linear.

Esse aumento de Z_{max} e da frequência f_M ocorre porque há uma maior absorção da radiação por parte dos momentos atômicos randômicos à medida que o campo magnético DC aumenta e interage com o sistema [147]. Esse comportamento pode ser

entendido considerando a estrutura eletrônica de Mn^{3+} e Mn^{4+} , em que o elétron e_g^1 do orbital d de Mn^{3+} é eletronicamente ativo [47]. Como os elétrons de condução estão polarizados dentro de um domínio magnético, são facilmente transferidos entre os pares Mn^{3+} e Mn^{4+} pelo mecanismo de dupla troca [47]. Porém, esses elétrons e_g^1 sofrem forte espalhamento devido à desordem no contorno dos nanocristais [30]. Com a aplicação de um campo magnético DC na presença do campo AC da radiofrequência, há uma oscilação dos momentos de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ na direção de H_{DC} (quando H_{dc} e H_{ac} são paralelos). Dessa forma, o sistema absorve a radiação, levando ao aumento da impedância Z_{max} e da frequência f_M , com um possível fluxo do elétron e_g^1 , que transporta o spin entre cristais conectados [147]. Além disso, avaliando a dependência da frequência f_M com o tamanho do cristalito, verifica-se para campo externo nulo e valores de campo 50, 550 e 900 Oe, por exemplo, que a frequência máxima f_M tem a tendência de incrementar com a redução do cristalito, **Figura 45**. Isso pode ser explicado considerando a seguinte expressão (adaptada de [148]):

$$f_M = \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)(H + H_{eff}). \quad 6.8$$

A grandeza H_{eff} fornece uma medida do campo efetivo ($H_{eff} = 2\pi f_M(0)/\gamma$). A inclinação dá o valor da razão giromagnética (γ). Em sistemas nanométricos, há uma grande contribuição da anisotropia de superfície, tal que o campo efetivo $H_{eff} \propto K_S/D_C$. A grandeza K_S é a constante de anisotropia de superfície [149]. Assim, para cada valor de campo (H) fixo, constata-se que com a redução de D_C e aumento de K_S (com aumento da casca desordenada), a frequência máxima f_M tende a se intensificar, conforme observado na **Figura 45**. *Tada et al.* [150] relataram comportamento similar para filmes finos policristalinos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ excitados numa faixa de gigahertz. Enquanto o tamanho de cristalito diminuiu de 63 para 30 nm, a frequência de ressonância para o filme aumentou de 0,8 para 1,9 GHz. Para esses filmes, o campo de anisotropia foi induzido pelo efeito de contorno e superfície, tal que um tamanho de cristalito menor apresentou um campo de anisotropia maior. Esse comportamento foi atribuído ao efeito de anisotropia de superfície, que também ocorre na manganita nanocristalina em estudo, devido ao aumento da razão superfície/volume com intensificação da desordem atômica $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ na superfície dos nanocristais.

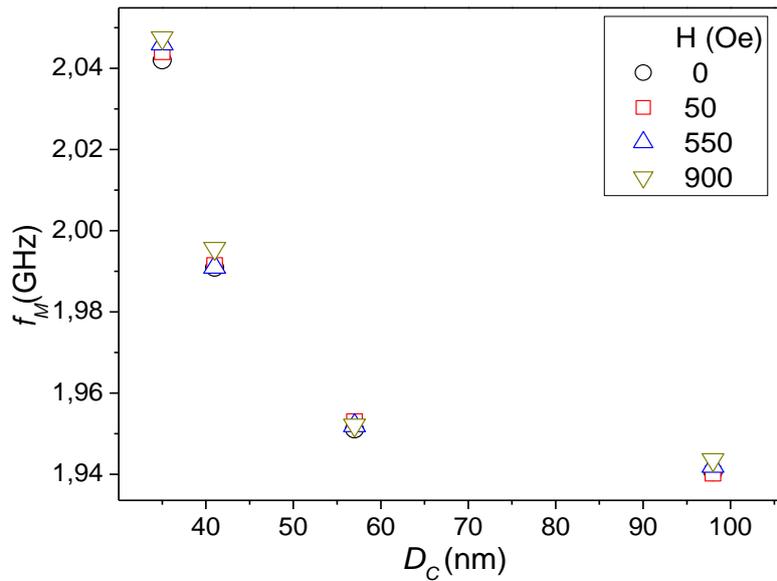


Figura 45 - Dependência da frequência máxima f_M em função do tamanho do cristalito. A frequência diminui com aumento do tamanho do cristalito D_C para os valores mostrados de campo magnético.

Ainda, podemos verificar a frequência máxima (f_M) em função do campo externo (H) (com D_C fixo), conforme insert no lado superior direito das **Figuras 43 e 44**. Nota-se um regime linear, em todos os casos, o que indica uma proporcionalidade entre essas grandezas. Portanto, as curvas f_M vs. H podem ser ajustadas usando a equação 6.8, permitindo obter γ e H_{eff} para cada amostra. Na **Figura 46**, verifica-se a dependência da razão giromagnética (γ) e do campo efetivo (H_{eff}) em função de D_C . Esses valores de γ são da mesma ordem de grandeza dos valores relatados para a manganita com concentração próxima a da manganita em estudo [151]. Os valores de γ são típicos para os íons de estado de configuração $3d$, que é o caso do manganês [150]. Observa-se que o valor de γ diminui com a redução de D_C . Porém, o campo efetivo (H_{eff}) aumenta com essa redução, visto que são grandezas dependentes inversamente ($H_{eff} = 2\pi f_M(0)/\gamma$). A redução de γ está associada à desordem atômica de superfície, que diminui o fator de rotação dos íons de manganês Mn^{3+}/Mn^{4+} desacoplados ao redor dos nanocristais. Resultado similar foi observado por *Kuanr et al.* [148] para nanopartículas de Fe_3O_4 com e sem revestimento de ouro. *Gazeau et al.* [152] também observaram comportamento análogo para óxidos $\gamma-Fe_2O_3$, atribuindo o fenômeno a anisotropia de superfície. No caso das magnanitas, a casca com Mn^{3+}/Mn^{4+} desacoplados é quem contribui para essa anisotropia de superfície.

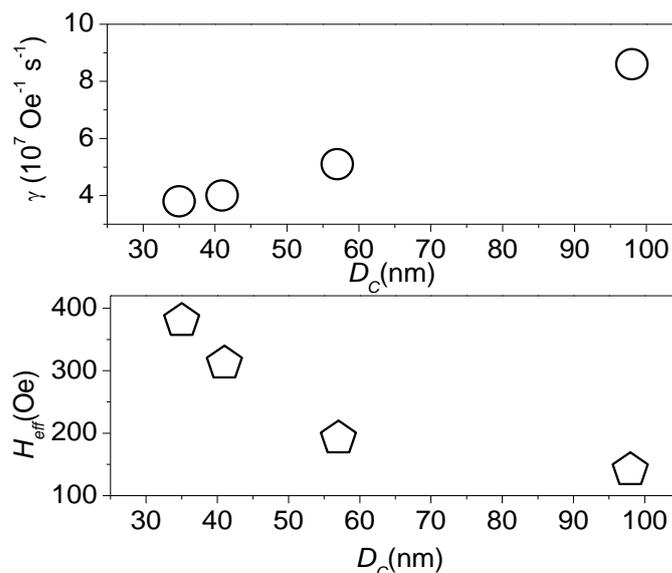


Figura 46 - Dependência da razão giromagnética (a) e campo efetivo (b) com tamanho do cristalito. A razão giromagnética (γ) aumenta com o aumento de D_c . Por outro lado, o campo efetivo (H_{eff}) diminui com o incremento de D_c .

Por outro lado, o campo efetivo H_{eff} tem várias contribuições, como a do campo de desmagnetização e do campo de anisotropia de superfície, tal que $H_{eff} \propto K_S/D_C$ para sistemas nanométricos [149, 150]. Assim, o incremento de H_{eff} e redução da razão giromagnética (γ) com a diminuição de D_C podem ser atribuídos ao surgimento da casca atômica desordenada, que leva ao incremento da anisotropia de superfície. Portanto, nesse caso, o campo efetivo necessário para alinhamento dos momentos randômicos é maior. *Bakuzis et al.* [153] observaram para nanopartículas MnFe_2O_4 que o campo de anisotropia aumentou com a redução da partícula, atribuindo tal efeito ao surgimento da anisotropia superficial e da assimetria na superfície.

De forma semelhante, *Viau et al.* [154] relataram para nanopartículas de Co-Ni que o campo de anisotropia incrementou com a redução da partícula. Isso reforça que com o decréscimo cristalito há a intensificação da anisotropia superficial. Portanto, esse efeito para as amostras da manganita pode ser associado ao surgimento da casca atômica de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, em decorrência da quebra das ligações Mn-O-Mn [147], elevando o campo efetivo H_{eff} . De fato, verificamos nos resultados de M vs. H , que os parâmetros de anisotropia b e desordem χ aumentam com a redução do cristal, indicando momentos $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ desacoplados. Assim, a anisotropia na superfície pode ser atribuída à redução da interação de dupla troca ao redor do nanocristal [150].

6.4.2 Impedância das amostras sintetizadas por sol-gel

Neste tópico, verificamos os resultados para as amostras sintetizadas por sol-gel. Nas **Figuras 47 e 48**, observa-se que impedância máxima (Z_{max}) aumenta com a aplicação do campo magnético, variando entre 0 e 1000 Oe. A impedância Z_{max} aumenta pela mesma origem já verificada para as amostras sintetizadas por co-precipitação, devido à penetração e absorção do campo eletromagnético ao interagir com os momentos magnéticos de Mn^{3+}/Mn^{4+} no sistema de nanopartículas.

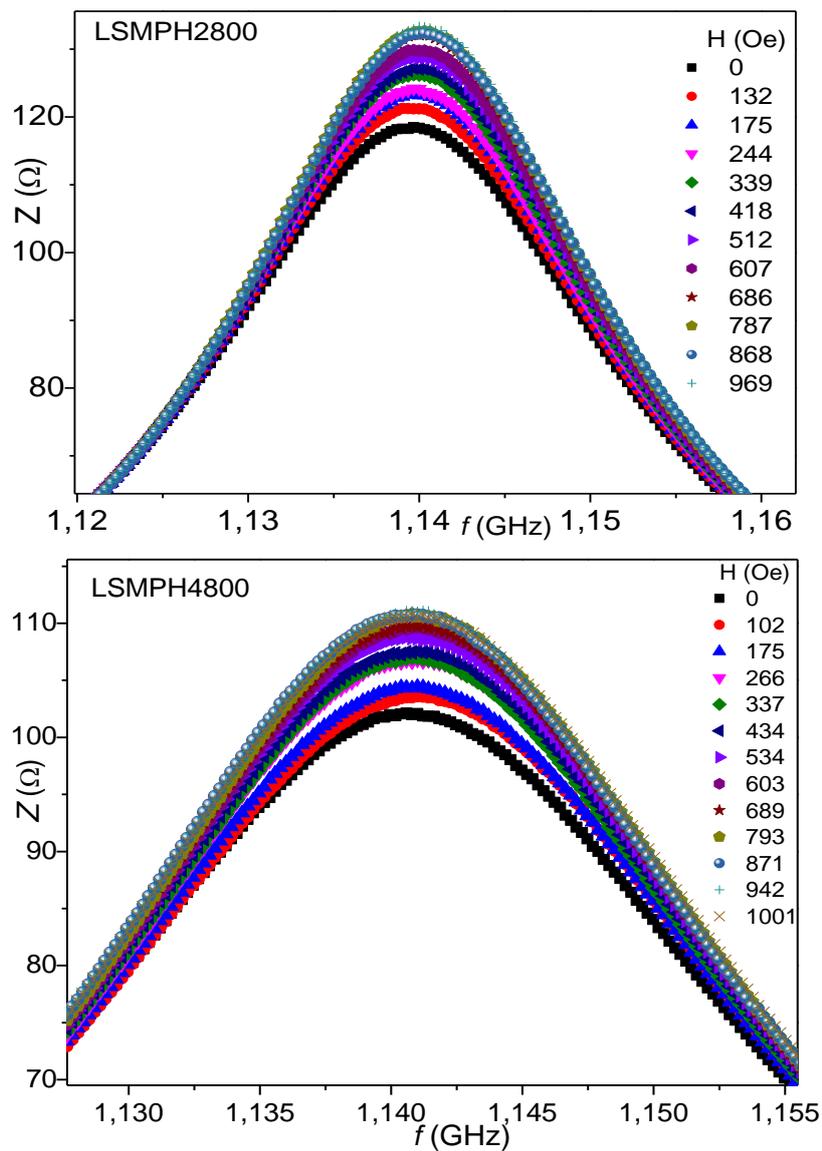


Figura 47 - Medidas de impedância em função da frequência e variação do campo magnético entre 0 e 1 kOe para amostras sintetizadas por sol-gel em pH = 2 e pH = 4 a 800°C. A impedância máxima aumenta com o aumento do campo magnético H .

Como comentado, o campo magnético DC tende oscilar os momentos atômicos em sua direção, aumentando a penetração da radiofrequência através da casca com os momentos de Mn randômicos [144]. Entretanto, para as amostras LSMPH2800 e LSMPH4800 com cristais menores ($D_C = 30$ e 39 nm), praticamente não foi observado aumento na frequência f_M do pico de impedância, com aumento do campo externo, **Figura 47**. Porém, o efeito ocorre para as amostras LSMPH21000 e LSMPH41000 com cristais maiores ($D_C = 61$ e 67 nm), conforme constatado na **Figura 48**.

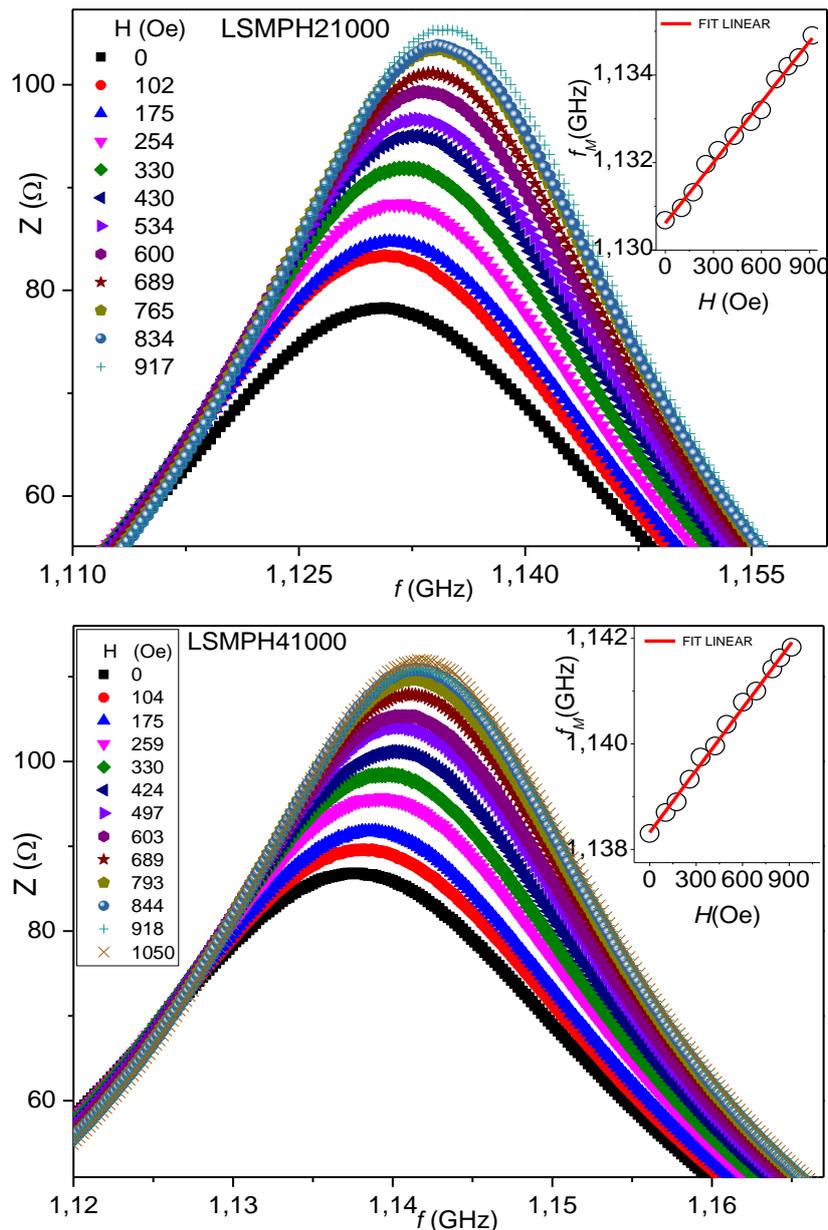


Figura 48 - Medidas de impedância em função da frequência e variação do campo magnético entre 0 e 1 kOe para amostras sintetizadas por sol-gel em pH = 2 e pH = 4 a 1000°C. A impedância máxima aumenta com o aumento do campo magnético H .

O fato de a frequência máxima f_M não variar com aumento do campo magnético (**Figura 47**) pode estar associado a uma maior anisotropia e desordem atômica, em virtude de menor temperatura de síntese e influência do pH ácido. Isso porque foi verificado que os parâmetros de anisotropia b e desordem χ são relativamente maiores para essas amostras (ver **Tabela 6**). Além disso, o pH ácido em baixa temperatura de síntese (800°C) pode afetar o estado eletrônico de Mn^{3+} , tornando mais difícil o transporte do spin do elétron e_g^1 de Mn^{3+} [147]. Entretanto, a impedância Z varia conforme os gráficos da **Figura 47**. Isso porque a radiofrequência é absorvida pelos momentos atômicos com o aumento do campo DC na presença do campo AC. Isso promove oscilações dos momentos na direção do campo DC, mesmo que esse não seja suficiente para variar f_M (equação 6.8), provocando o transporte do elétron e_g^1 .

Por outro lado, para as amostras LSMPH21000 e LSMPH41000 ($D_C = 61$ e 67 nm), sintetizadas a maior temperatura, observa-se a variação da impedância Z e da frequência f_M com aumento do campo DC (**Figura 48**). Isso ocorre de modo similar às amostras sintetizadas por co-precipitação. Nota-se um comportamento linear nos gráficos inserts superiores da **Figura 48**, que foram ajustados com a expressão 6.8. O fator giromagnético foi $2,3 \times 10^7$ Oe $^{-1}$ s $^{-1}$ e $1,96 \times 10^7$ Oe $^{-1}$ s $^{-1}$; e o campo efetivo de 445 e 490 Oe para LSMPH21000 e LSMPH41000, respectivamente. Os valores do fator giromagnético são relativamente menores, e os do campo efetivo são relativamente maiores que os valores das amostras sintetizadas por co-precipitação, conforme gráfico da **Figura 46**. Isso aponta para uma maior influência do pH sobre o desacoplamento dos íons Mn nas amostras sintetizadas por sol-gel, como já foi constatado através de outros parâmetros.

Portanto, as medidas de impedância associadas às magnéticas demonstram a ocorrência do efeito da desordem atômica no sistema de nanopartículas da manganita. Dessa forma, conseguimos verificar que a desordem de Mn^{3+}/Mn^{4+} , com a modificação da temperatura ou pH é determinante na manganita nanométrica, com influência significativa, capaz de afetar as propriedades magnéticas e de impedância. Logo, a desordem atômica deve ser levada em consideração na tecnologia com sistemas nanométricos da manganita, tais como aplicações biomédicas, sensores magnéticos e gravação magnética.

7 CONCLUSÕES

Nesta tese, foi investigado o efeito de desordem atômica Mn^{3+}/Mn^{4+} para o sistema da manganita $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x \sim 0,333$) nanocristalina, por meio de propriedades magnéticas e de impedância. A síntese de nanopartículas foi feita pelo método co-precipitação e sol-gel, variando-se a temperatura e o pH.

A manganita apresentou fase única, constatada por medidas de difração de raios-X. As nanopartículas apresentaram tamanho médio de cristalito abaixo de 100 nm, confirmando, portanto, a existência de um sistema nanocristalino. O parâmetro de rede, o volume da célula e o tamanho do cristalito médio diminuíram com a redução da temperatura ou com aumento do pH. Isso indicou que há uma redução da rede cristalina com a influência da temperatura/pH de síntese, elevando a razão superfície/volume e a fração de íons Mn^{3+}/Mn^{4+} desacoplados na superfície do nanocristal.

A análise por meio de espectroscopia por dispersão em energia (EDS) confirmou a presença dos elementos da composição analítica da manganita. As micrografias por microscopia eletrônica de varredura mostraram a morfologia do sistema com nanopartículas de formato arredondado e tamanho abaixo de 400 nm. As amostras sintetizadas a menor temperatura apresentaram-se menos agregadas, aumentando a superfície de contato, o que tornou o sistema mais suscetível ao efeito de randomicidade atômica na região da superfície dos nanocristais.

Os laços de histerese demonstraram um comportamento característico de um sistema ferromagnético, mas sem atingir a saturação, indicando o efeito de desordem dos momentos atômicos Mn^{3+}/Mn^{4+} numa casca ao redor do nanocristal. Esse resultado ficou mais evidente com a diminuição da magnetização de saturação e o aumento da coercividade com a redução do tamanho do cristalito, pela influência da temperatura e do pH de síntese.

A espessura da casca magneticamente “morta” calculada variou entre 2,6 e 3,8 nm. Isso corroborou a existência da camada com momentos Mn^{3+}/Mn^{4+} randômicos na superfície do nanocristal. Outro dado que reforçou a existência da camada desordenada foi que o parâmetro de anisotropia (b) e o de desordem magnética (χ) aumentaram com a redução do cristalito, apontando para a existência de momentos desacoplados do mecanismo de dupla troca. Os valores desses parâmetros foram maiores para as

amostras sintetizadas por sol-gel, indicando maior influência do pH na ruptura da interação de dupla troca e formação da casca desordenada.

O valor do diâmetro crítico $D_p = 19$ nm demonstrou que o sistema não era superparamagnético, apontando, portanto, que as modificações das propriedades ferromagnéticas eram afetadas por efeitos de momentos desacoplados. Os parâmetros de temperatura das curvas M vs T também demonstram a existência do efeito de desordem. A temperatura de transição, de máxima ZFC e de irreversibilidade diminuíram com a redução do cristalito, demonstrando o aumento da casca desordenada e decréscimo do volume ferromagnético. Além disso, o momento magnético efetivo reduziu com a diminuição do cristalito, indicando aumento da desordem sistemática. Os parâmetros extraídos das medidas M vs. H e M vs. T apresentaram diferenças entre os métodos de co-precipitação e sol-gel, atribuídas a uma maior influência do pH sobre os momentos de Mn randômicos nas amostras sintetizadas por sol-gel.

Por fim, as medidas de impedância também demonstraram a existência da casca de Mn desordenada. Para excitações com radiação sem campo externo, foi verificado que a impedância incrementou com o decréscimo do cristalito, devido à modificação da permeabilidade pelo aumento dos momentos magnéticos aleatórios. As excitações feitas com campo DC aplicado demonstraram que a interação com campo externo foi capaz de aumentar a impedância, associada à absorção da radiação pelos momentos de Mn^{3+}/Mn^{4+} . Essas medidas associadas às respostas magnéticas corroboraram a ocorrência de desordem atômica de Mn^{3+}/Mn^{4+} para manganita nanocristalina, conforme proposto no início.

8 PERSPECTIVAS

Neste trabalho, foi possível verificar os efeitos de momentos magnéticos randômicos, associados aos íons Mn^{3+}/Mn^{4+} para manganita nanométrica. Tal comportamento foi verificado por meio de medidas magnéticas e de impedância elétrica. Ainda, pode-se explorar o efeito de desordem utilizando outras técnicas, cujos dados possam ser correlacionados com os resultados obtidos neste trabalho. Assim, propomos:

- 1- Estudo do desacoplamento de Mn^{3+}/Mn^{4+} , por meio de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), associado às medidas de difração de raios-X.
- 2- Estudo por ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e ressonância magnética nuclear (RMN), para compreender profundamente a influência da desordem atômica Mn^{3+}/Mn^{4+} em sistemas nanométricos da manganita.
- 3- Investigar por ressonância ferromagnética (FMR) a influência da desordem atômica sobre o sinal de ressonância e a dinâmica de spin, para possíveis aplicações em gravação magnética.
- 4- Estudos por meio de medidas de transporte como magnetorresistência, juntamente com estudos de magnetoimpedância, avaliando influência da desordem atômica sobre espalhamento e dinâmica de spin, verificando possíveis aplicações em sensores magnéticos.

REFERÊNCIAS

- [1] JONKER, G. H.; VAN SANTEN, J. H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, v. 16, n. 3, p. 337-349, 1950.
- [2] VAN SANTEN, J. H.; JONKER, G. H. Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, v. 16, n. 3, p. 599-600, 1950.
- [3] ZENER, C. Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. *Physics. Review*. 82, p. 403-405, 1951.
- [4] COEY, J. M. D.; VIRET, M. V.; VON MOLNAR, S. Mixed-valence manganites. *Advances in physics*, v. 48, n. 2, p. 167-293, 1999.
- [5] KUSTERS, R. M. et al. Magnetoresistance measurements on the magnetic semiconductor Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO₃. *Physica B: Condensed Matter*, v. 155, n. 1-3, p. 362-365, 1989.
- [6] VON HELMOLT, R. et al. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x ferromagnetic films. *Physical Review Letters*, v. 71, n. 14, p. 2331, 1993.
- [7] CHINNASAMY, C. N. et al. Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearly monodispersed CoFe₂O₄ nanoparticles. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 14, p. 2862-2864, 2003.
- [8] PETRACIC, O. Superparamagnetic nanoparticle ensembles. *Superlattices and Microstructures*, v. 47, n. 5, p. 569-578, 2010.
- [9] RINALDI-MONTES, N. et al. Scrutinizing the role of size reduction on the exchange bias and dynamic magnetic behavior in NiO nanoparticles. *Nanotechnology*, v. 26, n. 30, p. 305705, 2015.
- 10 [4] FIORANI, D (Ed.). *Surface effects in magnetic nanoparticles*. Springer Science & Business Media, 2005.
- [11] GANGOPADHYAY, S. et al. Magnetic properties of ultrafine iron particles. *Physical Review B*, v. 45, n. 17, p. 9778, 1992

- [12] SURYANARAYANA, C.; KOCH, C. C. Nanostructured materials. In: Pergamon Materials Series. Pergamon, 1999. p. 313-344.
- [13] KODAMA, R. H. et al. Surface spin disorder in ferrite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 81, n. 8, p. 5552-5557, 1997.
- [14] HADJIPANAYIS, G. C.; SIEGEL, R. W. (Ed.). Nanophase materials: Synthesis-properties-applications. Springer Science & Business Media, 2012.
- [15] MARKOVICH, V. et al. Spin-glass-like properties of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ nanoparticles ensembles. *Physical Review B*, v. 81, n. 13, p. 134440, 2010.
- [16] PENG, Y.-K.; TSANG, S. C. E.; CHOU, P.T. Chemical design of nanoprobes for T1-weighted magnetic resonance imaging. *Materials Today*, v. 19, n. 6, p. 336-348, 2016.
- [17] SANCHEZ, R. D. et al. Particle size effects on magnetic properties of yttrium iron garnets prepared by a sol-gel method. *Journal of magnetism and magnetic materials*, v. 247, n. 1, p. 92-98, 2002.
- [18] SUN, S. W.; O'HANDLEY, R. C. Surface magnetoelastic coupling. *Physical review letters*, v. 66, n. 21, p. 2798, 1991.
- [19] PEROVIC, M. et al. Spin-glass dynamics in interacting nanoparticle system $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtained by mechanochemical milling. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 13, n. 12, p. 6805-6811, 2011.
- [20] LI, R. W. et al. Superparamagnetism and transport properties of ultrafine $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ powders. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 13, n. 1, p. 141, 2001.
- [21] PRAMANIK, A. K.; BANERJEE, A. Interparticle interaction and crossover in critical lines on field-temperature plane in $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ nanoparticles. *Physical Review B*, v. 82, n. 9, p. 094402, 2010.
- [22] SHINDE, K. P.; PAWAR, S. S.; PAWAR, S. H. Influence of annealing temperature on morphological and magnetic properties of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 23, p. 9996-9999, 2011.

- [23] ROZENBERG, E. et al. Nanometer size effect on magnetic order in $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$: predominant influence of doped electron localization. *Physical Review B*, v. 78, n. 5, p. 052405, 2008.
- [24] PENA, C. F. et al. Structural and magnetic analysis of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ nanoparticles thermally treated: Acoustic detection of the magnetocaloric effect. *Physica B: Condensed Matter*, v. 523, p. 39-44, 2017.
- [25] SARKAR, T. et al. Structural, magnetic, and transport properties of nanoparticles of the manganite $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. *Journal of applied physics*, v. 101, n. 12, p. 124307, 2007.
- [26] ROMERO, M. et al. The effect of manganite nanoparticle addition on the low field magnetoresistance of polyaniline. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 3, n. 46, p. 12040-12047, 2015.
- [27] LIN, C. T. et al. Nanograin magnetoresistive manganite coatings for EMI shielding against directed energy pulses. *Progress in organic coatings*, v. 47, n. 3, p. 190-197, 2003.
- [28] GIRI, A. et al. Functionalization of manganite nanoparticles and their interaction with biologically relevant small ligands: Picosecond time-resolved FRET studies. *Nanoscale*, v. 2, n. 12, p. 2704-2709, 2010.
- [29] KAČENKA, M. et al. Fluorescent magnetic nanoparticles for cell labeling: flux synthesis of manganite particles and novel functionalization of silica shell. *Journal of colloid and interface science*, v. 447, p. 97-106, 2015
- [30] BRINK, J.; KHOMSKII, D. Double exchange via degenerate orbitals. *Physical review letters*, v. 82, n. 5, p. 1016, 1999.
- [31] LAKSHMI, Y. Kalyana; REDDY, P. Venugopal. Influence of sintering temperature and oxygen stoichiometry on electrical transport properties of $\text{La}_{0.67}\text{Na}_{0.33}\text{MnO}_3$ manganite. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 470, n. 1, p. 67-74, 2009.
- [32] YUE, Zhenxing et al. Synthesis of nanocrystalline ferrites by sol-gel combustion process: the influence of pH value of solution. *Journal of magnetism and magnetic materials*, v. 270, n. 1, p. 216-223, 2004.

- [33] FRITSCH, S. et al. Correlation between the structure, the microstructure and the electrical properties of nickel manganite negative temperature coefficient (NTC) thermistors. *Solid State Ionics*, v. 109, n. 3, p. 229-237, 1998.
- [34] HEMBERGER, J. et al. Structural, magnetic, and electrical properties of single-crystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.4 < x < 0.85$). *Physical Review B*, v. 66, n. 9, p. 094410, 2002.
- [35] RATHOD, K. N. et al. Comparison of charge transport studies of chemical solution and pulsed laser deposited manganite-based thin film devices. *Applied Physics A*, v. 123, n. 8, p. 558, 2017.
- [36] GAUDON, Manuel et al. Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) powder by sol-gel processing. *Solid State Sciences*, v. 4, n. 1, p. 125-133, 2002.
- [37] PANG, G. et al. Preparation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ nanoparticles by sonication-assisted coprecipitation. *Materials Research Bulletin*, v. 38, n. 1, p. 11-16, 2003.
- [38] SCHWARTZ, A.; SCHEFFLER, M.; ANLAGE, S. M. Determination of the magnetization scaling exponent for single-crystal $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ by broadband microwave surface impedance measurements. *Physical Review B*, v. 61, n. 2, p. R870, 2000.
- [39] WENK, H.-R.; BULAKH, A. *Minerals: Their Constitution and Origin*. New York, NY: Cambridge University Press, p. 413, 2004
- [40] FUJII, K. et al. New Perovskite-Related Structure Family of Oxide-Ion Conducting Materials NdBaInO_4 . *Chemistry of Materials*, v. 26, n. 8, p. 2488-2491, 2014.
- [41] GOR'KOV, L. P.; KRESIN, V. Z. Mixed-valence manganites: fundamentals and main properties. *Physics reports*, v. 400, n. 3, p. 149-208, 2004.
- [42] ISHIHARA, T.; MATSUDA, H. and TAKITA, Y. Effects of rare earth cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of LaGaO_3 -based perovskite type oxide. *Solid State Ionics* 79, p. 147-151, 1995.
- [43] GOLDSCHMIDT, V. *Geochemistry*. Oxford University Press, 1958.

- [44] SUN, J.R.; RAO, G.H. and LIANG, J.K. Crystal structure and electronic transport property of perovskite manganese oxides with a fixed tolerance factor. *Applied. Physics Letters*, v. 70 (14), 1997.
- [45] GUPTA, H.C. and TRIPATHI, U. Zone center phonons of the orthorhombic RMnO_3 (R = Pr, Eu, Tb, Dy, Ho) perovskites. *PMC Physics B*, 2008.
- [46] GOODENOUGH, J. B. *Magnetism and the Chemical Bond*. New York: Wiley-Interscience, 1996.
- [47] GORKOVA, L. P. and KRESIN, V. Z. Mixed-valence manganites: fundamentals and main properties. *Physics Reports*, v.400, p. 149–208, 2004.
- [48] COEY, J.M. D.; VIRET, M. and RANNO, L. Electron Localization in Mixed-Valence Manganites. *Physical Review Letters*, v.75, n. 21, 1995.
- [49] ALADINE, A. D. Zener Polaron Ordering in Half-Doped Manganites. *Physical Review Letters*, v.89, n.9, 2002.
- [50] TAKURA, Y. Critical features of colossal magnetoresistive Manganites. *Reports on Progress in Physics*, v. 69 p. 797–851, 2006.
- [51] GAUR, A. and VARMA, G. D. Sintering temperature effect on electrical transport and magnetoresistance of nanophasic $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Journal of Physics: Condens. Matter*, v. 18, p.8837–8846, 2006
- [52] URUSHIBARA, A. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Physical Review B*, v. 51, n. 20, 1995.
- [53] CULLITY, B. D. *Introduction to Magnetic Materials*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, INC., 1972.
- [54] JONKER, G. H., Magnetic compounds with perovskite structure IV Conducting and non-conducting compounds. *Physica*, v. 22, p.707 -722, 1956.
- [55] WOLLAN, E.O.; Kehler, W.C. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite -Type Compounds $[(1-x)\text{La}_x\text{Ca}]\text{MnO}_3$. *Physics Review* 100, 545, 1955.

- [56] SCHIFFER, P. et al. Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. *Physical Review Letters*, v. 75, n. 18, 1995.
- [57] AZHAR, M.; MOSTOVOY, M. Incommensurate Spiral Order from Double-Exchange Interactions. *Physical review letters*, v. 118, n. 2, p. 027203, 2017.
- [58] ZENER, C. Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. *Physics. Review.* 82, p. 403–405, 1951.
- [59] DONG, S. et al. Magnetism, conductivity, and orbital order in $(\text{LaMnO}_3)_{2n}/(\text{SrMnO}_3)_n$ superlattices. *Physical Review B*, v. 78, 2008.
- [60] JONKER, G. H., Semiconducting properties of mixed crystals with perovskite structure. *Physica*, v. 20, p. 1118–1122, 1954.
- [61] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [62] ZHANG, H.; ZENG, D.; LIU, Z. The law of approach to saturation in ferromagnets originating from the magnetocrystalline anisotropy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 322, n. 16, p. 2375-2380, 2010.
- [63] GUIMARÃES, ALBERTO PASSOS; OLIVEIRA, I. S. *Magnetismo e ressonância magnética em sólidos*. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2009.
- [64] CHIKAZUMI, S.; GRAHAM, C. D. *Physics of Ferromagnetism 2e*. Oxford University Press onDemand, 2009.
- [65] DUNLOP, D. J.; ÖZDEMİR, Ö. *Rock magnetism: fundamentals and frontiers*. Cambridge university press, 2001.
- [66] O'REILLY, W. The magnetization process. In: *Rock and Mineral Magnetism*. Springer US, 1984. p. 58-98.
- [67] GETZLAFF, M. *Fundamentals of magnetism*. Springer Science & Business Media, 2007

- [68] ZABALETA, J. et al. Nanoscale magnetic structure and properties of solution-derived self-assembled $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ islands. *Journal of Applied Physics*, v. 111, n. 2, p. 024307, 2012.
- [69] SONSTRÖM, P.; BÄUMER, M. Supported colloidal nanoparticles in heterogeneous gas phase catalysis: on the way to tailored catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, n. 43, p. 19270-19284, 2011.
- [70] LAU, K.; PIAH, M.A.M. Polymer nanocomposites in high voltage electrical insulation perspective: a review. *Malaysian Polymer Journal*, v. 6, n. 1, p. 58-69, 2011.
- [71] DEMORTIERE, A. et al. Size-dependent properties of magnetic iron oxide nanocrystals. *Nanoscale*, v. 3, n. 1, p. 225-232, 2011.
- [72] KIRTLEY J. R.. Class Notes 3: Eddy Currents, Surface Impedances and Loss Mechanisms. Massachusetts Institute of Technology, 2005.
- [73] ARAÚJO, A. E. P. Propriedades Magnéticas de Manganitas, Fitas Amorfas e Filmes Finos com Anisotropia Unidirecional. 2002. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal de Pernambuco - Recife, 2002.
- [74] LANDAU, L. D. and LIFSHITZ, E. F. *Electrodynamics of Continuous Media*. Pergamon, 2nd ed, v.8, pp. 201–214, New York, 1994.
- [75] ABRIKOSOV, A. A. *Fundamentals of the Theory of Metals*. Courier Dover Publications, 2017.
- [76] KNOBEL, M.; PIROTA, K. R. Giant magnetoimpedance: concepts and recent progress. *Journal of magnetism and magnetic materials*, v. 242, p. 33-40, 2002.
- [77] ZHAO, Z. J. et al. Longitudinally driven magneto-impedance effect in annealed Febased nanocrystalline powder materials. *Journal of magnetism and magnetic materials*, v. 246, n. 1, p. 62-66, 2002.
- [78] HERZER, G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 26, n. 5, p. 1397-1402, 1990.
- [79] RINKEVICH, A. et al. Penetration of the electromagnetic waves through doped lanthanum manganites. *Journal of applied physics*, v. 91, n. 6, p. 3693-3697, 2002.

- [80] LIU, Y. et al. Preparation of high surface area $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A = Ba, Sr or Ca) ultra-fine particles used for CH_4 oxidation. *Chemical Engineering Journal*, v. 89, p. 213–221, 2002.
- [81] DANILENKO, I. et al. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanopowders: Synthesis of different powders structures and real magnetic properties of nanomanganites. *Materials Characterization* v. 82, p.140-145, 2013.
- [82] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, 2013.
- [83] GARCIA, R. R. P. Propriedades magnéticas e estruturais do composto $\text{Y}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)_5\text{O}_{12}$. 2017.
- [84] HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. *Chemical reviews*, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.
- [85] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, 2013.
- [86] PECHARSKY, V. K. and ZAVALIJ, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer Science+Business Media, Inc, 2005.
- [87] PANalytical B. V. X-ray diffraction software. Panalytical. Disponível em: <<http://www.panalytical.com>> Acesso em: 10 jun. 2017.
- [88] PAIVA, C. O.-S. Aplicações do Método de Rietveld e potencialidades do método de Scarlet-Madsen. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2009.
- [89] WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram. *Acta metallurgica*, v. 1, n. 1, p. 22-31, 1953.
- [90] MANNHEIMER, W. *Microscopia dos Materiais: Uma Introdução*. 1ª ed. E-papers, 2002.
- [91] Quantum Design. VersaLabTM magnetometer. Qdusa. Disponível em: <<http://www.qdusa.com>>. Acesso em: 10 jun. 2017.

- [92] Keysight. Analisador N9915A de Micro-ondas de Mão FieldFox, 9 GHz. Disponível em: <<http://www.keysight.com/en/pdx-x201902-pn-N9915A/fieldfox-handheld-microwave-analyzer-9-ghz?cc=BR&lc=por>>. Acesso em: 10 jun. 2017
- [93] SHOAIB, N. Vector Network Analyzer (VNA) Measurements and Uncertainty Assessment. PoliTO Springer series (2016).
- [94] KIM, M.S. et al. Structure, magnetic and transport properties of Ti-substituted $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Physical Review B, v.71, n 014433, jan 2005.
- [95] KANG, S. L. Sintering, Densification, grain growth, and microstructure. 1^oed., Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005
- [96] RAJENDRAN, M. et al. Magnetic properties of nanocrystalline CoFe_2O_4 powders prepared at room temperature: variation with crystallite size. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 232, n. 1, p. 71-83, 2001.
- [97] SIWACH, P. K. et al. Colossal magnetoresistance study in nanophasic $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganite. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 39, n. 1, p. 14, 2005.
- [98] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Materials science and engineering. NY: John Wiley & Sons, 2011.
- [101] SHIN, T. H. et al. Recent advances in magnetic nanoparticle-based multi-modal imaging. Chemical Society Reviews, v. 44, n. 14, p. 4501-4516, 2015.
- [102] MANDAL, S.; BANERJEE, S.; MENON, K. S. R. Core-shell model of the vacancy concentration and magnetic behavior for antiferromagnetic nanoparticle. Physical Review B, v. 80, n. 21, p. 214420, 2009.
- [103] BALCHA, A. YADAV, O. P.; DEY, T. Photocatalytic degradation of methylene blue dye by zinc oxide nanoparticles obtained from precipitation and sol-gel methods. Environmental Science and Pollution Research, v. 23, n. 24, p. 25485-25493, 2016.
- [104] GAN, Q. et al. Modulation of surface charge, particle size and morphological properties of chitosan-TPP nanoparticles intended for gene delivery. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 44, n. 2, p. 65-73, 2005.

- [105] XU, G. et al. Influence of pH on characteristics of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powder prepared by sol-gel auto-combustion. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 301, n. 2, p. 383-388, 2006.
- [106] RIVAS, J. et al. Simple approximation for magnetization curves and hysteresis loops. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 17, n. 4, p. 1498-1502, 1981.
- [107] HUESO, L. E. et al. Tuning of the magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ nanoparticles synthesized by sol-gel techniques. *Journal of applied physics*, v. 91, n. 12, p. 9943-9947, 2002.
- [108] BAIBICH, M. N. et al. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Physical review letters*, v. 61, n. 21, p. 2472, 1988.
- [109] KHARTSEV, S. I.; JOHANSSON, P.; GRISHIN, A. M. Colossal magnetoresistance in ultrathin epitaxial $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ films. *Journal of Applied Physics*, v. 87, n. 5, p. 2394-2399, 2000.
- [110] YUN, S. H. et al. Giant positive magnetoresistance in ultrathin films of mixed phase manganites. *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 7, p. 07E317, 2008.
- [111] WANG, C. et al. Magnetoelectric transport and quantum interference effect in ultrathin manganite films. *Applied Physics Letters*, v. 104, n. 16, p. 162405, 2014.
- [112] LI, Q. et al. Magnetically induced nonvolatile magnetoresistance and resistance memory effect in phase-separated manganite thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 50, n. 8, p. 085007, 2017.
- [113] KUNCSEK, V. et al. Magnetic interactions in water based ferrofluids studied by Mössbauer spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 19, n. 1, p. 016205, 2006.
- [114] WANG, Y. H. et al. Interfacial and annealing effects on magnetic properties of CoFeB thin films. *Journal of applied physics*, v. 99, n. 8, p. 08M307, 2006.
- [115] FASSBENDER, J.; MCCORD, J. Control of saturation magnetization, anisotropy, and damping due to Ni implantation in thin Ni 81 Fe 19 layers. *Applied physics letters*, v. 88, n. 25, p. 252501, 2006.

- [116] DAENGSAKUL, S. et al. A simple thermal decomposition synthesis, magnetic properties, and cytotoxicity of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, v. 96, n. 3, p. 691-699, 2009.
- [117] HEINZEL, C.O.; WALKER, G. A. Effect of Crystallite Size on Coercive Force of Thin Ferromagnetic Films. *Journal of Applied Physics*, v. 37, n. 10, p. 3809-3812, 1966.
- [118] MOREIRA, M. L. et al. Structural and magnetic properties of nanoparticles of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. *Physica B: Condensed Matter*, v. 384, n. 1, p. 51-53, 2006.
- [119] MARTIN, M. C. et al. Magnetism and structural distortion in the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ metallic ferromagnet. *Physical Review B*, v. 53, n. 21, p. 14285, 1996
- [120] DE BRION, S. et al. Magnetic and electric properties of $\text{La}_{1-\delta}\text{MnO}_3$. *Physical Review B*, v. 59, n. 2, p. 1304, 1999.
- [121] MUTLU, R. H.; AYDINURAZ, A. Effect of particle size on the magnetic properties of NiB. *Journal of magnetism and magnetic materials*, v. 68, n. 3, p. 328-330, 1987.
- [122] MARKOVICH, V. et al. Effect of particle size on magnetic properties of nanoparticles. *Superlattices and Microstructures*, v. 44, n. 4, p. 476-482, 2008.
- [123] KALITA, V. M. et al. Magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanopowders. *Low Temperature Physics*, v. 34, n. 6, p. 436-445, 2008.
- [124] ROZENBERG, E. et al. Disorder-induced phase coexistence in bulk doped manganites and its suppression in nanometer-sized crystals: The case of $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$. *Physical Review B*, v. 76, n. 21, p. 214429, 2007.
- [125] DEL BIANCO, L. et al. Evidence of spin disorder at the surface–core interface of oxygen passivated Fe nanoparticles. *Journal of applied physics*, v. 84, n. 4, p. 2189-2192, 1998.
- [126] EBINGER, M. H. et al. The influence of pH on the synthesis of mixed Fe-Mn oxide minerals. *Clay Minerals*, v. 25, n. 4, p. 507-518, 1990.
- [127] SUGIMOTO, S.; YAGI, K.; TOKUDA, M. Effects on particle diameter and magnetic force of ultra-fine particle that depend on surface-active agents and pH

condition in their synthesis. Proceedings of the 2004 International Symposium on IEEE, 2004. p. 213-218.

[128] RIEMER, S. et al. Influence of solution pH and concentration of saccharin on electrodeposition and properties of 2.4 T CoFe alloys. Journal of the Electrochemical Society, v. 156, n. 10, p. D439-D447, 2009.

[129] ENCINAS, A. et al. Effect of the pH on the microstructure and magnetic properties of electrodeposited cobalt nanowires. IEEE Transactions on Magnetics, v. 38, n. 5, p. 2574-2576, 2002.

[130] MALAVASI, L. et al. Effects of cation vacancy distribution in doped $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ perovskites. Journal of Solid State Chemistry, v. 178, n. 6, p. 2042-2049, 2005.

[131] HERRERO, E. et al. Influence of the Oxidation on the Magnetic and Transport Properties in the $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)_z\text{Mn}_z\text{O}_y$ ($0 < x < 0.3$) System. Chemistry of materials, v. 12, n. 4, p. 1060-1066, 2000.

[132] MICLAU, M. et al. Influence of A-site cation size on structural and physical properties in $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$: A comparison of the $x = 0.3$ and 0.6 compounds. Journal of Solid State Chemistry, v. 178, n. 4, p. 1104-1111, 2005.

[133] YAMAMOTO, A.; ODA, K. The Relation of the magnetoresistance and magnetic frustration among ferromagnetic clusters in $\text{La}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_{3+\delta}$. Rev. Adv. Mater. Sci, v. 5, p. 343-347, 2003.

[134] CHAUDHARY, S.; ROY, S. B. and CHADDAH, P. DC-magnetisation studies in the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x \leq 0.4$) system. Journal of Alloys and Compounds, v. 326, p. 112-116, 2001.

[135] ARANTES, F. R.; CORNEJO, D. R. Monte Carlo study of the magnetic properties of frozen and non-interacting nanoparticles. Journal of nanoparticle research, v. 15, n. 9, p. 1859, 2013.

[136] CANNAS, C. et al. CoFe_2O_4 nanocrystalline powders prepared by citrate-gel methods: synthesis, structure and magnetic properties. Journal of Nanoparticle Research, v. 8, n. 2, p. 255-267, 2006.

- [137] MANZOOR, S. et al. Study of Magnetothermal Properties of Strontium Doped Lanthanum Manganite Nanoparticles for Hyperthermia Applications. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 49, n. 7, p. 3504-3507, 2013.
- [138] KAZADI, A. et al. Effect of pH on Crystallographic Orientation and Magnetic Behavior of Arrays of Continuous Electrodeposited Co Nanowires. *The African Review of Physics*, v. 1, n. 2, 2008.
- [139] BHOWMIK, R. N.; RANGANATHAN, R.; NAGARAJAN, R. Coexistence of spin glass and superparamagnetism with ferrimagnetic order in polycrystalline spinel $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_{1.95}\text{Ho}_{0.05}\text{O}_4$. *Journal of magnetism and magnetic materials*, v. 299, n. 2, p. 327-337, 2006.
- [140] MARKOVICH, V. et al. Spin-glass-like properties of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ nanoparticles ensembles. *Physical Review B*, v. 81, n. 13, p. 134440, 2010.
- [141] MORALES, M. A. et al. Disorder-induced depression of the Curie temperature in mechanically milled GdAl_2 . *Physical Review B*, v. 70, n. 18, p. 184407, 2004.
- [142] RAJENDRAN, M. et al. Size-dependent magnetic properties of nanocrystalline yttrium iron garnet powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 301, n. 1, p. 212-219, 2006.
- [143] GÖK, A.; SARI, B. Chemical synthesis and characterization of some conducting polyaniline derivatives: Investigation of the effect of protonation medium. *Journal of applied polymer science*, v. 84, n. 11, p. 1993-2000, 2002.
- [144] PAULO, V. I. M.; REVOREDO, F. A.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Atomic disorder investigation in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ nanopowders using electrical impedance. *Materials Letters*, v. 174, p. 150-152, 2016.
- [145] HAYT, W. *Engineering Electromagnetics*, 4th ed., McGraw-Hill, 1981, SBN 0-07-027395-2.
- [146] WU, L. Z. et al. Particle size influence to the microwave properties of iron based magnetic particulate composites. *Journal of magnetism and magnetic materials*, v. 285, n. 1-2, p. 233-239, 2005.

- [147] SARWAR, T.; QAMAR, A.; NADEEM, M. Novel effect of spin dynamics with suppression of charge and orbital ordering in $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ under the influence of ac electric field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 434, p. 86-90, 2017.
- [148] KUANR, B. K. et al. High frequency study of core-shell and uncoated Fe_3O_4 nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 111, n. 7, p. 07B542, 2012.
- [149] PUSZKARSKI, H.; TOMCZAK, P.; DIEP, Hung T. Surface anisotropy energy in terms of magnetocrystalline anisotropy fields in ferromagnetic semiconductor (Ga, Mn) As thin films. *Physical Review B*, v. 94, n. 19, p. 195303, 2016.
- [150] TADA, M. et al. Crystallite size dependence of natural resonance frequency for spin-sprayed $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films highly permeable up to gigahertz range. *Journal of applied physics*, v. 97, n. 10, p. 10G109, 2005.
- [151] DOMINGUEZ, M. et al. Are “single phase” manganite samples truly homogeneous? A magnetic resonance study. *Solid state communications*, v. 97, n. 3, p. 193-196, 1996
- [152] GAZEAU, F. et al. Magnetic resonance of ferrite nanoparticles: evidence of surface effects. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 186, n. 1-2, p. 175-187, 1998.
- [153] BAKUZIS, A. F.; MORAIS, P. C.; PELEGRINI, F. Surface and exchange anisotropy fields in MnFe_2O_4 nanoparticles: Size and temperature effects. *Journal of applied physics*, v. 85, n. 10, p. 7480-7482, 1999.
- [154] VIAU, G. et al. Size dependence of microwave permeability of spherical ferromagnetic particles. *Journal of applied physics*, v. 81, n. 6, p. 2749-2754, 1997.

APÊNDICE A– PUBLICAÇÕES E ORIENTAÇÕES

A1- Artigos publicados

PAULO, V. I. M.; REVOREDO, F.A.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Atomic disorder investigation in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ nanopowders using electrical impedance. *Materials Letters* (General ed.), v. 174, p. 150-152, 2016.

PAULO, V. I. M. et al. Magnetization curves of electrodeposited Ni, Fe and Co nanotubes. *Materials Letters*, v. 223, p. 78-81, 2018.

A2 - Trabalhos em congressos

V. I. M. Paulo; SILVA, M. E.; REVOREDO, F. A.; ARAÚJO, J.; HERNANDEZ, E. . Magnetic and metallic behavior of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ depending on the size of the crystallite. In: XXXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2015, Foz do Iguaçu.

PAULO, V. I. M.; REVOREDO, F. A.; SILVA, J. H.; ARAUJO, J. N.; HERNANDEZ, E. P. Estudos por Impedância de $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$. In: 21 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014, Cuiabá.

PAULO, V. I. M.; ARAUJO, J. N.; REVOREDO, F. A.; ALMEIDA, J.C.; SILVA, M. E.; HERNANDEZ, E. P. . Nanotubos ferromagnéticos eletrodepositados em membrana porosa via camada condutiva de ouro. In: 22 CBCIMAT, 2016, Natal. 22° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais..

PAULO, V. I. M.; ARAUJO, J. N.; SILVA, M. E; HOLANDA, J.; REVOREDO, F.A.; HERNANDEZ , E. P . Flash synthesis of self-ordered porous alumina with hexagonal arrangements. In: XIV Encontro da SBPMat, 2015, Rio de Janeiro.

SILVA, M. E.; PAULO, V. I. M.; REVOREDO, F. A.; HERNANDEZ, E. P.; BAROSA, F.C.G.; ARAUJO, J. N. ; ALMEIDA, J.C. Structural and magnetic properties Co_3O_4 obtained by the coprecipitation. In: 22 CBCIMAT, 2016, Natal. 22° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.

SILVA, M. E.; PAULO, V. I. M.; REVOREDO, F. A.; BARBOSA, F.C.G.; HERNANDEZ, E. P.; ARAÚJO, J.N.; QUIRINO, F.R.S. Influence of the preparation method on structural and magnetic properties of CoCr_2O_4 obtained by coprecipitation In: 22 CBCIMAT, 2016, Natal.

SILVA, M. E.; PAULO, V. I. M.; REVOREDO, F. A.; ARAÚJO, J. N.; HERNANDEZ E. P.; FARIAS, B. V. M.; BARBOSA, F. C. G. Structure and magnetic properties of cochromites obtained by coprecipitation. In: XXXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2015, Foz do Iguaçu.

SILVA, M. E.; PAULO, V. I. M.; REVOREDO, F.A.; ARAÚJO, J. N.; HERNANDEZ, E. P.; FARIAS, B. V. M.; BARBOSA, F. C. G.. Cr incorporation influence on $\text{CoII CoIII}_2\text{O}_4$ antiferromagnetic matrix obtained by coprecipitation. In: XXXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2015, Foz do Iguaçu.

A3 - Orientações e supervisões

1. Mauro Ernesto da Silva Júnior. Síntese de ferrita de bismuto para aplicações em neurociência. 2017. Orientação de outra natureza. (Ciência de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco. Orientador: Von Ivison Mariano de Paulo.

2. Manoel Leonardo da Silva Neto. Fabricação de membranas de alumina com nanofios de prata eletrodepositados para estudos ópticos. 2017. Orientação de outra natureza. (Ciência de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco. Orientador: Von Ivison Mariano de Paulo.