

**Síntese e caracterização de monocristais de  
 $\text{La}_{2-x}(\text{Ca}, \text{Sr})_x\text{CoMnO}_6$  com estrutura tipo  
perovskita dupla**



**CALAZANS BARBOSA MARQUES MACCHIUTTI DE  
OLIVEIRA**

**Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas**

Outubro, 2019

Rio de Janeiro



“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MONOCRISTAIS DE  
 $\text{La}_{2-x}(\text{Ca,Sr})_x\text{CoMnO}_6$  COM ESTRUTURA TIPO PEROVSKITA  
DUPLA”

***CALAZANS BARBOSA MARQUES MACCHIUTTI DE OLIVEIRA***

Dissertação de Mestrado em Física, apresentada  
no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do  
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e  
Comunicações. Fazendo parte da banca  
examinadora os seguintes professores:

*Eduardo Matzenbacher Bittar*

Eduardo Matzenbacher Bittar - Presidente/Orientador/CBPF

*Leandro Félix de Souza Bufaiçal*

Leandro Félix de Souza Bufaiçal - UFG

*Magda Bittencourt Fontes*

Magda Bittencourt Fontes - CBPF

Rio de Janeiro, 16 de outubro de 2019.

**CALAZANS BARBOSA MARQUES MACCHIUTTI DE  
OLIVEIRA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE  
MONOCRISTAIS DE  $\text{La}_{2-x}(\text{Ca}, \text{Sr})_x\text{CoMnO}_6$  COM  
ESTRUTURA TIPO PEROVSKITA DUPLA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
como parte dos requisitos necessários para a  
obtenção do título de Mestre em Física pelo  
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Matzenbacher  
Bittar.

Rio de Janeiro - RJ

## Artigos decorrentes de colaboração durante o período do mestrado

L. T. Coutrim, D. Rigitano, **C. Macchiutti**, T. J. A. Mori, R. Lora-Serrano, E. Granado, E. Sadrollahi, F. J. Litterst, M. B. Fontes, E. Baggio-Saitovitch, E. M. Bittar, e L. Bufaiçal. “*Zero-field-cooled exchange bias effect in phase-segregated  $La_{2-x}A_xCoMnO_{6-\delta}$  ( $A=Ba, Ca, Sr; x=0, 0.5$ )*”. Physical Review B **100**, 054428 (2019).

F. B. Carneiro, L. S. I. Veiga, J. R. L. Mardegan, R. Khan, **C. Macchiutti**, A. Lopez, E. M. Bittar. “*Unveiling charge density wave quantum phase transitions by x-ray diffraction*”. Em preparação.

## **Agradecimentos**

Agradeço a todos meus familiares pelo apoio, os ensinamentos e pela sabedoria transmitida durante todo esse tempo.

Deixo aqui meu sincero agradecimento ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Matzenbacher Bittar, pela motivação diária, pelas diversas oportunidades de aprendizagem e participação em pesquisas durante todo os três anos de pertencimento ao grupo.

Agradeço ao Prof. Dr. Leandro Bufaiçal e ao Leandro Coutrim por todas as discussões e ensinamentos.

Agradeço ao Prof. Dr. Fernando Stavale por abrir as portas a instituição e por me incentivar cada vez mais.

Agradeço ao Felipe e Jonathas por todos ensinamentos e discussões promovidas pela curiosidade e desespero.

Agradeço a Jade, Guilherme, Rubens, Caio, Lizbet, Astrid e Ludiane pelo companheirismo e por cada perrengue resolvido.

Agradeço muito a todos meus amigos da banda e infância pelo apoio dado a cada momento.

Agradeço aos órgãos de fomento: CAPES e CNPq pelo financiamento deste trabalho por meio da concessão da bolsa

## Resumo

Compostos policristalinos de  $La_{2-x}A_xCoMnO_6$ , onde  $A = Ca$  e  $Sr$ , apresentam ocorrência de fenômenos físicos interessantes, tais como a formação de fases vítreas e os efeitos de *exchange bias* espontâneo e convencional. Neste trabalho foram investigadas as propriedades físicas destes materiais na forma monocristalina, contemplando a síntese, caracterização estrutural e magnética. Os monocristais foram sintetizados pelas técnicas de Reação do Estado Sólido e a da Zona Flutuante, e caracterizados através das técnicas experimentais de difração de raios x, difração Laue, magnetização AC e DC em função do campo magnético aplicado e da temperatura. As análises de magnetização foram realizadas com um campo magnético externo aplicado na direção paralela ao eixo cristalino **[001]**. Todos os monocristais sintetizados indicaram ordenamento ferromagnético. O composto puro  $La_2CoMnO_6$  (LCMO) e o dopado com Ca (LCCMO) apresentaram estruturas ortorrômbicas do grupo espacial *Pnma* já o composto dopado com Sr (LSCMO) cristalizou-se numa simetria romboédrica do grupo espacial *R-3c*.

Através das medidas de difração de raio x, observou-se uma diminuição das distâncias dos metais de transição (Co e Mn) com oxigênio para os compostos dopados em relação ao puro. Também foi visto que o ângulo de ligação Co/Mn–O–Co/Mn ficou mais próximo de  $180^\circ$  com a dopagem (Ca e Sr) e que essas mudanças estruturais conseqüentemente deslocaram a temperatura de transição ferromagnética para mais altas temperaturas. Um dos ingredientes para a observação do efeito de *Exchange bias*, é o comportamento vítreo, que nas medidas de magnetização AC desse trabalho não foi observado, e que, por conseguinte resultou em uma observação de efeito *de exchange bias* nulo em medidas de magnetização em função do campo magnético. Ficou evidente que para observar esse efeito, há a necessidade de um comportamento de fase vítrea e/ou contorno de grão, não presentes nos monocristais estudados.

## Abstract

Polycrystalline compounds of  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoMnO}_6$ , where  $\text{A} = \text{Ca}$  and  $\text{Sr}$ , present interesting physical phenomena, such as the formation of vitreous phases and the effect of spontaneous and conventional exchange bias. In this work, we investigate the physical properties of single crystalline samples of these materials, regarding its synthesis, structural and magnetic characterization. The single crystals were synthesized by Solid State Reaction and Floating Zone techniques, and we characterized the samples by experimental techniques of x-ray diffraction, Laue diffraction, AC and DC magnetization as a function of applied magnetic field and temperature.

The magnetization measurements were performed with an external magnetic field applied in the direction parallel to the **[001]** crystalline axis. All synthesized single crystals indicated ferromagnetic ordering. Pure  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  (LCMO) and Ca-doped compounds (LCCMO) showed orthorhombic structures of the *Pnma* space group, whereas Sr-doped compound (LSCMO) crystallized into a rhombohedral symmetry of the *R-3c* space group. Through x-ray diffraction measurements, a reduction in the transition metal (Co and Mn) distances to oxygen for doped compounds in relation to the pure one was observed. In addition, the bonding angle Co/Mn–O–Co/Mn was closer to  $180^\circ$  with doping (Ca and Sr). These structural changes consequently shifted the ferromagnetic transition to higher temperatures. One of the ingredients for the observation of the Exchange bias effect is the glass behavior, which in the AC magnetization measurements of this work was not observed, and which therefore resulted in an observation of the null exchange bias effect in magnetization measurements as a function of the magnetic field. It was evident that to observe this effect, there is a need for a glass phase behavior and / or grain contour, not present in the studied single crystals.

# Sumário

Capítulo 1 .....	1
Introdução.....	1
Capítulo 2 .....	3
Fundamentação Teórica .....	3
2.1. Estrutura do tipo Perovskita.....	3
2.1.1 O orbital <i>d</i> em compostos de coordenação octaédricos .....	4
2.2 Propriedades magnéticas da matéria .....	8
2.2.1 Diamagnetismo.....	9
2.2.2 Paramagnetismo.....	9
2.2.3 Ferromagnetismo .....	11
2.2.4 Antiferromagnetismo .....	14
2.2.5 Vidro de spin .....	15
2.3 Interações magnéticas em perovskitas duplas.....	16
2.3.1 Interação de dupla-troca.....	17
2.3.2 Interação de supertroca .....	18
2.4 Exchange bias .....	22
Capítulo 3 .....	25
Técnicas Experimentais.....	25
3.1. Preparação de amostras policristalinas .....	25
3.1.1 Preparação das hastes para síntese de monocristais.....	26
3.2 Funcionamento do forno de imagem.....	27
3.2.1 A técnica da zona flutuante .....	29
3.2.2 Vantagens do uso da técnica.....	31
3.3 Difração de Raios x.....	31
3.3.1 Difração de raio x em pó.....	31
3.3.2 A técnica de Laue .....	33
3.3.3 Refinamento .....	34
3.4 Magnetometria .....	35
3.4.1 Susceptibilidade magnética AC.....	37
Capítulo 4 .....	39
Resultados e discussões .....	39
4.1 Síntese e caracterização estrutural .....	39

4.1.1	Preparação da amostra e síntese o cristal .....	39
4.1.2	Caracterização estrutural .....	43
4.2	Caracterizações magnéticas .....	47
4.2.1	Magnetização em função da temperatura.....	47
4.2.2	Susceptibilidade magnética AC em função da temperatura .....	52
4.2.3	Magnetização em função do campo e exchange bias .....	55
Capítulo 5	.....	63
Conclusão	.....	63
REFERÊNCIAS	.....	65

## Lista de Figuras

- 2.1 Estrutura da perovskita: (a) perovskita simples com o arranjo  $\text{BO}_6$ ; (b) perovskita dupla mostrando o arranjo  $\text{BO}_6$  verde e azul de diferentes cátions.
- 2.2 Estrutura da perovskita sem e com a distorção estrutural.
- 2.3 Lóbulos dos orbitais do subnível d.
- 2.4 Formatos dos lóbulos do subnível d numa distribuição de coordenação octaédrica.
- 2.5 Desdobramento dos níveis de energia em  $e_g$  e  $t_{2g}$  devido a ação do campo cristalino.
- 2.6 Configurações de campo fraco e baixo para uma configuração  $3d^4$  representado por  $\text{Mn}^{3+}$ .
- 2.7 Gráfico representativo da variação da magnetização em função da temperatura para um material ferromagnético, e do inverso da susceptibilidade.
- 2.8 Gráfico de uma medida M vs. H num ferromagnético do qual também conhecido como curva de histerese.
- 2.9 Gráfico da susceptibilidade e inverso da susceptibilidade para um material antiferromagnético.
- 2.10 Ilustração de uma rede de íons magnéticos em sub-redes magnéticas caracterizando antiferromagnetismo.
- 2.11 Arranjo triangular que ilustra frustração magnética exibida em compostos com fase SG.
- 2.12 Representação das interações de dupla troca e supertroca no composto  $\text{Fe}^3\text{O}^4$  através dos orbitais d de valências  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ .
- 2.13 Mecanismo de dupla troca de orbitais d de valências  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ .
- 2.14 Ilustração de acoplamento dos metais com simetrias octaédrica sob o ângulo de  $180^\circ$  (amarelo) e sob o ângulo  $90^\circ$  (vermelho). Imagem adaptada de [20]
- 2.15 Três possíveis interações de angulação de  $180^\circ$  entre cátions octaédricos
- 2.16 Três possíveis interações de angulação de  $90^\circ$ .
- 2.17 Efeito *exchange bias* em um ciclo de histerese de uma bicamada FM/AFM.
- 2.18 Ciclo de histerese caracteriza pelo campo de *exchange bias*  $H_{EB}$  e o campo coercivo  $H_C$ .
- 3.1 Tratamento térmico para síntese da fase policristalina dos compostos LCMO, LSCMO e LCCMO.
- 3.2 (a) material compactado dentro da bexiga cilíndrica. (b) retirada do material de dentro da bexiga após a prensagem. (c) hastes cerâmicas instaladas no forno de imagem.
- 3.3 Figura esquemática do funcionamento do forno de imagem, onde QT – tubo de quartzo, HS – haste superior, Lq – região líquida formada, HI – haste inferior, SS – suporte superior, SI – suporte inferior, E – espelho, H – lâmpada, AJ – ajuste da lâmpada.
- 3.4 Procedimento para obter a zona flutuante, onde as linhas representam a região alvo e em A- as hastes estão sob a rampa de temperatura, B – fusão da haste superior, C – fusão da haste inferior, D – resfriamento das hastes, E – fusão das duas hastes, F – formação da zona flutuante.
- 3.5 Do lado esquerdo mostra os estágios de nucleação para o crescimento de um monocristal na técnica da zona flutuante [19]. Do lado direito está uma fotografia de um estágio de síntese.
- 3.6 Difração numa rede cristalina.
- 3.7 Imagem ilustrativa da técnica de Laue.

- 3.8 Ilustração do equipamento VSM e o sistema principal do PPMS.
- 3.9 a) gráfico de um campo AC e b) gráfico de um campo AC indicando a fase vítrea da amostra policristalina de  $\text{La}_{1,5}\text{Ca}_{1,5}\text{CoMnO}_6$ .
- 4.1 a) cristal de LCMO sintetizado pela técnica da zona flutuante. b) Região monocristalina cortada.
- 4.2 a) cristal de LCCMO sintetizado pela técnica da zona flutuante. b) Região monocristalina cortada.
- 4.3 a) cristal de LSCMO sintetizado pela técnica da zona flutuante. b) Região monocristalina cortada.
- 4.4 a) padrão de Laue do monocristal LCMO. b) padrão de Laue do monocristal LCCMO.
- 4.5 padrões de Laue da região monocristalina LSCMO.
- 4.6 Difratoograma de raios x experimental (preto) em conjunto da curva obtida do refinamento de Rietveld (vermelho) e a diferença entre as curvas (azul).
- 4.7 Difratoograma de raios x experimental (preto) em conjunto da curva obtida do refinamento de Rietveld (vermelho) e a diferença entre as curvas (azul) do composto LSCMO.
- 4.8 Susceptibilidade magnética das medidas Field Cooling e Zero Field Cooling em função da temperatura do composto LCMO, e inserido está a derivada em função da temperatura.
- 4.9 Susceptibilidade magnética das medidas ZFC e FC em função da temperatura do composto LCCMO, e inserido está a derivada em função da temperatura.
- 4.10 Susceptibilidade magnética das medidas ZFC e FC em função da temperatura do composto LSCMO, e inserido está a derivada em função da temperatura.
- 4.11 Curva inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura exibindo uma assinatura não linear para todos os compostos.
- 4.12 Susceptibilidade AC, real e imaginária para o composto  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMnO}_6$ .
- 4.13 Susceptibilidade AC, real e imaginária para o composto  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMnO}_6$ .
- 4.14 Susceptibilidade AC, real e imaginária para o composto  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMnO}_6$ .
- 4.15 Curva de magnetização versus do campo magnético do composto LCMO, com a ampliação dos valores dos campos coercivos.
- 4.16 Curva de magnetização versus do campo magnético do composto LCCMO, com a ampliação dos valores dos campos coercivos.
- 4.17 Diagrama esquemático de domínios magnéticos exemplificando um ponto de desordem.
- 4.18 Curva de magnetização versus do campo magnético do composto LCCMO, com a ampliação dos valores dos campos coercivos.

## **Lista de Tabelas**

- 2.1 Tipo de interação magnética e força relativa entre cátions sitiado octaédricamente.
- 4.1 Tipo de interação magnética e força relativa entre cátions sitiado octaédricamente.
- 4.2 Dados da síntese do monocristal de LCCMO no forno de imagem.
- 4.3 Dados da síntese do monocristal de LSCMO no forno de imagem.
- 4.4 Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento de Rietveld, em que os valores nos parênteses representam a incerteza.
- 4.5 Resultados obtidos das principais caracterizações deste trabalho.

# Capítulo 1

## Introdução

Os materiais magnéticos são de grande importância para a ciência e a tecnologia, havendo grande interesse em se entender a física por trás dos fenômenos envolvidos, que do ponto de vista de aplicação, propiciam materiais mais eficientes. Nessa perspectiva, há mais de 10 anos tem sido estudado a física fundamental de materiais que apresentaram a magnetorresistência gigante e colossal, no qual campos magnéticos externos produzem mudanças na ordem de grandeza na condutividade elétrica, estes materiais e tem sido bastante visados por conta do comércio extensivo de memórias e sensores computacionais baseados em multicamadas magnétoresistivas [1,2]. A magnetorresistência foi descoberta em materiais intermetálicos e também em óxidos do tipo perovskita em compostos de  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  e  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [3]. A natureza destes materiais tem despertado grande interesse científico (propriedades elétricas e magnéticas) visto que o acoplamento destas propriedades possibilitam a escrita e leitura de dados através da curva da magnetização em função do campo magnético, indicando ser um bom caminho para o melhoramento de memórias ferroelétricas (FeRAMS) e (MRAMs) magnéticas de acesso randômico [2,4]. O grande interesse da comunidade científica em tais propriedades magnéticas e elétricas, faz com que os compostos do tipo perovskita dupla (PD) sejam continuamente estudados.

A PD é uma estrutura formada por um íon de terra-rara  $A$ , metais de transição  $B$  e  $B'$  e oxigênio, com a formula geral de  $A_xBB'O_6$ . Especialmente nesse trabalho serão estudados sítios de  $A$  dopados por um metal alcalino terroso  $A'$  (ex:  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ ), isso fará com que propriedades físicas exóticas tais como frustração de *spin* e o efeito *Exchange Bias* sejam exibidas. Em materiais policristalinos tem sido visto que o elemento para esse fenômeno é um sistema que apresente interface ferromagnética e antiferromagnética, e que seja resfriado sob ação de um campo magnético externo até abaixo de suas temperaturas transição antiferromagnética ou de temperatura de congelamento vítreo.

Neste trabalho foram desenvolvidos estudos das propriedades estruturais e magnéticas de compostos de perovskita dupla do tipo  $\text{La}_{2-x}(\text{Ca},\text{Sr})_x\text{CoMnO}_6$ , nos quais as propriedades físicas estão intimamente relacionadas a proporcionalidade da valências de Co/Mn. Já foi visto na literatura extensivamente suas características de fases ferromagnéticas, antiferromagnéticas e vítreas em compostos policristalinos.

Esse trabalho está organizado em 4 capítulos: introdução teórica, aspectos experimentais, resultados e discussões e conclusão. No capítulo 2 são abordados fundamentos teóricos imprescindíveis para o entendimento e construção dos resultados obtidos. O capítulo 3 descreve as técnicas experimentais, tais como a técnica da zona flutuante usada para síntese de óxidos monocristalinos, de difração de raio x, de susceptibilidade magnética e de magnetização em função do campo magnético.

No capítulo 4 são apresentados os resultados das caracterizações começando pelo composto  $La_2CoMnO_6$ , depois  $La_{1,5}Ca_{0,5}CoO_6$  e por fim o  $La_{1,5}Sr_{0,5}CoMnO_6$ . Todos eles foram discutidos utilizando como referência os materiais policristalinos descritos na literatura, visando apontar as principais diferenças de fronteiras em um sistema monocristalino orientado no eixo **001**. No capítulo final, conclui-se os resultados obtidos com perspectivas de futuros trabalhos sob essa orientação cristalográfica e outras obtidas.

## Capítulo 2

### Fundamentação Teórica

#### 2.1. Estrutura do tipo Perovskita

Compostos do tipo perovskita são muito versáteis no sentido de exibirem várias propriedades químicas e físicas interessantes; estes compostos podem apresentar estruturas eletrônicas que variam de isolante a metálico, podem apresentar supercondutividade; têm ordenamentos magnéticos variando de antiferromagnético a ferromagnético e também podem mostrar frustração magnética sem ordenamento [5].

Os óxidos de perovskita simples apresentam uma estrutura comum do tipo  $ABO_3$ , com estruturas cristalinas de corpo centrado que na maioria das vezes formam simetrias mais baixas que a cúbica simples. Dentro da cela unitária, os cátions  $A$  estão situados nos vértices,  $B$  são metais de transição localizando-se ao centro e  $O$  é geralmente um ânion de oxigênio que se coordenam em um octaedro em torno de  $B$  como mostra a Fig. 2.1 a).

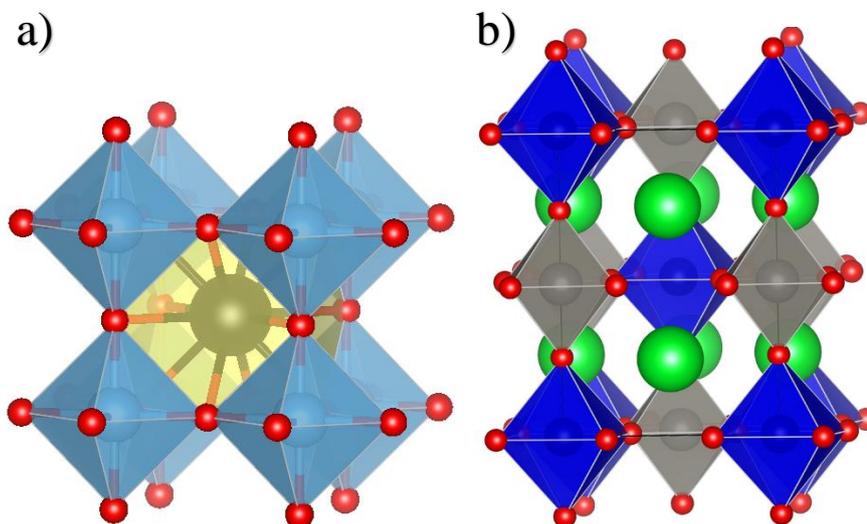


Figura 2.1: Estrutura da perovskita: (a) perovskita simples com o arranjo  $BO_6$  em azul (na esquerda); (b) perovskita dupla mostrando o arranjo  $BO_6$  azul e  $B'O_6$  em cinza. Imagem feita com o software Vesta [6]

A perovskita dupla (PD) é basicamente uma estrutura duplicada do sistema da perovskita simples, só que com um novo cátion participante no centro de outra cela unitária (Fig. 2.1b). Assim, a PD tem a forma  $A_2BB'O_6$  em que  $B$  e  $B'$  são geralmente

cátions de metal de transição que estão coordenados de forma octaédrica por ânions, e geralmente um elemento de terra rara/alcalino-terroso.

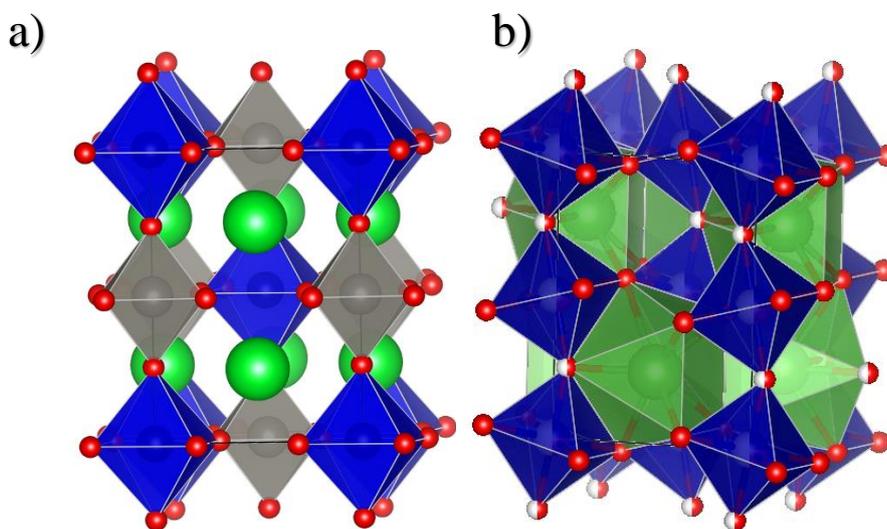


Figura 2.2: Estrutura da perovskita sem (a) e com (b) a distorção estrutural. Imagem feita com software vesta [6]

A ampla gama de propriedades dessa estrutura deriva do arranjo octaédrico denominado  $BO_6$  que pode sofrer distorções no comprimento de ligação, e até mesmo ter rotações e inclinações. A flexibilidade estrutural é devida a instabilidade eletrônica, e dependendo da forma em que se estruturar,  $BO_6$  pode rotacionar sobre um ou mais de um eixo cristalográfico (Fig 2.2). Por conta das modificações de simetria, existem mais de 23 padrões de rotação ou inclinação que levam a 15 únicos grupos espaciais em que a maior parte dessas rotações formam o grupo de estrutura  $Pnma$ , o qual é estudado neste trabalho [7].

### 2.1.1 O orbital $d$ em compostos de coordenação octaédricos

A estrutura PD é significativamente influenciada pela forma de acoplamento do anión de oxigênio com os metais de transição  $B$  e  $B'$ , pois o ângulo e a repulsão eletrônica entre esses orbitais são diretamente correlacionados com o comportamento magnético e estrutural dos octaedros.

Todos os metais de transição têm configuração eletrônica de subnível do tipo  $d$ , com suas camadas estando parcialmente preenchidas e são responsáveis pela presença de momento magnético devido aos elétrons desemparelhados. Uma forma

de interpretar sua natureza complexa é basear-se na teoria do orbital molecular junto ao conhecimento de sua configuração eletrônica. Para isso, é necessário separá-los em séries das quais são divididas em  $3d^n$ ,  $4d^n$  e  $5d^n$ . No entanto, neste trabalho se resumirá somente na série  $3d^n$ .

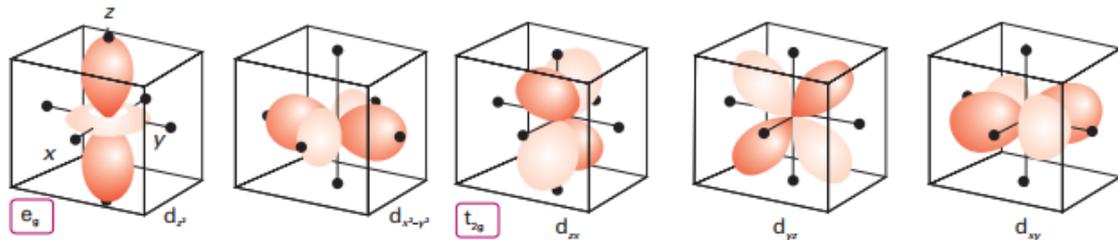


Figura 2.3: Lóbulos dos orbitais do subnível  $d$ . Imagem retirada de [8]

A importância de conhecer os orbitais e a teoria do campo cristalino são fundamentais para o entendimento da interação entre os elétrons que estão nos orbitais desse subnível  $d$ , com os elétrons do ligante de subnível  $p$  (oxigênio).

O subnível  $d$  tem à acomodação de até 10 elétrons, assim ele é formado por 5 orbitais como mostra na Fig. 2.3. Estes orbitais geométricos possuem denominações que relacionam a simetria do orbital com o eixo das coordenadas espaciais, dessa maneira, alguns orbitais estão alinhados ao eixo principal ( $d_z^2$  e  $d_{x^2-y^2}$ ) e outros ao ( $d_{zx}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$ ). Os elétrons dos orbitais do ligante, que no caso é o oxigênio, a repulsão coulombiana se dará de diferentes formas por conta da sobreposição com os orbitais  $d$ , que no caso poderá apresentar diferentes configurações eletrônicas tais como: completamente vazia, parcialmente preenchida ou completa. Devido a isso, forças ainda maiores de repulsão existirão se esses pares de ligantes estiverem localizados próximos dos elétrons do orbital  $d$ , ou seja, a interação magnética se dará através dessas de repulsão.

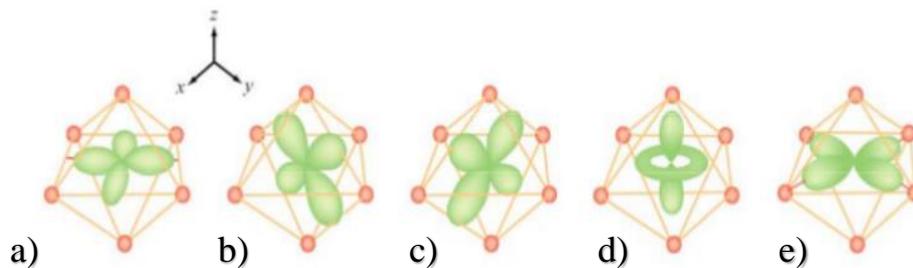


Figura 2.4: Formatos dos lóbulos do subnível  $d$  numa distribuição de coordenação octaédrica.

Imagem retirada de [8]

Os fatores principais para análise e compreensão de um composto de coordenação, como por exemplo o arranjo  $BO_6$ , é basear-se na explicação geométrica e de interação ligante/metal que a teoria do campo cristalino fornece. Portanto, quando um íon livre está imerso em um cristal, ele sofre a ação do campo cristalino que causa o desdobramento dos níveis de energia. Desse modo, é fundamental entender como esse potencial eletrostático criado localmente nos octaedros  $BO_6$  irão influenciar nas propriedades físicas.

Seguindo o exemplo da estrutura PD, há cátions ao centro da célula unitária em que possuem 6 ligantes formando uma coordenação octaédrica do tipo  $BO_6$ . Os 5 possíveis octaedros, como mostra na Fig 2.4, caracterizarão a interação entre os elétrons dos ligantes e o metal no centro do octaedro da seguinte forma: os lóbulos estão desalinhados Fig. 2.4 (a,b,c) de nível  $t_{2g}$  ou que estão diretamente conectados com o ligantes Fig. 2.4 (d,e) de  $e_g$ . Acontece que os ligantes atuam diretamente com o cátion metálico sobrepondo orbitais, e assim haverá uma repulsão mais significativa no nível  $e_g$  em que o custo energético será grande. Diferente do que ocorre no nível  $t_{2g}$ , nessa simetria não há uma força de repulsão significativa comparado aos lóbulos que estão em contato direto.

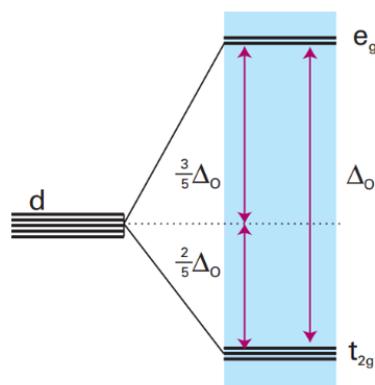


Figura 2.5: Desdobramento dos níveis de energia em  $e_g$  e  $t_{2g}$  devido a ação do campo cristalino. Imagem retirada de [8]

Por conta da desestabilização dos orbitais, há uma quebra da degenerescência dos orbitais  $d$ . O que acontece é que haverá um desdobramento dos níveis de energia, em que ficarão separados em 2 níveis energéticos  $e_g$  e  $t_{2g}$  como mostra na Fig. 2.5. O nível de energia  $e_g$  terá maior repulsão eletrônica por estar com orbitais alinhados ao eixo de coordenadas espaciais e conseqüentemente apresentará o maior nível de energia no desdobramento. O nível de energia  $t_{2g}$  terá o menor nível de energia, pois não apresenta os orbitais que tenham contato direto com os orbitais do ligante. Então, o que ocorre em uma distribuição de elétrons num metal é que naturalmente eles se acomodarão nos orbitais de menor energia ( $t_{2g}$ ) e depois nos orbitais de maior energia ( $e_g$ ).

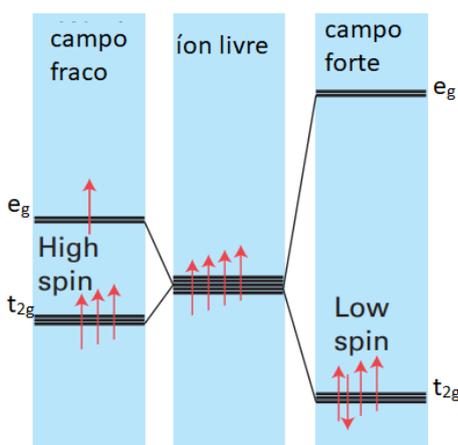


Figura 2.6: Configurações de campo fraco e baixo para uma configuração  $3d^4$  representado por  $Mn^{3+}$ . Imagem retirada de [8]

Os complexos trabalhados pertencem a série  $3d^n$ , começando do Escândio até o Cobre, isso significa que as configurações vão de  $d^1$  a  $d^{10}$ . Dessa série, somente as configurações  $d^1, d^2, d^3, d^8, d^9, d^{10}$  seguem o preenchimento dos orbitais com as regras de Hund. Já os compostos de coordenação de configuração  $d^4, d^5, d^6, d^7$  terão a ação do campo cristalino forte ou fraco, isso afetará na forma de preenchimento dos orbitais. Tomando como exemplo o  $Mn^{3+}$  que apresenta a configuração eletrônica  $3d^4$  do qual está representado na Fig. 2.6, pode-se ver que quando os íons estão sob campo

fraco há a configuração de *high spin*. Isso é devido a energia de emparelhamento maior que a energia de desdobramento dos orbitais, ou seja, maior que a energia de repulsão colombiana. No caso do campo forte, a configuração de *low spin* é por conta da energia de repulsão colombiana que é maior do que a energia de manter o elétron no estado de energia  $t_{2g}$ .

## 2.2 Propriedades magnéticas da matéria

No sistema atômico, os elétrons são responsáveis pelas propriedades magnéticas da matéria, pois apresentam momento angular intrínseco (*spin*) associado ao movimento orbital resultando num momento magnético de *spin*. Dessa maneira, cada material sob o campo magnético  $\vec{H}$  tem um comportamento característico de magnetização  $\vec{M}$ . O material magnetizado adiciona uma contribuição no campo magnético total, ou seja, a soma dessas duas partes caracteriza o campo  $\vec{B}$  em função do campo magnético externo  $\vec{H}$  e a indução de magnetização  $\vec{M}$  (momento magnético por unidade de volume) [9], conforme Eq. 2.1.

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}), \quad (2.1)$$

onde  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo.

A magnetização induzida por um campo magnético depende da força do campo magnético e da natureza da substância. Se tivermos um meio magnético linear, homogêneo e isotrópico, a magnetização é equivalente ao campo no interior do meio:

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H}, \quad (2.2)$$

onde  $\chi_m$  é chamado de susceptibilidade magnética do meio, e assim para um campo bem pequeno tem-se:

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H}. \quad (2.3)$$

No magnetismo, a susceptibilidade magnética é responsável pela caracterização das substâncias das quais são conhecidas como fases magnéticas, como algumas que irão ser descritas nos próximos tópicos.

### 2.2.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo é uma das fases magnéticas e ocorre em todos os materiais, porém, geralmente com magnitude inferior às outras fases. O que caracteriza o material ser diamagnético é a sua susceptibilidade magnética negativa. Isso é devido à reação das cargas em movimento que se opõem à penetração de um campo magnético externo, ou seja, há uma indução do momento magnético devido ao movimento orbital dos elétrons que produz um fraco campo magnético oposto ao externo. De um ponto de vista clássico e simplificado, a aplicação do campo magnético externo resulta numa corrente elétrica induzida que pode ser interpretada com a lei de Lenz. Para obter uma expressão para susceptibilidade diamagnética, podemos partir da ideia de um movimento de elétrons sob um campo magnético perpendicular ao movimento (força de Lorentz) caracterizando uma expressão resultante abaixo [10]:

$$\chi = -\frac{N\mu_0 e^2}{6m_e} \sum_i^Z \langle r_i^2 \rangle, \quad (2.4)$$

essa é a fórmula clássica de Langevin para o diamagnetismo, onde que  $N$  é o número de Avogadro;  $Z$  é o número atômico;  $e$  a carga do elétron;  $m_e$  a massa do elétron de repouso; e  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  H/m a permeabilidade do vácuo.

Conforme a Eq. 2.4 o diamagnetismo é independente da temperatura e tem uma pequena contribuição comparada às demais contribuições magnéticas. A nível de exemplo, em materiais inorgânicos essa contribuição de susceptibilidade diamagnética poderá ser da ordem de  $10^{-5}$  emu/cm<sup>3</sup>.

### 2.2.2 Paramagnetismo

Os materiais paramagnéticos possuem comportamento magnético dependente do campo externo. Esta propriedade magnética é exibida por substâncias que contém elétrons

não pareados, ou seja, átomos que têm um momento de dipolo magnético intrínseco (permanente). Na ausência de um campo magnético externo, os dipolos  $m_o$  estão orientados em direções aleatórias, e assim tem-se a magnetização resultante nula. Na presença de um campo externo, os momentos magnéticos intrínsecos tendem se alinhar com o campo aplicado resultando numa magnetização líquida. Com o campo, a susceptibilidade neste regime é de baixa magnitude e positiva, pois ela está diretamente correlacionada com a temperatura. A energia térmica fará com que todos os momentos estejam sob agitação e assim dificultando o alinhamento por completo. Esse comportamento do paramagnetismo é descrito pela Lei de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (2.5)$$

onde  $\chi$  é a susceptibilidade magnética,  $C$  é a constante de Curie e  $T$  a temperatura.

Com a Eq. 2.5 fica claro que a susceptibilidade é inversamente proporcional à temperatura, então a queda da suscetibilidade é devido ao aumento da razão da energia térmica sobre energia dos momentos magnéticos atômicos na presença de um campo magnético.

Através do tratamento quântico, pode-se mostrar a dependência da magnetização com a temperatura e com o campo magnético. Assim, através da representação da função de Brillouin [9] que tem limites apropriados quando os valores do momento angular total  $J$  sejam pequenos, é possível chegar na expressão abaixo:

$$\chi = \frac{N(g\mu_B)^2 J(J+1)}{3Vk_B T} = \frac{n\mu_{eff}^2}{3k_B T}, \quad (2.6)$$

Em que  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $N$  é o número de átomos presentes,  $V$  é o volume e  $\mu_{eff}$  é o valor do momento efetivo que é descrito da seguinte forma:

$$\mu_{eff} = g_l \sqrt{J(J+1)} \mu_B, \quad (2.7)$$

temos que  $J$  é o momento angular total do íon magnético e  $g_l$  corresponde ao fator de Landé:

$$g_J = \frac{3}{2} - \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (2.8)$$

onde  $S$  é o momento angular de spin e  $L$  é o momento angular orbital.

Ao fazer o inverso da susceptibilidade em função da temperatura, tem um comportamento linear passando pela origem. Porém, as interações de troca entre as nuvens eletrônicas resultam em contribuições que caracterizam a magnetização de uma forma diferente de material para material, assim é necessário dar importância para interação de troca de curto alcance e ao campo interno do material. Portanto, a lei de Curie precisa de uma adaptação conhecida como lei de Curie-Weiss:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C}, \quad (2.9)$$

onde,  $\theta$  é a constante de Curie-Weiss.

### 2.2.3 Ferromagnetismo

Diferentemente dos outros tipos de fases magnéticas já apresentados até aqui, há substâncias que possuem uma magnetização espontânea, ou seja, apresentam uma magnetização positiva na ausência de campo externo. No ferromagnetismo cada momento magnético atômico individual é orientado sob a influência de todos os outros momentos magnéticos, que agem através de um campo magnético efetivo também chamado de campo de Weiss. No modelo assumido por Weiss, é considerado as interações entre spins desemparelhados de átomos vizinhos através da aproximação do campo médio escrita abaixo [11]:

$$H_m = \lambda_m M, \quad (2.10)$$

onde  $\lambda_m$  é a constante de campo molecular (Weiss).

O campo magnético total atuante na amostra é a soma do campo molecular com o campo externo:

$$H_T = H_{Ext} + H_m. \quad (2.11)$$

Através das equações 2.2 e 2.5 podemos chegar na expressão abaixo:

$$\chi = \frac{M}{H_T} = \frac{C}{T}, \quad (2.12)$$

substituindo  $H_T$  pela equação 2.10 e 2.11, tem-se:

$$\frac{M}{(H+\lambda M)} = \frac{C}{T}, \quad (2.13)$$

multiplicando e rearranjando

$$\chi = \frac{M}{H_T} = \frac{C}{T-\lambda C}. \quad (2.14)$$

Na Eq. 2.14 temos a equação adaptada da lei de Curie, também já apresentada como lei de Curie-Weiss (Eq. 2.9), dela fica claro a dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura. A substituição das constantes  $\lambda C$  por  $\theta_{CW}$  evidencia  $\theta_{CW}$  como uma temperatura crítica ( $T_C$ ) de Curie, que é um parâmetro que delimita a mudança de fase magnética. Acima de  $T_C$  a energia térmica prevalece e tem-se uma fase paramagnética, e abaixo a fase ferromagnética prevalece. Ou seja,  $\theta_{CW} > 0$  caracteriza como um ferromagnetismo, devido a atuação do campo molecular no mesmo sentido do campo aplicado.

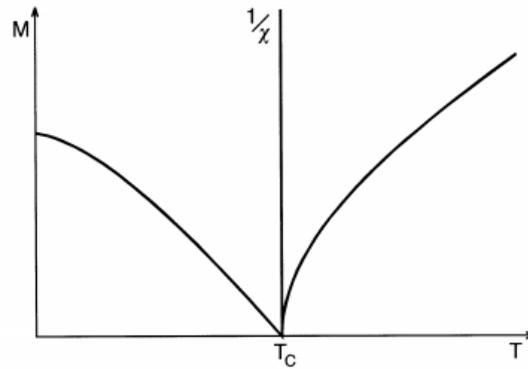


Figura 2.7: Gráfico representativo da variação da magnetização em função da temperatura para um material ferromagnético, e do inverso da susceptibilidade. Gráfico retirado de [11]

É importante ressaltar que no ferromagnetismo há a formação domínios magnéticos, em que se tem regiões com orientações magnéticas em diferentes tamanhos e direções. A formação dos domínios magnéticos ocorre para minimizar a energia magnética do sistema, ou seja, o custo energético seria muito maior para domínio único. A fim de entender o comportamento desses materiais, é esboçado uma curva chamada de ciclo de histerese, onde aplica um campo magnético externo magnetizando o material até obter a saturação, como descrito na Fig. 2.8 (do ponto O ao A), chamado de curva virgem. Ao aplicarmos um campo contrário, pode apresentar uma magnetização remanente (ponto C) e um alargamento da curva caracterizado pelo campo coercivo (ponto D). O campo coercivo é a magnitude de campo necessário para remover a magnetização remanente. Alguns outros efeitos podem caracterizar a curva histerese, tais como efeito de *exchange bias* que será visto à frente.

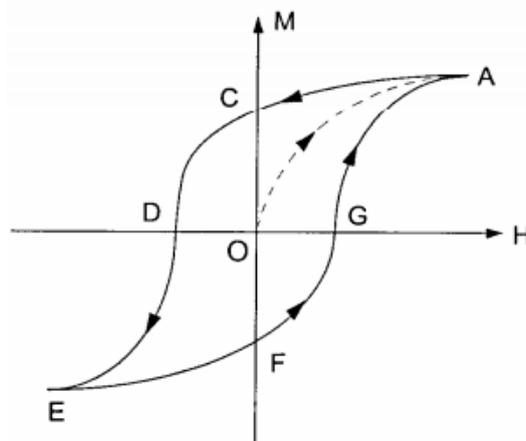


Figura 2.8: Gráfico de uma medida  $M$  vs.  $H$  num ferromagnético do qual também conhecido como curva de histerese. Imagem retirada de [12]

## 2.2.4 Antiferromagnetismo

Similar ao ferromagnetismo, as substâncias antiferromagnéticas também possuem dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura que demarca uma transição de fase magnética. A temperatura crítica que delimita a mudança do estado antiferromagnético para o paramagnético é chamada de temperatura de Néel  $T_N$ , desempenhando o mesmo papel da temperatura de Curie  $T_C$ .

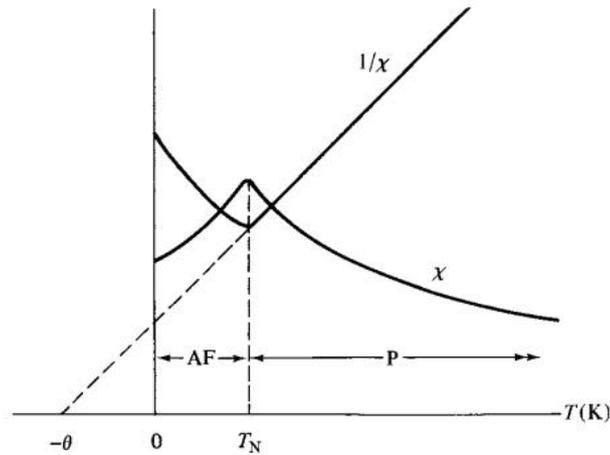


Figura 2.9: Gráfico da susceptibilidade e inverso da susceptibilidade para um material antiferromagnético.

Imagem retirada de [13]

Como mostrado na Fig. 2.9, ao traçarmos o gráfico do inverso da susceptibilidade versus  $T$  há uma reta acima de  $T_N$  que é caracterizada por uma temperatura negativa. Devido a isso, um antiferromagneto segue a lei de Curie-Weiss com um valor negativo de  $\theta_{CW}$  do qual é proporcional ao coeficiente de campo molecular.

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} = \frac{C}{T - (-\theta)} \quad (2.15)$$

Do mesmo modo que no ferromagnetismo em que há a predominância de uma fase bem definida antes da temperatura crítica, o mesmo acontece no antiferromagnetismo. Acontece que abaixo da  $T_N$  há uma tendência para o alinhamento de momentos antiparalelos sem um campo aplicado atuante. Com redução da temperatura abaixo da transição, o acoplamento dos spins em antiparalelo torna-se tão forte que

mesmo sob um campo magnético muito forte, isso não será o suficiente para modificar os momentos [13], como pode ser ilustrado na figura abaixo.

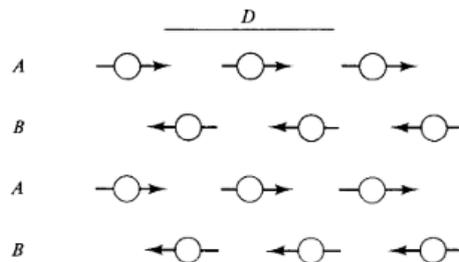


Figura 2.10: Ilustração de uma rede de íons magnéticos em sub-redes magnéticas caracterizando antiferromagnetismo. Imagem retirada de [13].

### 2.2.5 Vidro de spin

O vidro de spin (*spin glass* – SG) é uma fase magnética formada em baixa temperatura, a principal característica é a aleatoriedade de spins ‘congelados’ na direção dos momentos magnéticos. Diferentemente do estado paramagnético, em um SG a formação se dá em uma escala de temperatura determinada pela energia de troca, isto é, há uma temperatura de congelamento ( $T_f$ ) determinante para a frustração magnética ocorrer. A característica mais importante deste tipo de sistema é a resposta dinâmica, que sob um campo magnético alternado e em torno da sua temperatura  $T_f$  sua magnetização não se comporta de forma coerente no tempo.

Alguns materiais exibem comportamentos complexos devido a múltiplas fases magnéticas interagindo com outras fases magnéticas, tais como AFM e FM, essas interações compostas por interfaces de fases contribuem essencialmente para formação da fase SG [14]. Com isso, algumas destas interações não conseguem estar satisfeitas simultaneamente e como já mencionado, a frustração magnética se caracteriza devido a um estado fundamental multidegenerado. De uma maneira mais simplista, a frustração magnética pode ser representada como um arranjo triangular de spins, em que para cada vértice pode-se ter um spin para cima ou um para baixo. Esse arranjo só possibilita  $2^3$  formas, como mostra na Fig. 2.11. Apenas duas destas possibilidades mostram um arranjo

FM e outras 6 um arranjo AFM com FM da qual são energeticamente equivalentes. Isto é, o arranjo de AFM com FM revela uma degeneração de seis vezes conhecido como uma frustração geométrica [15].

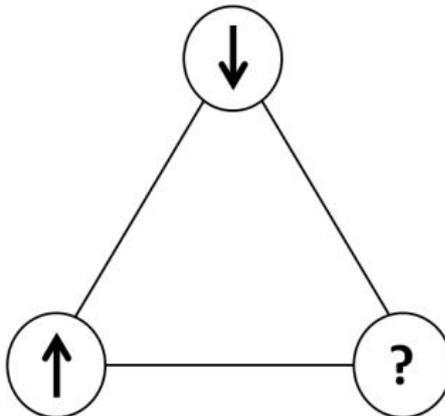


Figura 2.11: Arranjo triangular que ilustra frustração magnética exibida em compostos com fase SG.

Na próxima seção, serão discutidas sobre interações magnéticas representadas nas perovskitas, ou seja, estas interações são responsáveis por formações AFM e FM. De forma análoga aos arranjos explicados acima, a PD pode apresentar uma competição de fase magnética responsável pela formação da fase SG, que são relacionadas com a estrutura sintetizada. De uma maneira resumida, as PD aqui investigadas estão caracterizadas por uma competição magnética de interações de supertroca (FM e AFM) e de dupla troca, que em conjunto e numa estrutura sintetizada formam a base de uma fase de vidro de spin.

### 2.3 Interações magnéticas em perovskitas duplas

As interações magnéticas se baseiam na combinação da densidade eletrônica dos orbitais sobrepostos e do acoplamento de Hund, em que podem ser classificadas principalmente por interações diretas ou indiretas. Cátions podem interagir com outros cátions e assim caracterizam-se como uma interação direta, em que o principal acontecimento se dá através da repulsão coulombiana devido à combinação dos momentos magnéticos individuais.

Em óxidos, os cátions acoplam-se intermediados por ânions de oxigênio, como os orbitais  $d$  não realizam interações de longo alcance, as interações nesses sistemas óxidos

de metais transição são de forma indireta. Nesse trabalho, as principais formas de interação indireta são as de dupla troca (*double-exchange*) e de supertroca (*super-exchange*), das quais serão detalhadas a seguir.

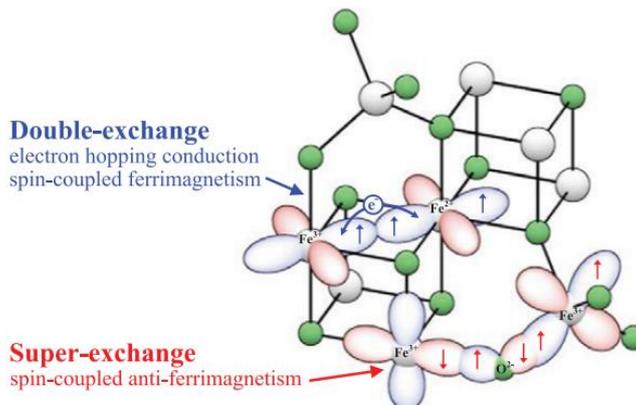


Figura 2.12: Representação das interações de dupla troca e supertroca no composto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> através dos orbitais *d* de valências Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>. Figura extraída de [16].

### 2.3.1 Interação de dupla-troca

Ao se tratar de perovskita dupla, a posição dos cátions leva a configuração eletrônica em que se tem átomos vizinhos de valência mista e mesmo cátion. Nesse tipo de configuração caracteriza-se a interação de dupla troca, que basicamente consiste do compartilhamento de um elétron de um dos metais de transição através dos orbitais *p* do oxigênio. Conforme ilustra a Fig. 2.13, este mecanismo é manifestado por um elétron do nível *e<sub>g</sub>* que saltam para um nível *e<sub>g</sub>* vizinho que estiver vago.

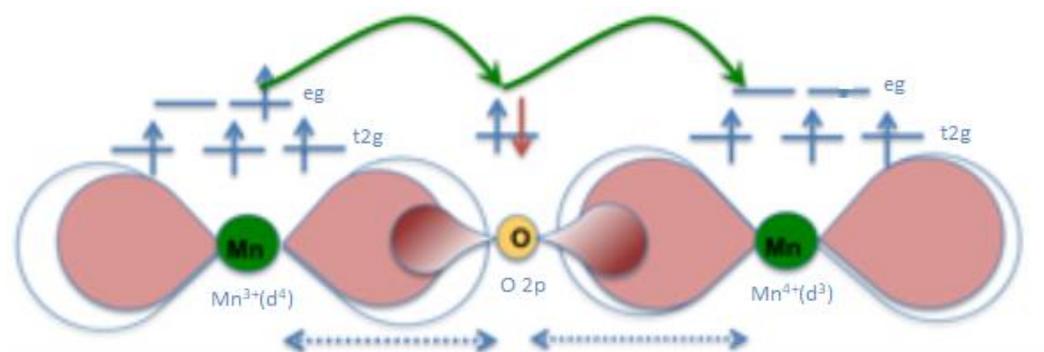


Figura 2.13: Mecanismo de dupla troca de orbitais *d* de valências Mn<sup>3+</sup> e Mn<sup>4+</sup>. Figura adaptada de [17]

É energeticamente favorável que o alinhamento seja ferromagnético, pois assim manterá o arranjo de *high-spin* em ambos os átomos [18]. Por isso é comum que ocorra a o compartilhamento do elétron em manganitas, pois o estado de valência mista permite que um elétron de  $Mn^{3+}$  passe pelo oxigênio e seja compartilhado ao nível  $e_g$  do  $Mn^{4+}$ .

### 2.3.2 Interação de supertroca

Como já visto anteriormente, as distâncias para interação direta entre os orbitais  $d$  são muitos grandes por conta do anión que intermedia o par de cátions, ou seja, a interação de troca ocorre pela sobreposição dos orbitais  $d$  com orbitais  $p$  de forma indireta. A principal característica da interação de super troca é que o elétron se torna itinerante nos orbitais  $d$  do par de cátions (MT-O-MT) por intermédio da sobreposição dos orbitais do anión de oxigênio. A interpretação dessa dinâmica se dá por um formalismo qualitativo proposto por Goodenough, Kariamori e Anderson (GKA)[19], em que se baseia de acordo com a forma destes acoplamento. Isto é, que através do ângulo da sobreposição dos orbitais e das forças de interação a simetria MT-O-MT terá comportamento ferromagnético ou antiferromagnético explicados pelos efeitos de correlação e delocalização. Uma outra condição é que o ângulo de ligação e a configuração eletrônica estejam bem definidos para os metais transição.

A interação de supertroca vem da ligação covalente formada, isso implica em que quanto mais iônica a ligação, menor a interação entre os cátions e os ânions. Dessa maneira, o efeito de correlação toma em conta as ligações parciais de cada lado do anión, assim os spins dos cátions ficam tão acoplados que formam ligações parcialmente covalentes. Já os efeitos de delocalização é devido a um elétron que se desloca de um cátion a outro por intermédio das ligações parcialmente covalentes, com isso os octaedros formados podem admitir ângulos de  $180^\circ$  e  $90^\circ$  como mostra a Fig. 2.14, do qual caracterizam a força e a interação magnética [19].

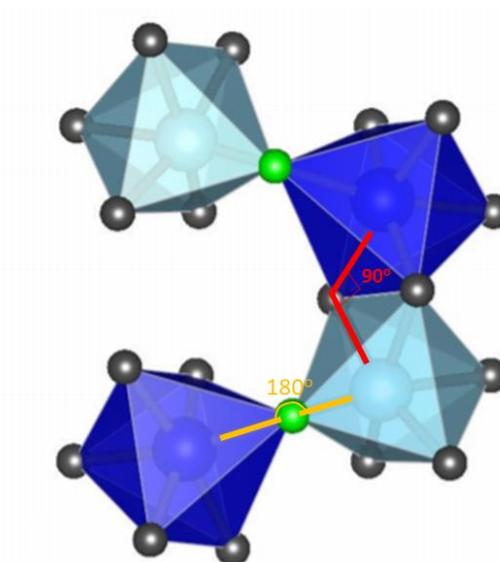


Figura 2.14: Ilustração de acoplamento dos metais com simetrias octaédricas sob o ângulo de 180° (amarelo) e sob o ângulo 90° (vermelho). Imagem adaptada de [20]

### Acoplamento com angulação de 180°

A ligação cátion-aníon-cátion formando um ângulo de 180° terá a dependência da configuração eletrônica dos metais de transição como já mencionado. Então, a forma de preenchimento pode ser diferenciada em 3 formas: semipreenchido, preenchimento a menos da metade e um preenchimento misto.

Como mostra na Fig. 2.15 a), o primeiro caso, os MT estão com a configuração eletrônica  $d^5-d^5$ , e devido ao acoplamento dos orbitais  $p\sigma$  e  $t_{2g}$  ser resultante. Então é formado um acoplamento antiferromagnético fraco. Já na Fig. 2.15 b), a configuração eletrônica  $d^3-d^3$  forma um acoplamento antiferromagnético fraco por conta também da mesma da resultante da ligação ser do tipo  $p\sigma-t_{2g}$ . A última situação na Fig. 2.15 segue a mesma ideia acoplamento formado, só que com uma força moderada devido a configuração  $d^5-d^3$ , e assim resulta num acoplamento ferromagnético relativamente fraco em comparação ao preenchimento do tipo  $d^5-d^5$  e  $d^3-d^3$ .

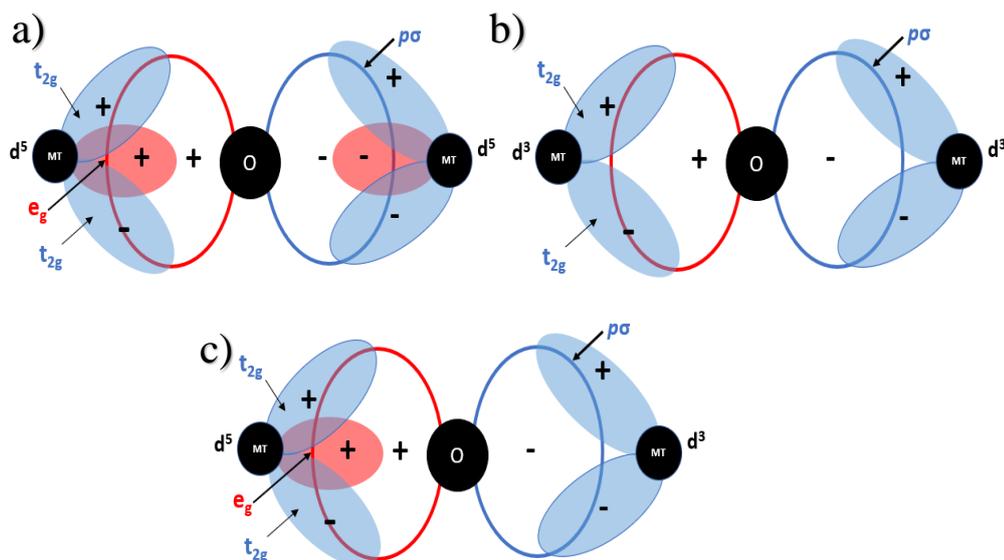


Figura 2.15: Três possíveis interações de angulação de 180° entre cátions octaédricos. Imagem adaptada de Goodenough, J. B. [19]

Como o composto de PD tem a forma  $A_2BB'O_6$ , onde  $B$  e  $B'$  neste trabalho são metais de transição de Manganês e Cobalto, a Tabela 1 ressalta os acoplamentos formados e a sua força de interação relativa.

Tabela 1: Tipo de interação magnética e força relativa entre cátions sitiado octaédricamente. [19]

número de elétrons	cátion	$d^5 t^4_2g e^2_g$	$d^3 t^4_2g e^2_g$
		$Mn^{2+}$	$Mn^{4+}$
$d^7 t^5_2g e^2_g$	$Co^{2+}$	AFM Forte	FM Moderado
$d^6 t^4_2g e^2_g$	$Co^{3+}$	AFM Forte	AFM Moderado

### Acoplamento com ângulo de 90°

Da mesma maneira que foi apresentada na angulação anterior, o ângulo de 90° na ligação MT-O-MT apresenta as três possibilidades acoplamento devido as formas de ligações envolvidas.

Como mostra na Fig. 2.16, o primeiro caso, os MT estão com a configuração eletrônica  $d^5-d^5$ , e devido as ligações  $p\sigma$  e  $t_{2g}$  isso resulta em um acoplamento AFM fraco. Já na Fig. 2.16 b), a configuração eletrônica  $d^3-d^3$  forma um acoplamento antiferromagnético fraco por conta também da mesma da resultante da ligação ser do tipo

$p\sigma$ -  $t_{2g}$ . A última situação na Fig. 2.16 segue a mesma ideia acoplamento formado resultando num acoplamento AFM fraco.

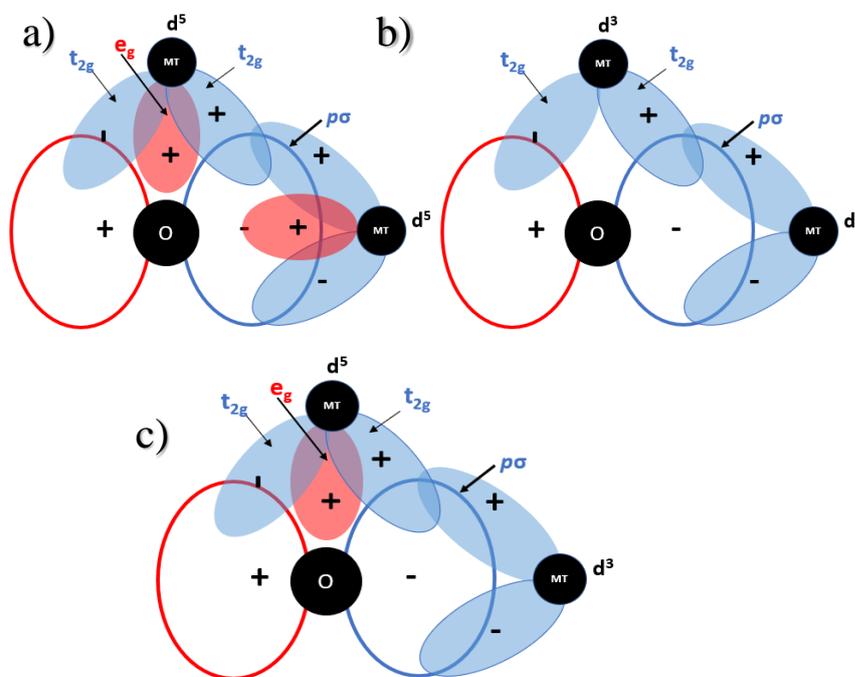


Figura 2.16: Três possíveis interações de angulação de  $90^\circ$ . Imagem adaptada de Goodenough, J. B [19]

Dessa maneira resume-se qualitativamente que as regras de GKA podem ser descritas da seguinte forma:

1. A interação de supertroca entre orbitais semi-preenchidos ( $d^5$ - $d^5$ ) em uma angulação de  $180^\circ$  forma um acoplamento antiferromagnético relativamente forte.
2. A interação entre orbitais semi-preenchidos nos óxidos com uma angulação de  $90^\circ$  formam um acoplamento antiferromagnético relativamente fraco.
3. Quando a interação é formada por superposição de orbitais ocupados e vazios, com uma angulação de  $180^\circ$ , tem-se o acoplamento ferromagnético relativamente moderado.
4. Em uma interação formada por superposição de orbitais ocupados e vazios em óxidos, com uma angulação de  $90^\circ$ , forma-se o acoplamento antiferromagnético relativamente fraco.

## 2.4 Exchange bias

O *exchange bias* (EB) é um efeito conhecido desde 1956, primeiramente publicado por Meiklejohn e Bean [21] sobre nanopartículas magnéticas de cobalto metálico que oxidaram. Devido a superfície oxidada, formou-se uma estrutura com núcleo de Co metálico FM rodeado por CoO AFM, que levou à formação de uma interface FM/AFM. Acontece que o acoplamento de troca da interface FM/AFM induziu uma anisotropia unidirecional da região FM, resultando um deslocamento horizontal na curva de histerese. A princípio esse efeito também pode ser visto através de interfaces FM/AFM ou FM/SG, pois a anisotropia de troca surge conforme a temperatura decresce até a transição de fase de Néel ( $T_N$ ) ou *spin glass* ( $T_{SG}$ ). É necessário reduzir a temperatura sob um campo magnético progressivo, no caso chamado de *convencional exchange bias* (CEB) ou reduzir a temperatura e depois aplicar o campo, no caso *spontaneous exchange bias* (SEB).

O modelo mais simples para explicar o efeito *exchange bias* é uma interação simples de uma bicamada, onde dois filmes sobrepostos de materiais FM e AFM formam uma interface. Quando submetido a um campo magnético conforme mostra a Fig. 2.17(i), os spins ferromagnéticos se alinham e a camada antiferromagnética permanece em estado paramagnético por conta da temperatura acima de  $T_N$ . Assim, quando a temperatura é reduzida abaixo de  $T_N$  os spins da camada AFM seguem o ordenamento da fronteira contribuindo com uma magnetização nula Fig. 2.17(ii). A partir desse momento, o campo magnético é revertido, ou seja, os spins da camada FM começam a rotacionar e da camada AFM mantem alinhados por conta da forte anisotropia Fig. 2.17(iii). Na interface, a camada FM sofre um torque por conta da estabilidade dos spins AFM, porém a unidirecionalidade FM faz com que necessite de campos mais altos para que ele rotacione para a posição mais estável Fig. 2.17(iv). Por fim, quando o campo é revertido para direção inicial, os spins FM não precisam de uma grande intensidade de campo para virar, por conta dos spins AFM que exercem um torque favorável ao campo fechando o ciclo de histerese Fig. 2.17(v). Portanto, como pode ser visto nesse sistema o efeito EB é evidenciado pelo grande deslocamento a esquerda na curva de histerese [22].

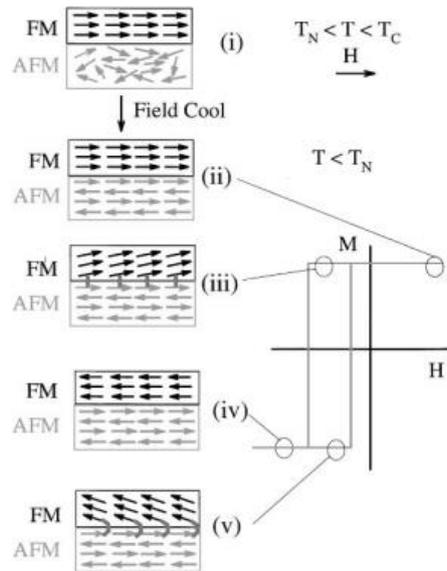


Figura 2.17: Efeito *exchange bias* em um ciclo de histerese de uma bicamada FM/AFM. Imagem retirada de [22]

Devido ao efeito *Exchange Bias*, há o aumento da coercividade do ciclo de histerese, que pode ser calculada através do seu campo coercivo  $H_c$  obtendo o valor do campo de *exchange bias*  $H_{EB}$  como mostra na Eq. 2.18.

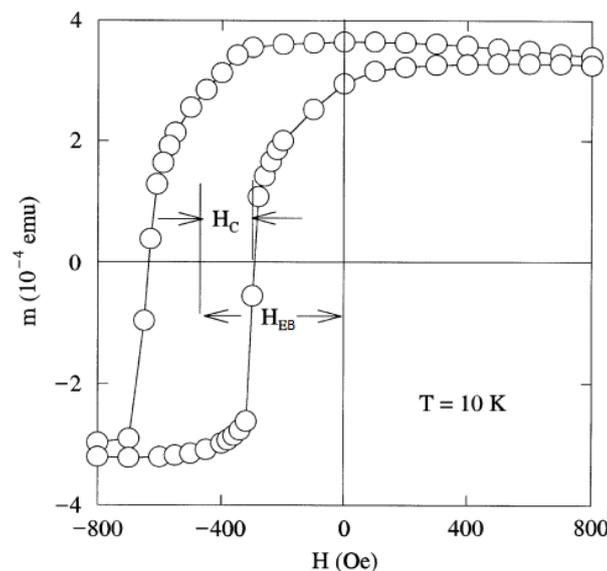


Figura 2.18: Ciclo de histerese caracteriza pelo campo de *exchange bias*  $H_{EB}$  e o campo coercivo  $H_c$ . Imagem retirada de [22].

O campo coercitivo, são dois pontos da curva de histerese em que traça o zero do eixo de magnetização a esquerda ( $H_{C1}$ ) e a direita ( $H_{C2}$ ). A partir desses valores de campo obtem-se os valores de campo coercitivo e o campo de *Exchange bias*, como mostram as seguintes equações abaixo:

$$H_C = -\frac{H_{C1} - H_{C2}}{2}, \quad (2.17)$$

$$H_{EB} = \frac{H_{C1} + H_{C2}}{2}, \quad (2.18)$$

## Capítulo 3

### Técnicas Experimentais

#### 3.1. Preparação de amostras policristalinas

Os compostos de  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  (LCMO),  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMnO}_6$  (LSCMO) e  $\text{La}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoMnO}_6$  (LCCMO) foram sintetizados pela técnica de reação do estado sólido, que consiste na mistura estequiométrica de óxidos e carbonatos precursores. Em seguida houve o tratamento térmico em altas temperaturas, que tem como finalidade atingir a fase do composto desejado. A escolha dos tempos de rampa para a formação da fase desejada seguiram os mesmos procedimentos de Coutrim, L. T. et Al [23].

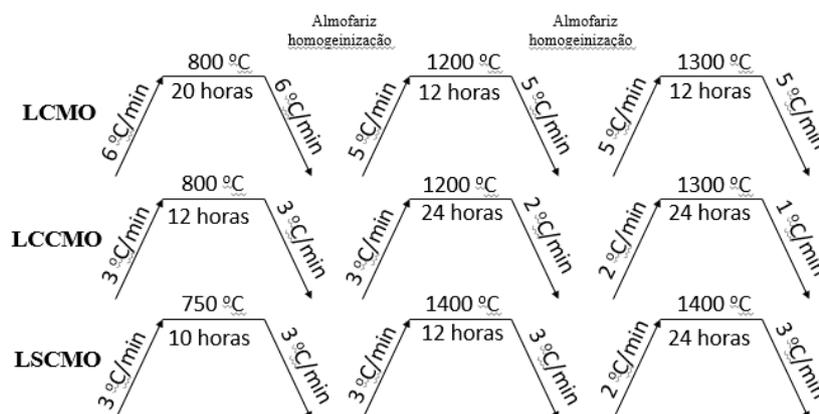


Fig. 3.1. Tratamento térmico para síntese da fase policristalina dos compostos LCMO, LSCMO e LCCMO.

Os precursores utilizados para os compostos sintetizados foram  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{SrCO}_3$ , com pureza  $\geq 99,9\%$  (Sigma Aldrich), que foram pesados na relação estequiométrica e depois misturados em um almofariz até homogeneizar. Em seguida foi realizado o primeiro tratamento térmico com variação de temperatura de  $6^\circ\text{C}/\text{min}$  para aquecer e resfriar atingindo a uma temperatura de  $800^\circ\text{C}$  por 20 horas (LCMO),  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  para aquecer e resfriar atingindo a uma temperatura de  $800^\circ\text{C}$  por 12 horas (LCCMO), e  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  para aquecer e resfriar atingindo a uma temperatura de  $750^\circ\text{C}$  por 10 horas (LSCMO). Após a primeira etapa, retirou-se as amostras, que foram misturadas novamente por cerca de 1 hora, e depois aquecidas e resfriadas com uma taxa

de 5°C/min até 1200°C por 12 horas (LCMO); O LCCMO, teve uma taxa de 3°C/min igual para aquecer e resfriar, e ficou até 1200°C por 12 horas e resfriadas a 2°C/min; e o LSCMO, teve uma taxa de 3°C/min até 1400°C por 24 horas. Por fim, novamente foram homogeneizados, e os materiais levados a última etapa do forno para o tratamento térmico em que o LCMO atingiu 1300°C por 12 horas com taxas iguais ao último tratamento; já o LCCMO foi aquecido a 2°C/min e resfriado a 1°C/min em 1300°C por 24 horas; e no LSCMO repetiu a mesma temperatura de 1400 °C com uma taxa de 2°C/min e 3°C/min por 24 horas.

O tratamento térmico em geral precisa de alguma atmosfera específica, que no caso destas amostras, foram feitas em ar atmosférico e todas essas etapas de síntese no forno estão ilustradas na Fig. 3.1, formando compostos policristalinos das fases desejadas.

### **3.1.1 Preparação das hastes para síntese de monocristais**

Após ter uma grande quantidade de pó das amostras, ainda há um procedimento para que o material tome a forma de um cilindro com aproximadamente 8 cm de comprimento. A forma cilíndrica é um requisito para a síntese de monocristais no forno de imagem, como será explicado no próximo tópico, isto é, estas hastes policristalinas funcionam como o material de alimentação para formação do monocristal. A sinterização das hastes depende de um trabalho manual bastante delicado e é fundamental para a formação do monocristal. Estas cerâmicas, homogeneamente densas e cilíndricas, facilitam a estabilidade e a formação da zona fundida que é o processo inicial de síntese do monocristal [24].

Para fabricação destas hastes, são quatro etapas, que passam do preparo do pó dos compostos, da construção da haste, da sinterização das hastes e da montagem para o forno, sendo cruciais para técnica de *Floating Zone*, abordada no tópico a frente. No preparo do pó, os materiais foram mantidos em um forno numa temperatura de 100°C para remoção da umidade, e depois foi macerado até obter os grãos suficientemente pequenos para passar por uma peneira de 0,125 mm.

A segunda etapa, consistiu de inserir o pó peneirado dentro de uma bexiga cilíndrica que foi compactada com aproximadamente 8 cm de comprimento, e ainda assim foi necessário acoplá-la em uma bomba de vácuo DIVAC 0.8T para a retirada de bolhas. Após este processo, as bexigas foram seladas e moldadas novamente até obter um

diâmetro uniforme por todo o comprimento, e assim foram inseridas numa prensa contendo água para que pudessem estar sob pressão hidrostática de 50 MPa por 24 horas. No término da prensagem, as barras compactas puderam ser retiradas das bexigas e por fim colocadas no forno.

Na sinterização da haste, foi repetido o último processo de síntese no forno para evitar que fiquem empenadas e com resistência mecânica para manuseio.

Na etapa final, foram acoplados arames de aço nas extremidades das barras para serem instaladas no forno de imagem. Definiu-se como haste inferior, a que foi fixada ao porta amostra do forno de imagem e haste superior à que teve um arame acoplado em forma de gancho. A funcionalidade do gancho é fundamental para fixar a amostra na parte superior do forno de imagem e para o alinhamento das duas barras (Fig. 3.2).

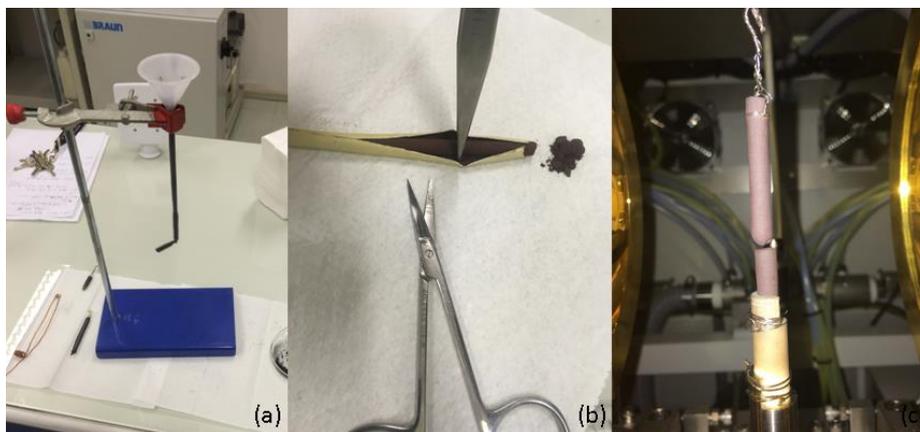


Figura 3.2: (a) Material compactado dentro da bexiga cilíndrica. (b) Retirada do material de dentro da bexiga após a prensagem. (c) Hastes cerâmicas instaladas no forno de imagem.

### 3.2 Funcionamento de um forno de imagem

O forno de imagem do fabricante Quantum Design consiste de uma cavidade com 2 espelhos elipsoidais que desempenham o papel de refletir a radiação da luz infravermelha, elas são emitidas por lâmpadas que estão localizadas nos focos externos e concentram todos os raios no centro geométrico. Para isso, os espelhos são revestidos com ouro que maximizam a eficiência da reflexão da luz infravermelha, possibilitando atingir temperaturas de até 2100°C, que é dada e controlada pela potência das lâmpadas [24]. A simetria do forno permite que a montagem das barras cerâmicas seja posicionada entre os espelhos através de uma base superior e inferior, como já descrito anteriormente. Desse modo o posicionamento do material a ser fundido exerce dois tipos movimentos, de translação vertical e o de rotação em torno do próprio eixo conforme ilustra a Fig. 3.3.

O controle do funcionamento do forno de imagem é através da voltagem das lâmpadas, que variam de 0 a 100 V; da rotação das hastes, variando de 0 a 40 RPM; e do movimento vertical, de 0,1 a 14 mm/h. O movimento vertical das hastes inferior e superior podem ser controlados independentemente. Assim, elas são afastadas do foco no início da síntese enquanto a voltagem da lâmpada atinge um valor suficiente para fundi-las. Então, as duas hastes são colocadas no foco interno dos espelhos para que possam ser fundidas uma a uma, e logo depois são unidas pela região líquida, localmente fundida chamada de zona flutuante (*Floating Zone - FZ*). Por fim, a região é mantida até que todo material da haste superior desça, passe por ela e solidificando sob uma variação, chamada de taxa de crescimento.

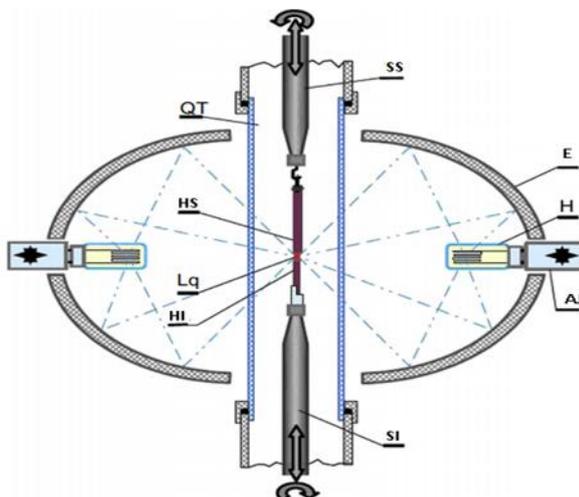


Figura 3.3: Figura esquemática do funcionamento do forno de imagem, onde QT – tubo de quartzo, HS – haste superior, Lq – região líquida formada, HI – haste inferior, SS – suporte superior, SI – suporte inferior, E – espelho, H – lâmpada, AJ – ajuste da lâmpada. Imagem adaptada de [25].

Na síntese, o composto de LCMO foi feito na Universidade de Warwick (Reino Unido), por colaboradores, utilizando o forno da Crystal Systems Inc., modelo de 2 espelhos F-ZT-10000-H-IV-VPS. já os materiais LCCMO e LSCMO, foram sintetizados no forno de imagem de dois espelhos da Quantum Design, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

### 3.2.1 A técnica da zona flutuante

Os materiais mais recomendados para a síntese de monocristais através vez dessa técnica são os óxidos, pois absorvem facilmente a radiação infravermelha. Portanto, evita-se crescer materiais metálicos por conta da reflexão nessa faixa de frequência de luz [25].

Antes de se obter a zona flutuante e conseqüentemente ter a síntese do monocristal, é necessário realizar o passo inicial de fundir o material. Nesta etapa, as hastes não estão em contato e permanecem próximas do ponto focal. A potência das lâmpadas é configurada para que aumentem de modo contínuo, e assim as pontas das hastes começam a fundir independentemente. A haste superior é movida lentamente para baixo, fundindo-a até que esteja com toda a ponta com um formato arredondado e é retornada a sua posição inicial. Também é feito o mesmo procedimento de fusão com a haste inferior. O final desta etapa consiste em trazer as duas hastes para o ponto focal, fundi-las sem contato e quando estiverem em um estado mais líquido tem-se a formação da zona flutuante estabilizada (Fig. 3.4).

Na síntese, a luz é focalizada nas duas hastes interligadas pela zona flutuante, que foi estabilizada pelos parâmetros de rotação e voltagem. Todo esse evento é acompanhado através de uma câmera CCD, que fica posicionada de frente para a zona focal, permitindo o controle. A técnica da zona flutuante consiste em mover a zona controlada de modo em que toda a haste superior seja inteiramente fundida, resfriada e cristalizando-se como ilustra a Fig. 3.5.

A região controlada, depende crucialmente do parâmetro de rotação que uniformiza a absorção de calor por todo o material. Esses valores são respectivos a zona formada, podendo variar durante toda a síntese do material. Outro parâmetro importante é a taxa de crescimento que varia conforme a estabilização da zona flutuante, em que momentos instáveis requerem a interrupção do movimento vertical até que se estabilize a FZ.

No forno de imagem, há a opção de controle de atmosfera de fluxo de um gás, ou até mesmo a pressão (até 10 bar). Neste trabalho, a síntese das amostras foi feita sob o fluxo de ar atmosférico em ambos fornos utilizados nesse trabalho.

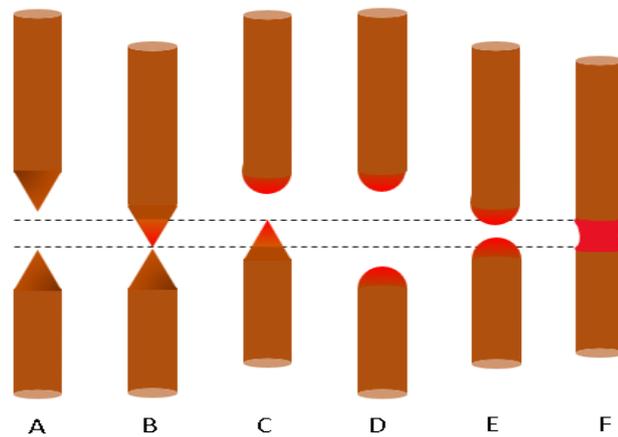


Figura 3.4: Procedimento para obter a zona flutuante, onde as linhas representam a região alvo e em A- as hastas estão sob a rampa de temperatura, B – fusão da haste superior, C – fusão da haste inferior, D – resfriamento das hastas, E – fusão das duas hastas, F – formação da zona flutuante.

Nos primeiros milímetros de síntese há uma região predominante de muitas facetadas de grãos. Com crescimento contínuo, ocorre predominância somente de algumas facetadas ainda maiores, até que então a sobreposição contínua dos grãos prevalece somente a facetada de um único grão, caracterizado por ser um monocristal como ilustra a Fig. 3.5 [23]. A rotação também desempenha um outro papel fundamental respectivo a transferência de massa da haste superior para haste inferior, isto é, caracteriza a forma de frente de cristalização e a espessura da camada de difusão na frente de cristalização [24].

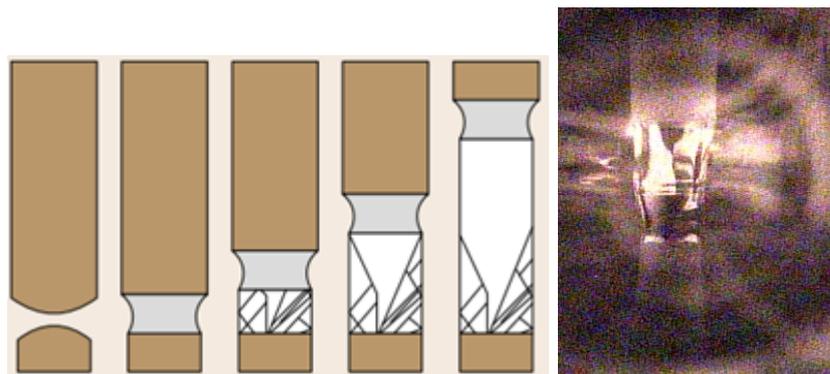


Figura 3.5: a) Mostra os estágios de nucleação para o crescimento de um monocristal na técnica da zona flutuante [24]. b) Está uma fotografia da câmera CCD de um estágio de síntese.

### 3.2.2 Vantagens do uso da técnica

O uso dessa técnica possui bastante vantagens devido a: ausência do uso de um porta amostra (cadinho) resistente a altas temperaturas (em torno de 2000°C); o crescimento de materiais de misturas congruentes e incongruentes; a presença de impurezas é altamente reduzida; a forma do final do cristal é um cilindro volumoso; possibilidade de crescimento de óxidos com maiores temperaturas de fusão; síntese de materiais sob pressões de até 10 bar; inserção de diversos tipos de atmosfera de gás controlada e altas taxas de síntese que possibilitam crescimentos de cristais mais rápidos. Também há algumas limitações, como a grande dificuldade de crescimento de materiais com alta pressão de vapor, baixa tensão superficial ou alta viscosidade.

### 3.3 Difração de raios X

Os raios X foram descobertos por experimentos de tubos de raios catódicos e foi notado o poder de penetração em materiais. Logo depois, Maxwell von Laue projetou um feixe de raio x em um cristal que difratava sobre papel fotográfico, onde ele pôde observar periodicidades cristalinas e correlacionou com as estruturas propostas pelo cristalógrafo Bravais. A partir disso, ficou mais claro que as estruturas cristalinas são tridimensionais e periódicas formando geometrias microscópicas (as 14 redes de Bravais). Assim, uma boa forma de investigá-las seria através da difração de uma radiação com comprimento de onda  $\lambda$  compatível com as distâncias entre os átomos.

A radiação eletromagnética X tem o comprimento de onda na ordem de 0,1 nm que é próximo à periodicidade  $d$  de uma rede cristalina. Por conta disso, a difração de raios X tornou-se uma técnica fundamental para compreensão de materiais cristalinos, com a qual é possível ter parâmetros tais como: redes de Bravais, composição de fase do material, impurezas, monocristalinidade e orientação cristalina.

#### 3.3.1 Difração de raios X de pó

Na difração de raios X de pó (DRX), a emissão da radiação no aparelho é originada pela frenagem dos elétrons em um tubo de raio X que é basicamente um recipiente a vácuo que contém um catodo e um anodo que geralmente é feito de cobre.

Quando é aplicada alta voltagem entre o catodo e o anodo, os elétrons do catodo são acelerados até o anodo e os atinge com uma velocidade suficientemente alta para que interaja com os átomos do Cobre. Desse modo, o cobre ionizado tem a maior parte da sua energia transformada em calor controlado por um sistema de resfriamento, e a outra parcela é convertida em radiação X. O feixe de raios X é característico por ser policromático, pois os elétrons que são frenados pelo alto campo elétrico do núcleo do átomo de cobre geram uma radiação de baixa energia (radiação de *Bremsstrahlung*); e os elétrons que são arrancados da camada atômica mais interna ocasionam a substituição por um outro elétron de casca mais externa gerando um fóton característico de radiação X  $K_\alpha$  e  $K_\beta$ . Nos equipamentos de pesquisa do laboratório, utiliza-se um filtro para que somente a radiação característica  $K_\alpha$  atinja o pó cristalino em um angulo de incidência  $\theta$ .

A lei de Bragg (Eq. 3.1) é fundamental para interpretação dos experimentos de difração de raios x em cristais. Ela descreve que a difração de um arranjo periódico produz interferência construtiva em ângulos específicos, ou seja, sabendo o comprimento de onda  $\lambda$  e o o ângulo  $\theta$  do feixe difratado, tira-se a distância  $d$  entre dois planos de átomos (Fig. 3.6). De forma geral a técnica de difração de raios X de pó é usada para verificar a formação de fase e a estrutura cristalina da amostra.

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.1)$$

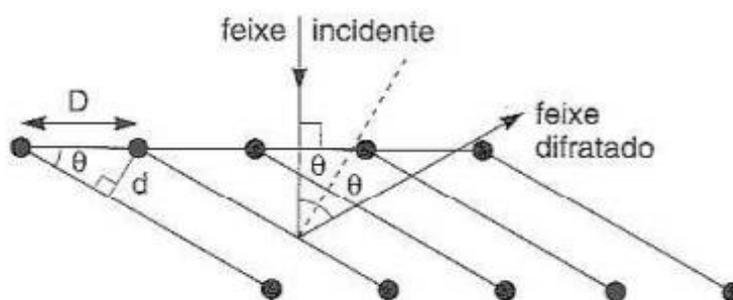


Figura 3.6: Difração numa rede cristalina. Imagem retirada de [26]

As medidas de DRX foram realizadas à temperatura ambiente no difratômetro X' Pert PRO (Philips, Panalytical) com a radiação Cu  $K_\alpha$ , cujo o seu comprimento de onda de  $1,5406 \cdot 10^{-10}$  m. A varredura do angulo neste instrumento foi feita de  $20^\circ$  a  $100^\circ$  em  $2\theta$ , com passo de  $0,01^\circ$ . A fim de evitar a influência de orientações preferenciais de grãos, as

amostras monocristalinas foram moídas na forma de um pó fino, peneirado a  $25\ \mu\text{m}$  e mantidas em uma rotação de 60 RPM durante toda as 8 horas de medida.

### 3.3.2 A técnica de Laue

A técnica de Laue é indispensável para caracterização e orientação de monocristais. Nesta técnica, um feixe branco de raios X de espectro contínuo incide sobre a amostra cristalina, com isso há o retroespalhamento que projeta um conjunto de pontos sobre um plano, conforme ilustra a Fig. 3.7. Através dos pontos caracteriza-se a rede recíproca de um plano, e dessa forma é feito um corte garantindo o plano orientado do monocristal. No caso deste trabalho utilizou-se um sistema moderno de projeção do feixe difratado da Universidade de Warwick. Essas medidas foram realizadas por colaboradores. O equipamento consiste de uma câmera da Photonic-Science que é capaz de registrar o padrão de difração de Laue, ou seja, uma tela cintiladora feita de GdOS:Tb recebe o feixe retroespalhado e é gravado em tempo real por uma câmera CCD. Em conjunto, há um sistema de rotação e translação chamado de goniômetro, do qual controla o ângulo do monocristal em 3 direções possibilitando encontrar diferentes planos de orientação do material. Para garantir a qualidade do monocristal observa-se a nitidez do conjunto de pontos que está associada a defeitos estruturais da amostra, isto é, o mínimo de defeitos estruturais é representado por um conjunto de pontos do plano retroespalhado bem nítido sem distorção.

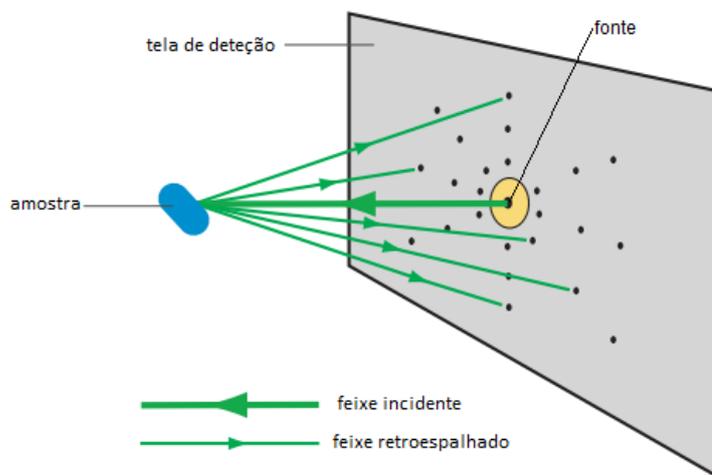


Figura 3.7: Imagem ilustrativa da técnica de Laue. Modificada de [27].

### 3.3.3 Refinamento de Rietveld

Mesmo com as medidas de DRX, é necessário determinar a informação estrutural através de um refinamento que é basicamente uma interpolação de dados de difração. O refinamento de Rietveld [28] usa o processo de mínimos quadrados de todos os picos de Bragg, ou seja, um padrão de difração é calculado com base nos parâmetros da estrutura proposta. Nesse método, os parâmetros de análise altura, largura e as posições de reflexões são usados para determinar com precisão a estrutura do material.

Proposto por Rietveld, a função a ser minimizada para um perfil de difração em pó é:

$$S = \sum_i w_i (Y_{i(med)} - Y_{i(calc)})^2, \quad (3.2)$$

onde o somatório é realizado sobre todas as informações obtidas,  $w_i$  é o peso estatístico de cada interação que pode ser definido como  $1/Y_i$ ,  $Y_{i(obs)}$  é o número medido de contagens podendo ser o medido  $Y_{i(med)}$  ou calculado  $Y_{i(calc)}$ . O parâmetro de difração calculado  $Y_{i(calc)}$  pode ser definido como:

$$Y_{i(calc)} = I_o [\sum_k K_h F_h^2 m_h L_h P(\Delta_h) + I_b], \quad (3.3)$$

em que  $I_o$  é a intensidade incidente,  $K_h$  é o fator para fase estrutural onde  $h$  é a quantidade de fases,  $F_h^2$  é o fator de estrutura para reflexão particular,  $m_h$  é a multiplicidade para a reflexão,  $L_h$  é um parâmetro de correção da intensidade,  $P(\Delta_h)$  é a função da forma do pico e  $I_b$  é o fundo chamado de “background” devido ao ruído. A qualidade do ajuste para os dados caracterizada por  $\chi^2$  é feita através de dois parâmetros conhecidos como média ponderada da função perfil  $R_{wp}$  e o erro estatisticamente esperado  $R_{exp}$ .

$$R_{wp} = \frac{\sum_i w_i (Y_{i(med)} - Y_{i(calc)})^2}{\sum_i w_i (Y_{i(med)})^2} \quad (3.4)$$

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}. \quad (3.5)$$

Vale a pena frisar que quanto mais próximo de 1 estiver o valor  $\chi^2$  da qualidade do ajuste, melhor indicará o refinamento se os ajustes colocados estiverem corretamente correlacionados com a estrutura desejada para o composto.

Visto que para iniciar o refinamento era necessário informações do grupo espacial da amostra em questão, o programa *Match* auxiliou na identificação de grupo espaciais. Além disso, todo o processo de refinamento foi feito através do programa GSAS em conjunto como o programa *EXPGUI*. Outros dados de entrada de Arquivo são Informação Cristalográfica (*Crystallographic Information File* – CIF) foram retirados do programa e plataforma *Pearson Data*.

### 3.4 Magnetometria

Os magnetômetros por indução são dispositivos essenciais para o entendimento dos materiais magnéticos, são bem comuns em caracterizações de curvas de magnetização por campo magnético (*MvsH*) e de magnetização por temperatura (*MvsT*).

A técnica por indução utilizada nas medidas das propriedades magnéticas nesse trabalho foi a magnetometria de amostra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometry* – VSM) realizada no equipamento PPMS (*Physical Property Measurement System*) da Quantum Design (Fig. 3.8). Neste equipamento, ele é projetado para que uma pequena amostra magnetizada seja medida numa aproximação dipolar por bobinas sensitivas a esse campo. O mecanismo se dá mediante a um transdutor mecânico (vibrador) que oscila a amostra sobre um campo magnético, dessa maneira a amostra magnetizada, através da lei de Faraday, induz uma corrente proporcional nas bobinas. O resultado é um sinal que interpreta a magnetização na forma de voltagem, e ainda com sistemas criogênicos associados ao equipamento é possível atingir temperaturas de até 3 K sob diferentes campos magnéticos.

Este equipamento possui dois protocolos: o primeiro consiste de uma medida de magnetização a *zero field cooling* (ZFC) que corresponde a um resfriamento sem campo até uma determinada temperatura que se aplicará um campo; e o segundo é o *field cooling*

(FC), que é um resfriamento após um determinado campo magnético ser aplicado.

Num protocolo ZFC, a curva de  $MvsH$  atingirá a temperatura em torno de  $4 K$  e em diante será medido a curva virgem, e por fim o ciclo de histerese. Já na curva  $MvsT$ , será observado duas curvas, uma referente ao protocolo ZFC e outra referente ao protocolo FC.

Nesse trabalho, as amostras monocristalinas foram medidas em uma orientação específica, que no caso foi a  $[001]$ , em paralelo ao campo magnético aplicado. Além disso, o equipamento consegue variar suavemente o campo magnético, onde nessas medições foram usadas taxas de  $50 Oe/s$  e chegou até um campo externo de  $\pm 9 T$  (limite da maquina) nas curvas de  $MvsH$ , e a  $100 Oe$  nas curvas de  $MvsT$ .

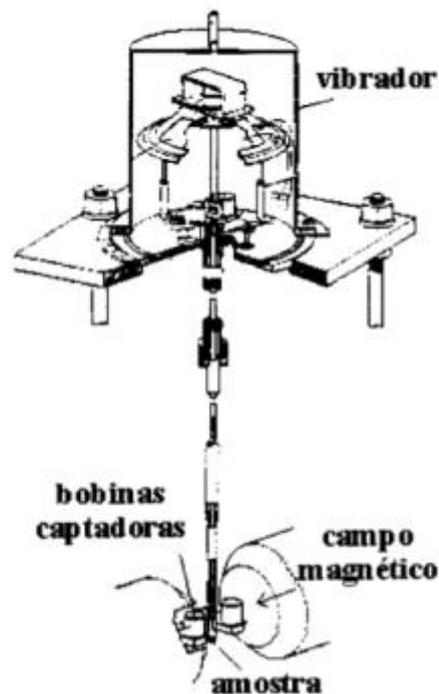


Fig.3.8: Ilustração do equipamento VSM e o sistema principal do PPMS. [29]

### 3.4.1 Susceptibilidade magnética AC

Nas medições magnéticas de susceptibilidade AC, há a sobreposição de um campo magnético oscilante ao campo contínuo DC. A oscilação do campo AC causa um momento dependente do tempo na amostra, e assim induz uma corrente nas bobinas que permite a medição sem movimento da amostra. Esse tipo de medida é interessante pelo fato da dependência temporal, que deixa claro as informações do comportamento dinâmico da magnetização da amostra.

A fim de entender o que é medido na magnetometria AC, compreende-se que amplitude do campo é  $H_{AC} = H_0 \sin(\omega t)$ , em que  $\omega$  representa a frequência utilizada para campo oscilante. Dessa maneira para baixas frequências observa-se o comportamento similar ao campo DC. Como há uma superposição do campo AC e DC que é caracterizado por  $H = H_{DC} + H_{AC}$ , pela equação obtém-se o valor de  $\chi'$ , e a medida que atinge altas frequências o momento AC defasa com a curva de magnetização [30]. Isso acontece devido ao efeito dinâmico da amostra que não magnetiza ao mesmo tempo que o campo oscila rapidamente, e é observado pela componente de susceptibilidade imaginária  $\chi''$  conforme descreve a equação abaixo:

$$\chi = \chi' + i\chi'' \quad (3.6)$$

O uso desta técnica é fundamental para caracterizar materiais com fases vítreas, fases superparamagnéticas e temperatura crítica de supercondutores. Os valores não nulos de  $\chi''$  são indicativos de uma fase vítrea, conforme ilustra a Fig. 3.9(b), mostrando a irreversibilidade de  $\chi''$  conforme o aumento da frequência, indicando a temperatura de congelamento do material.

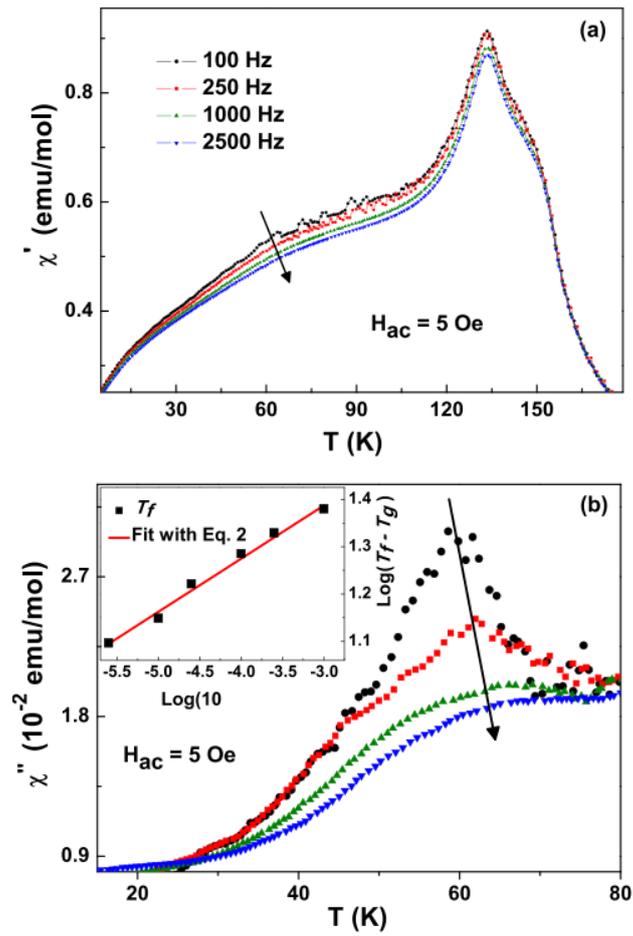


Fig. 3.9. a) gráfico  $\chi'$  de um campo AC e b) gráfico  $\chi''$  de um campo AC indicando a fase vítrea da amostra policristalina de  $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{CoMnO}_6$ . Imagem retirada do artigo [31]

## Capítulo 4

### Resultados e discussões

#### 4.1 Síntese e caracterização estrutural

Nesta sessão serão abordados os resultados referentes a síntese dos monocristais de  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  (LCMO),  $\text{La}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoMnO}_6$  (LCCMO) e  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMnO}_6$  (LSCMO), os quais foram sintetizados através do método da zona flutuante. Também serão vistas as caracterizações da difração de raio x em pó e pela técnica de Laue.

##### 4.1.1 Preparação da amostra e síntese do cristal

O pó policristalino de LCMO foi sintetizado a partir de quantidades estequiométricas de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}$ . Já para LCCMO foi incluído na estequiometria o  $\text{CaO}$ , e para LSCMO foi o reagente de  $\text{SrCO}_3$ , em que todos os precursores utilizados foram da Sigma-Aldrich (99,99%). A sinterização seguiu os mesmos passos experimentais descritos na subsecção 3.1.1, e por fim resultou em duas hastes de comprimentos de aproximadamente 3,5 cm para LCMO, 5 cm para LCCMO e 6 cm para LSCMO.

As sínteses pelo método da zona flutuante de todos os 3 materiais foram feitas sob uma baixa taxa de crescimento, isto é, com valores menores que a metade do limite da máquina (14 mm/h) e com direções contrárias de rotação das hastes. O procedimento de síntese de cada material está descrito nas Tabelas 4.1 (LCMO), 4.2 (LCCMO) e 4.3 (LSCMO), conforme o horário, voltagem, e parâmetros como *upper* e *lower speed* que representam a velocidade da haste de cima (*upper*) e de baixo (*lower*), e também com *upper* e *lower growth* representando o registro de quanto já percorreu a haste de cima e de baixo.

Tabela 4.1: Dados da síntese do monocristal de LCMO no forno de imagem.

Horário	Voltagem (Volts)	Upper Speed (mm/h)	Lower Speed (mm/h)	Upper Growth (mm)	Lower Growth (mm)	Rotação (RPM)
11:55	64.50	3	3	0,72	0,27	20/20
-	64.40	3	3	1,35	0,56	20/20
12:05	64.38	2,5	3	1,49	0,71	20/20
12:15	64.38	3	3	1,97	1,02	20/20
12:25	64.70	3	3	2,79	1,63	20/20
-	64.86	3	3	-	-	20/20
12:59	64.83	3	3	4,68	3,36	20/20
-	64.80	3	3	4,77	3,45	20/20
13:16	64.75	3	3	5,53	4,21	20/20
13:20	64.75	2.5	3	5,73	4,42	20/20
13:30	64.25	2.5	3	-	-	20/20

O registro desses dados é fundamental para entender a dinâmica que ocorreu no controle da zona flutuante, e como pode-se ver na tabela acima, basicamente somente os valores da voltagem foram o suficiente para manter a zona estável. Além disso, antes de ocorrer a síntese do LCMO, a zona flutuante foi formada em 64.6 V sob uma atmosfera de fluxo de ar. É interessante frisar que o forno de imagem utilizado na Universidade de Warwick possui o controle da segunda casa decimal, como mostra a variação na Tab.4.1.

A síntese desse composto resultou num cristal de aproximadamente 0,5 cm, e a partir da técnica de Laue verificou-se a região monocristalina para o corte de pequenos monocristais orientados num formato de uma semicircunferência conforme ilustra a Fig.4.1 a) e b).



Figura 4.1: a) Cristal de LCMO sintetizado pela técnica da zona flutuante. b) Região monocristalina cortada.

Na síntese do LCCMO, houveram tentativas sob alto fluxo de uma atmosfera  $O_2$  que impossibilitaram a formação de uma zona estável para o crescimento e somente a zona foi formada em 84,0 V sob fluxo de ar. Visto que nas tentativas anteriores essa região

ficou bastante líquida a ponto de cair sobre a haste de baixo, interrompendo a síntese. Então na Tab.4.2 observa-se a diminuição da voltagem até o final da síntese para assegurar que a zona fundida não fosse perdida devido ao escoamento da zona líquida como mencionado acima.

Tabela 4.2: Dados da síntese do monocristal de LCCMO no forno de imagem.

Horário	Voltagem (Volts)	<i>Upper Speed</i> (mm/h)	<i>Lower Speed</i> (mm/h)	<i>Upper Growth</i> (mm)	<i>Lower Growth</i> (mm)	Rotação (RPM)
11:10	82,8	3	3	0	0	24/20
11:25	82,8	3	3,5	0,59	0,02	24/20
11:40	82,8	3	3	1,3	0,54	24/20
11:50	82,5	3	3	1,78	1,02	24/20
12:20	81,7	3	3	3,13	1,96	24/20
12:30	81,8	3	3	3,83	2,29	24/20
13:00	81,9	3	3	4,94	3,40	24/20
13:20	81,5	3	3,2	6,09	4,10	24/20
13:45	81,1	3	3,5	7,1	4,91	24/20
14:00	80,8	4	4,7	8,15	5,34	24/20
14:20	80,7	4	4,7	9,37	6,37	24/20
14:37	80,4	4	4,7	10,19	7,18	24/20
14:53	80,4	4	4,7	11,5	8,00	24/20
15:20	80,3	4	4,7	13,72	9,43	24/20
15:30	80	4	4,7	14,68	10,21	24/20
16:00	79,2	4	4,8	16,74	12,13	24/20
16:20	79,2	4	4,8	18,21	13,40	24/20
16:45	79,2	4	4,8	20,33	15,10	24/20
17:00	79,1	4	4,8	21,32	15,91	24/20
17:15	79,1	4	4,8	22,38	16,97	24/20
17:30	75,8	4	4,8	23,55	17,95	24/20
18:00	75,5	4	4,8	26,03	19,97	24/20
18:20	75,4	4	4,8	27,16	20,90	24/20
18:35	75,4	4	4,8	28,28	21,83	24/20
18:40	75,4	4	4,8	28,71	22,20	24/20

Neste mesmo composto resultou em um monocristal de aproximadamente 3 cm de comprimento e 5 mm de diâmetro. Da mesma forma em que foi cortado o LCMO, o LCCMO passou pelo mesmo processo visando a região com melhor qualidade monocristalina, e foi obtido um pedaço com um raio médio de 2,5 mm conforme ilustra a Fig. 4.2.

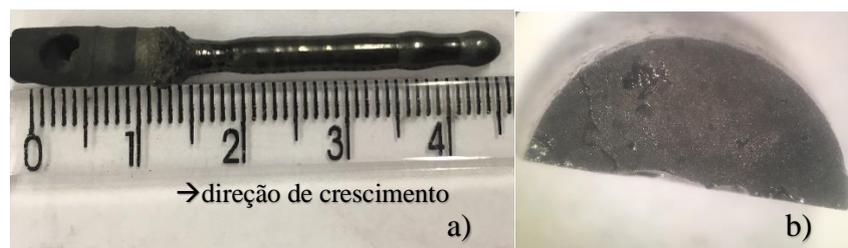


Figura 4.2: a) Cristal de LCCMO sintetizado pela técnica da zona flutuante. b) Região monocristalina cortada.

Na síntese do LSCMO, houveram as mesmas tentativas de fluxo de  $O_2$  mas só foi possível manter a zona flutuante sob o fluxo de ar. Como pode ser visto na Tab. 4.3 a voltagem das lâmpadas foram reduzindo com tempo afim de manter uma região menos líquida e estável igualmente feito na síntese do LCCMO.

Tabela 4.3: Dados da síntese do monocristal de LSCMO no forno de imagem.

Horário	Voltagem (Volts)	Upper Speed (mm/h)	Lower Speed (mm/h)	Upper Growth (mm)	Lower Growth (mm)	Rotação (RPM)
8:45	78.8	4.6	4.4	-	-	20/20
9:30	80.9	4.8	4.4	-	-	20/20
9:50	81.5	3.4	3.4	-	-	20/20
10:10	81.8	3.4	3.4	-	-	20/20
10:25	82.0	3.4	3.4	-	-	20/20
10:50	82.8	3.4	3.4	5.67	4.84	20/20
11:10	82.3	5.3	5.4	7.43	5.96	20/20
11:30	81.6	5.0	5.2	8.93	7.47	20/20
11:50	81.4	4.8	4.9	10.46	9.00	20/20
12:00	80.6	4.8	4.7	12.24	10.75	20/20
12:10	80.5	4.5	4.7	13.54	12.0	20/20
12:30	80.3	4.5	4.3	15.47	13.93	20/20
12:50	80.3	4.2	4.3	17.87	16.3	20/20
13:20	80.3	4.0	4.0	18.85	17.11	20/20
13:40	80	3.8	3.8	20.60	18.82	20/20
14:00	80	3.7	3.6	21.52	19.64	20/20
14:20	79.8	3.7	3.5	23.34	21.37	20/20
14:40	79.5	3.7	3.5	24.88	22.84	20/20
15:00	79.3	3.7	3.5	26.18	24.06	20/20
15:20	78.1	3.7	3.5	27.86	25.66	20/20

Deste processo resultou-se um monocristal de aproximadamente 3,5 cm de comprimento e 5 mm de diâmetro. Da mesma forma em que foi cortado os compostos anteriores, o LSCMO passou pelo mesmo processo, e foi obtido um pedaço com um raio médio de 2,4 mm conforme ilustra a Fig. 4.3.



Figura 4.3: a) Cristal de LSCMO sintetizado pela técnica da zona flutuante. b) Região monocristalina cortada.

### 4.1.2 Caracterização estrutural

Essa etapa de caracterização tem como princípio investigar a formação do monocristal, e orientá-los em uma direção cristalina para que estejam bem definidas com o campo magnético nas caracterizações magnéticas.

O processo de caracterização se deu após a síntese dos cristais, em que após esse procedimento eles foram acoplados a um goniômetro e assim foram analisados os padrões de Laue por todo o comprimento. Isso possibilitou observar as regiões monocristalinas em um determinado ponto do material, e a seleção da região foi feita através da análise da nitidez dos pontos retroespalhados e a identificação da orientação com o eixo cristalográfico. Como mostra a Fig. 4.4 e 4.5, elas possuem a nitidez de pontos diferente e uma orientação que pode ser indexada na direção  $[001]$ . Após esta etapa de identificação, o procedimento foi cortar em secções bem definidas com o auxílio de uma lâmina em alta rotação, como foi mostrado nas Fig. 4.1, 4.2 e 4.3.

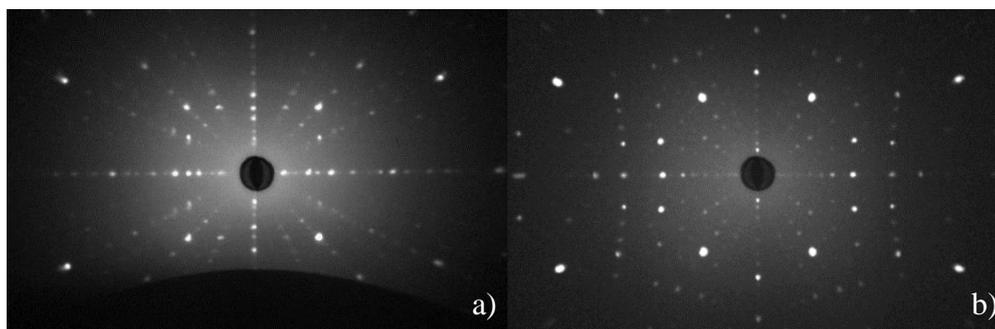


Figura 4.4: a) Padrão de Laue do monocristal LCMO. b) Padrão de Laue do monocristal LCCMO.

Os padrões de Laue dos compostos LCMO e LCCMO mostrados na Fig. 4.4 indexaram um padrão de Laue na direção  $[001]$  para um grupo de estrutura ortorrômbica. Para o composto LSCMO, como mostra na Fig. 4.5, os pontos retroespalhados indexaram

uma estrutura romboédrica na direção cristalográfica **[001]**. Vale pena frisar que a direção **[001]** pertence ao plano perpendicular ao plano de crescimento monocristalino, e que por fim todos os planos apresentados nesse trabalho são perpendiculares a direção de crescimento.

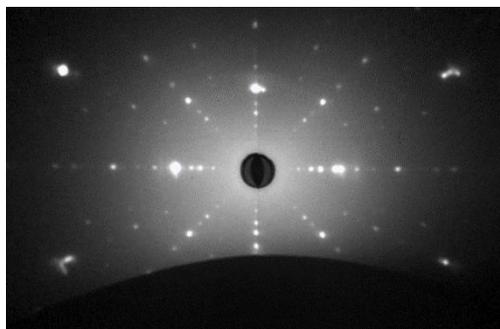


Figura 4.5: padrão de Laue da região monocristalina LSCMO.

As regiões que foram indexadas e cortadas, tiveram uma semicircunferência (metade) para as caracterizações magnéticas e a outra parte para caracterização de DRX em pó à temperatura ambiente. As amostras destinadas ao DRX, foram maceradas até formar um pó que foi peneirado em uma granometria de 250  $\mu\text{m}$ , a prevenir a orientação preferencial de grãos. Na análise do difratograma dos compostos de  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoMnO}_6$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) de concentrações de  $x = 0$  e  $x = 0,5$ , ficou clara a formação da estrutura do tipo perovskita dupla. A fase desejada do composto de LCMO e LCCMO é revelada pela a indexação dos picos do espectro de raios, que mostra a estrutura ortorrômbica do grupo espacial  $Pnma$ . Já para o LSCMO obteve-se uma estrutura romboédrica de grupo espacial  $R-3c$ , conforme relatado na literatura [23].

Para obter informações mais precisas das fases formadas e de distâncias e angulações interatômicas, foi feito o refinamento de Rietveld utilizando o programa GSAS em conjunto com a plataforma EXPGUI, obtendo na Fig. 4.6 em vermelho a curva calculada que sobrepõe os pontos em preto da curva obtida experimentalmente, e em azul está a diferença entre os dois difratogramas [28]. Os parâmetros de qualidade [ $\chi^2$ ,  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ] descritos na Tab 4.4 estão similares aos da literatura [23].

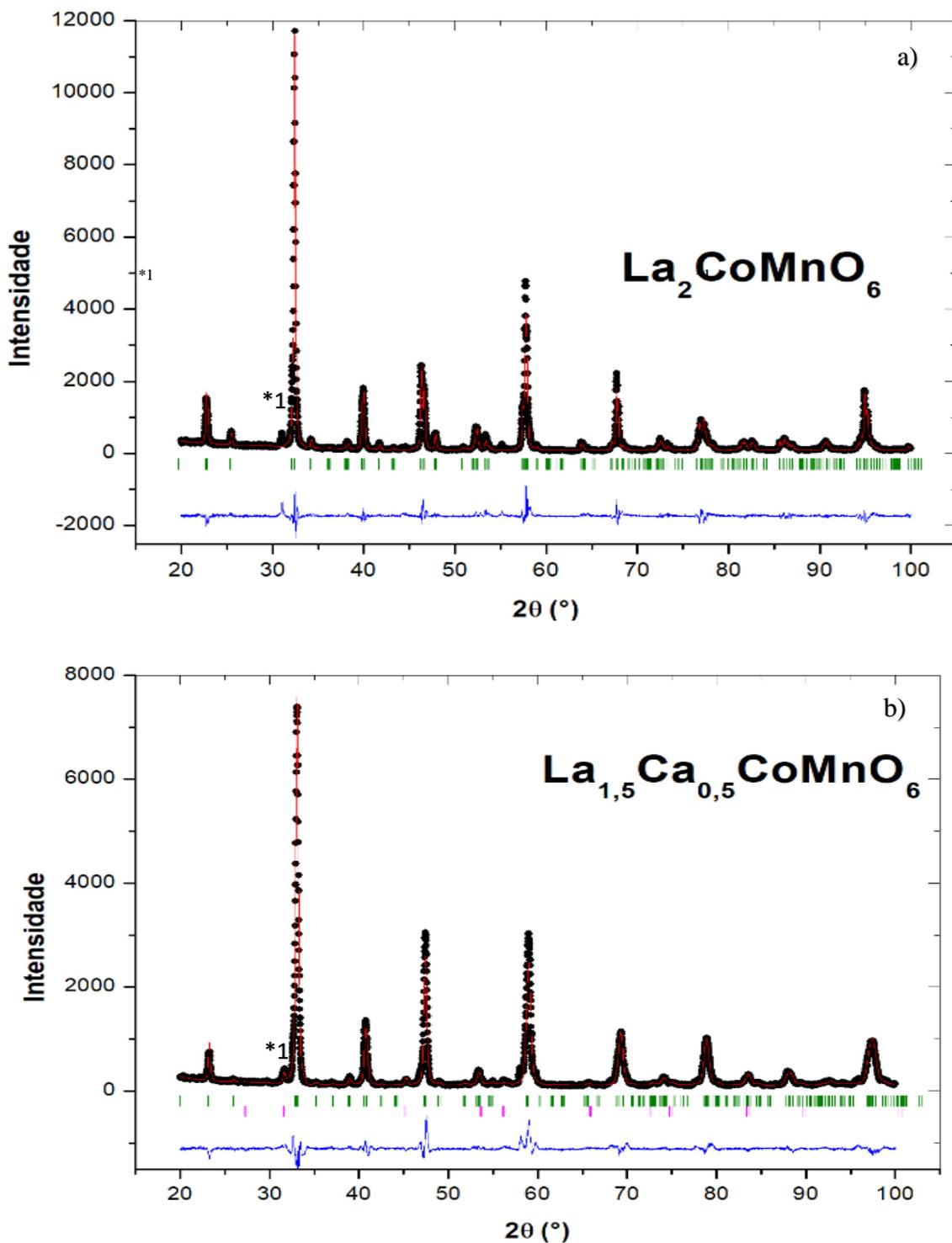


Figura 4.6: a) LCMO e b) LCCMO difratograma de raios X experimental (preto) em conjunto da curva obtida do refinamento de Rietveld (vermelho) e a diferença entre as curvas (azul).

Na Fig. 4.6 a) corresponde ao difratograma do composto puro (LCMO) e na Fig. 4.6 b) corresponde ao difratograma do composto dopado com Cálcio (LCCMO), neles puderam ser observado uma fase espúria (indicado com \*1). Cerca de 6% dessa fase estaria presente no composto, e foi associado a uma fase de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por conta do contato

com o porta amostra nos processos de síntese policristalina.

Além disso, era de se esperar que ambos os compostos (LCMO e LCCMO) tivessem o mesmo grupo espacial, visto que os cálculos da força de ligação mostram que os raios iônicos de  $\text{Ca}^{2+}$  (1,34 Å) e  $\text{La}^{3+}$  (1,36 Å) são de valores bem próximos [23,32].

Na Fig. 4.7 está o difratograma do composto LSCMO, e também era de esperar uma mudança estrutural, visto que o raio iônico do  $\text{Sr}^{2+}$  (1,44 Å) é significativamente maior que do  $\text{La}^{3+}$  [32]. Dessa maneira, forma-se uma estrutura com parâmetros de rede e a consequência disso, como pode ser visto na Tab. 4.4, é o aumento do volume.

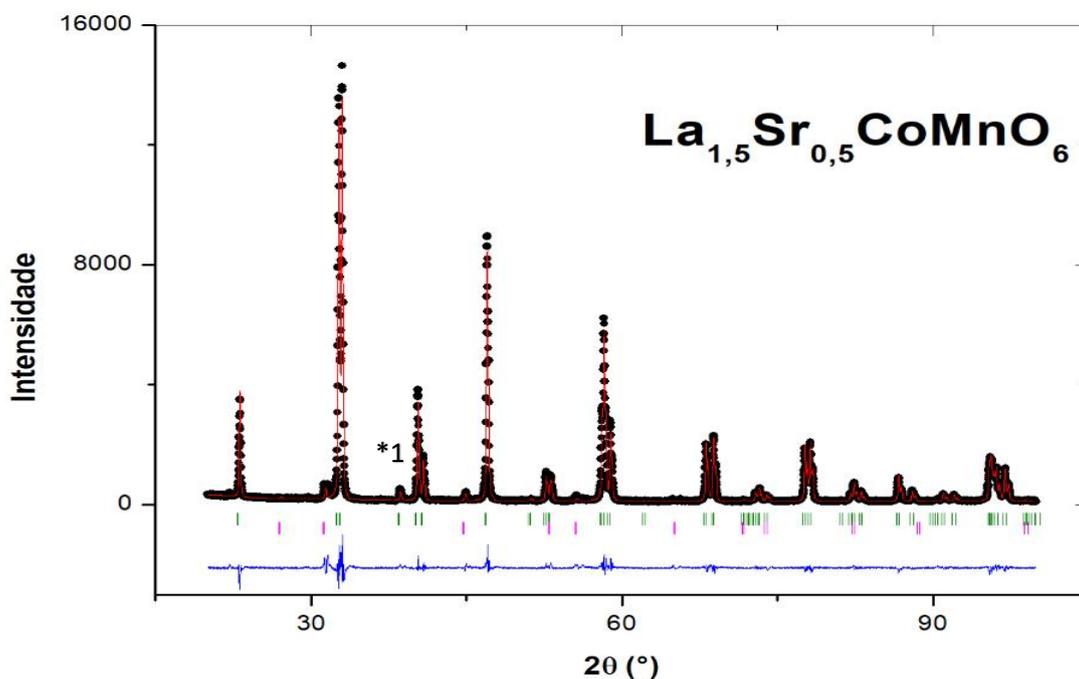


Figura 4.7: Difratograma de raios X experimental (preto) em conjunto da curva obtida do refinamento de Rietveld (vermelho) e a diferença entre as curvas (azul) do composto LSCMO.

Como já descrito na seção anterior, as propriedades eletrônicas e magnéticas estão bem correlacionadas com a estrutura do composto de PD e isto estará evidente nos resultados de caracterização magnética. É observado na Tab. 4.4 que de acordo com a dopagem, há um aumento do ângulo de ligação Co-O-Mn, e também uma diminuição das distâncias Co/Mn-O. Nos compostos dopados, as distâncias interatômicas MT-O se mantiveram na mesma proporção e menores se comparado ao composto puro, e isso mostra que as interações de supertroca Co/Mn-O são mais fortes com a dopagem eletrônica. e uma forma de acoplamento magnético estaria se manifestando, como será discutido adiante. Além disso, há o indicativo de que as interações eletrônicas entre Mn-O-Co estão sendo afetadas pela dopagem, pois os íons  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  tem os raios iônicos

bem similares, porém a mudança da valência 3+ para 2+ estaria caracterizando-o como uma dopagem eletrônica. Então, a diferença nos parâmetros de rede estaria sendo atribuída principalmente a hibridização aumentada dos orbitais de  $\text{Ca}^{2+}$  e oxigênio que estão intimamente ligados ao orbital 3d do Mn/Co [33].

Tabela 4.4 – Parametros estruturais obtidos pelo refinamento de Rietveld, onde que os valores em parenteses representam a incerteza.

	$\text{La}_2\text{CoMnO}_6$	$\text{La}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoMnO}_6$	$\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMnO}_6$
grupo espacial	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>R-3c</i>
a (Å)	5,4910(24)	5,4183(5)	5,5172(10)
b (Å)	7,7456(44)	7,6750(8)	5,5172(10)
c (Å)	5,6485(32)	5,4532(3)	13,2638(60)
V (Å <sup>3</sup> )	240,3(6)	225,4(2)	345,2(8)
distância de ligação			
Co/Mn – O <sub>1</sub> (Å)	2,00(1)	1,95(1)	1,96(1)
Co/Mn – O <sub>2</sub> (Å)	1,99(1)	1,96(2)	-
Co/Mn – O <sub>3</sub> (Å)	2,02(1)	1,94(2)	-
⟨Co/Mn – O⟩ (Å)	1,99(1)	1,95(2)	1,96(1)
ângulo de ligação			
Co – O <sub>1</sub> – Mn (°)	158,8(1)	159,7(1)	163,5(2)
Co – O <sub>2</sub> – Mn (°)	153,3(2)	161,3(2)	-
⟨Co – O – Mn⟩ (°)	156,0(2)	160,0(2)	163,5(2)
$\chi^2$	4,7	1,9	3,8
$R_p$ (%)	10	9	7
$R_{wp}$ (%)	13	12	10

## 4.2 Caracterizações magnéticas

### 4.2.1 Magnetização em função da temperatura

Neste tipo de caracterização foram feitos dois tipos medidas, *Zero Field Cooling (ZFC)* e *Field Cooling (FC)*, para a dependência térmica da magnetização  $M(T)$ . O primeiro tipo, *ZFC*, consiste em resfriar a amostra até baixas temperaturas sem a aplicação de um campo magnético externo. Uma vez na temperatura mínima, aplica-se um campo magnético de 100 Oe e em seguida mede-se a magnetização até 400 K. No segundo tipo de medida, *FC*, a amostra foi resfriada a partir de 400 K, em conjunto de um campo aplicado de 100 Oe, até atingir a temperatura de 5 K. Além

disso, toda a caracterização no monocristal foi feita com o campo aplicado paralelo à direção cristalográfica [001].

No composto de  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ , a magnetização em função da temperatura, Fig. 4.8, exibiu uma magnetização negativa a partir da temperatura de 70 K chegando até um valor máximo aproximado de  $-0,05 \mu_B/f.u.$  Esse fenômeno é conhecido na literatura como magnetização reversa, é ainda bastante estudado e, no entanto, já foi avistado em materiais bulks policristalinos [34]. Uma das razões desse fenômeno nesse tipo sistema, é devido a defeitos da rede magnética por vacâncias de átomos formando componentes ferromagnéticas inclinadas (*canted*) pela interação antissimétrica. Isso correlacionaria com comportamentos vítreos não observados na literatura para esse tipo de material sem dopagem, e como poderá ser visto adiante, não foi observado em nenhuma das outras medidas deste trabalho a formação de um sistema *spin glass*. Portanto, é interpretado aqui que possivelmente o protocolo incorreto na desmagnetização no equipamento PPMS levou ao aprisionamento do campo magnético negativo remanente durante o resfriamento, e também muitas das vezes onde particularmente a curva de *ZFC* tem esse comportamento é por conta do artefato de medição, como cita *Kumar et al.* [35].

Através do gráfico de  $M(T)$  estima-se que a temperatura de ordenamento ferromagnético  $T_C$  estaria próxima de 150 K, e foi confirmado com precisão em 153 K através da curva *ZFC* com a derivada do produto da susceptibilidade com a temperatura em função da temperatura [ $d(\chi T)/dT$ ] como é feito também na literatura [36]. De  $d(\chi T)/dT$  é possível inferir que não há outro ordenamento magnético nesta amostra, diferentemente do observado para o composto LCMO policristalinos, que tem duas transições ferromagnéticas em 230 e 157 K [23]. Pelas regras de GKA é previsto que a ligação de supertroca de  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$  seja ferromagnética como reportado nos estudos do mesmo composto policristalino e monocristalino, que apontam tal ordenamento em temperaturas bem próximas [23,37,38], e especula-se que o sistema monocristalino estaria suprimindo a fase magnética de  $\text{Co}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$ . Desta maneira, a  $T_C = 153$  K deste trabalho é correlacionada a um acoplamento  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$  de ordenamento ferromagnético (regras GKA).

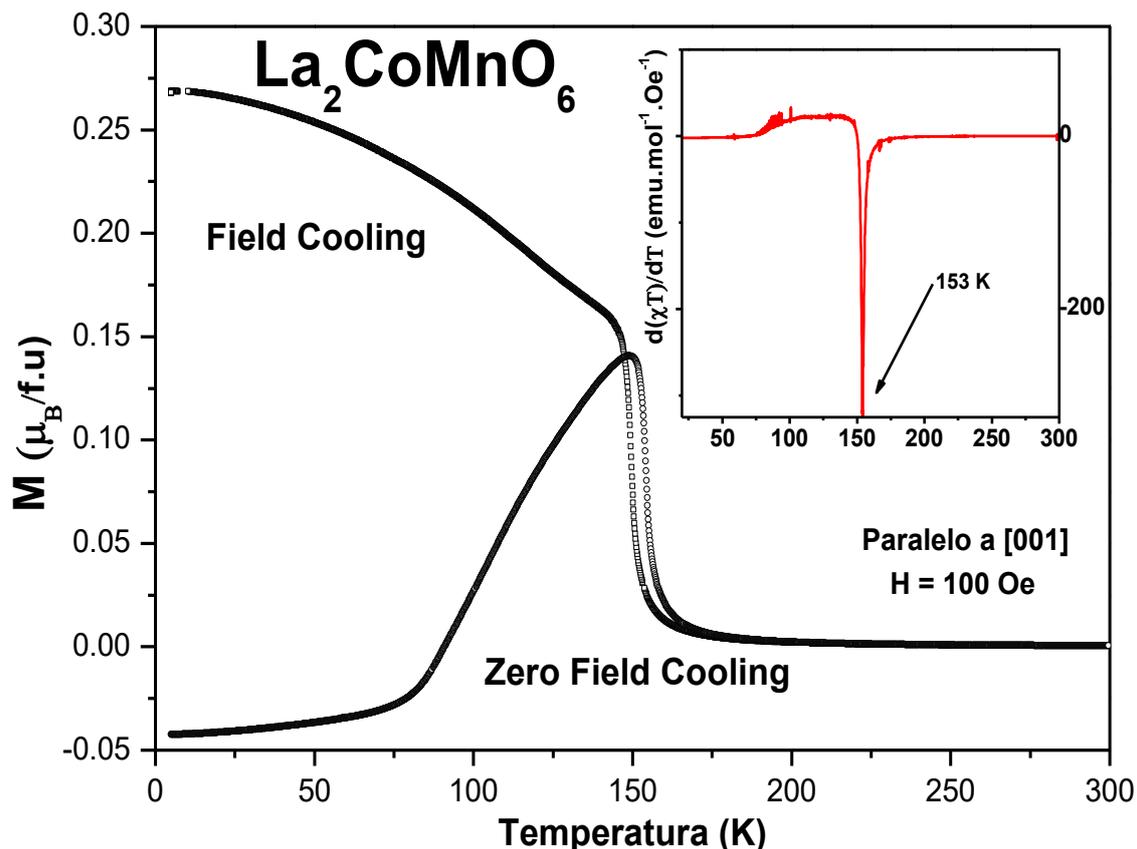


Figura 4.8: Medida de magnetização das curvas *Field Cooling* e *Zero Field Cooling* em função da temperatura do composto LCMO, e inserido está a derivada em função da temperatura da curva ZFC.

A inserção de  $\text{Ca}^{2+}$  na matriz de  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  provoca uma mudança na valência dos íons nos sítios  $B$  e  $B'$ , e é relatada em trabalho já publicado, no qual foram observadas novas temperaturas de transição  $T_{C1} = 158$  K,  $T_{C2} = 141$  K e  $T_N = 62$  K em policristais [23];  $T_c = 145$  K e  $T_{SG} = 32$  K para compostos de nanopartículas policristalinas [39]. No monocristal sintetizado neste trabalho, a curva ZFC na Fig. 4.9 apresentou duas anomalias do composto dopado com  $x = 0,5$  de Ca (LCCMO), no qual através do recurso a derivada  $[d(\chi T)/dT]$  da curva ZFC apontou duas temperaturas de ordenamento magnético em 75 K e 168 K. Esses valores são similares aos valores reportados no trabalho feito por *Coutrim et al.* [29] que apontou em 62 K, onde aqui inferimos que a anomalia em  $T = 75$  K seja uma temperatura de ordenamento antiferromagnético, e a  $T_c = 168$  K seja um ordenamento ferromagnético visto 158 K.

Entende-se que a formação do acoplamento ferromagnético  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$  repete-se também para este composto, mas devido a mudança de valência provocada pela dopagem de cálcio faz com que haja também a formação de uma parcela significativa de  $\text{Co}^{3+}$ . Essa proposta é defendida por *Coutrim et al.* [29] apontando para um acoplamento

antiferromagnético de  $\text{Co}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ . Outra contribuição não descartável para a origem da  $T_N$  é devido a desordem catiônica, da qual será falada mais adiante na análise da curva  $M$  vs.  $H$ . É evidente que a ocupação de 25% dos sítios do  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Ca}^{2+}$  levou a um deslocamento da  $T_C$  do ordenamento ferromagnético para mais altas temperaturas, isso se deve a um maior acoplamento Co-O-Mn por conta das menores distâncias interatômicas nessa simetria e possivelmente pelo aumento do ângulo de ligação Co-O-Mn. Quanto menor a distância e quanto mais perto de  $180^\circ$  a ligação Co-O-Mn, maior será a temperatura de ordem por conta das sobreposições orbitais dos metais de transição.

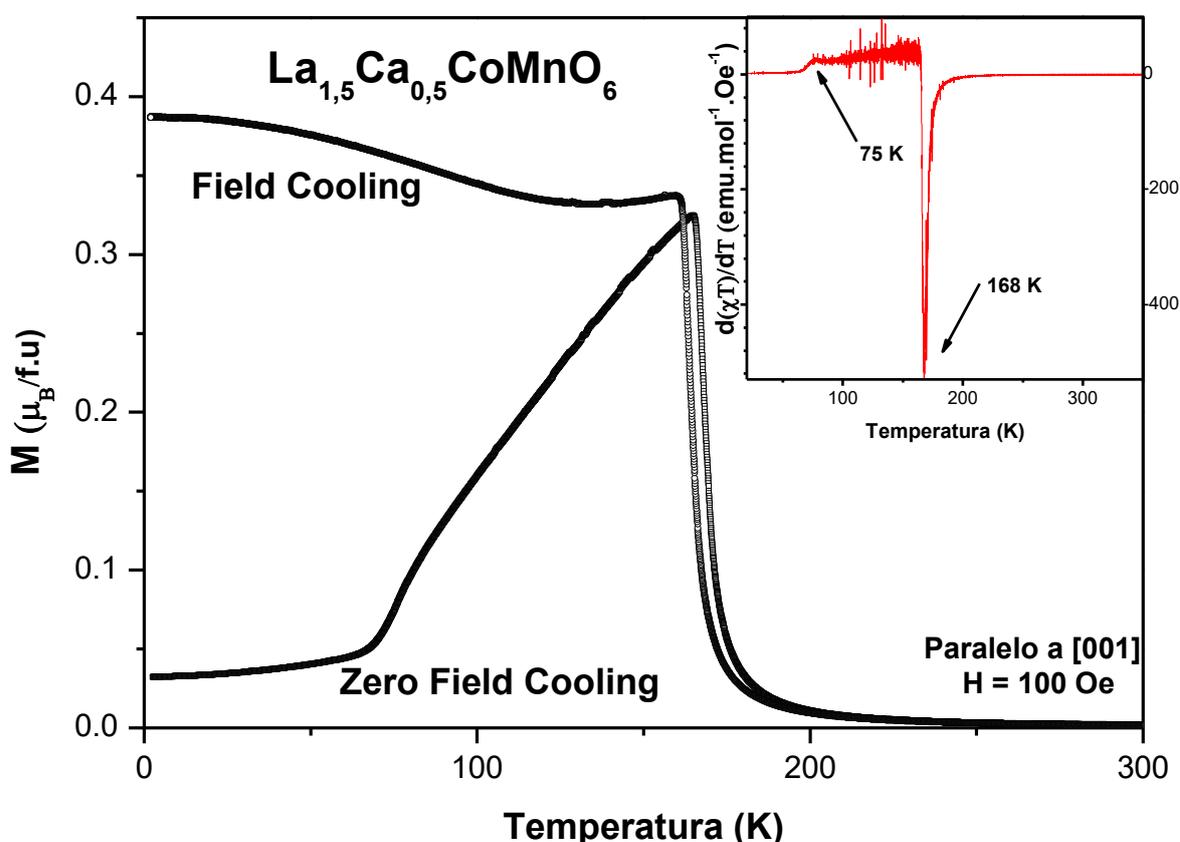


Figura 4.9: Medida de magnetização das curvas ZFC e FC em função da temperatura do composto LCCMO, e inserido está a derivada em função da temperatura da curva ZFC.

Para o composto de  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMnO}_6$  (LSCMO), Fig. 4.10, também foi observado duas anomalias em  $T \approx 20$  e  $200$  K, que através da derivada da susceptibilidade pela temperatura  $[d(\chi T)/dT]$  da curva ZFC permitiu apontar com exatidão os pontos de inflexão que indica duas temperaturas de ordenamento magnético  $T_1 = 207$  K e uma  $T_2 = 20$  K. A  $T_1$  é uma  $T_C$  devido a um acoplamento ferromagnético  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$  e a  $T_2$  é uma  $T_N$  devido a um ordenamento antiferromagnético como é reportado por *Coutrim et*

*al.* [23] devido a desordem catiônica que levaria a permutação dos metais de transição formando acoplamentos antiferromagnético de  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$ . Também foi observado que a magnetização na curva *FC* neste composto foi menor comparado aos outros dois compostos. Nos óxidos de perovskita dupla sabe-se que as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas são correlatas [40], de maneira que foi observado nos compostos LCCMO e LSCMO distâncias atômicas B-O semelhantes e temperatura de fase ferromagnéticas diferentes. Essa evidência enfatiza o efeito de distorção da rede na magnetização. Com aumento do ângulo de ligação a inclinação do octaedro e a interação de supertroca também aumentam [38]. Ou seja, quanto mais perto de  $180^\circ$  maior será a interação magnética (regras de GKA), justificando o fato da  $T_C$  do LSCMO ser maior do que do LCCMO como também reporta *Dabrowski et al.* [41].

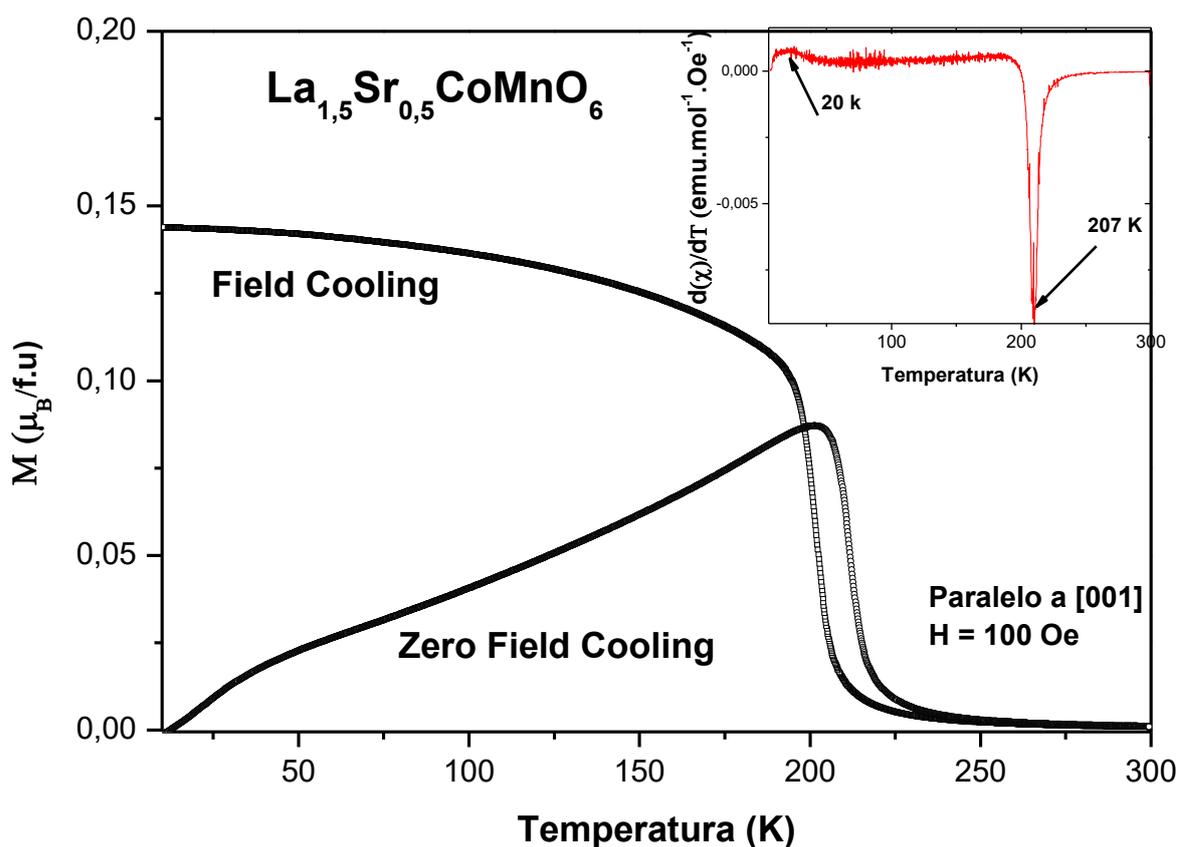


Figura 4.10: Susceptibilidade magnética das medidas ZFC e FC em função da temperatura do composto LSCMO, e inserido está a derivada em função da temperatura da curva ZFC.

A partir da medida de magnetização versus temperatura é possível construir o gráfico do inverso da susceptibilidade (Fig. 4.11), e dela interpreta-se a lei de Curie-Weiss

através de um ajuste linear na região paramagnética. No nosso caso, percebeu-se que o inverso da susceptibilidade magnética não apresentou regiões lineares para um bom ajuste, e portanto, não oferecem resultados confiáveis. Embora na Fig. 4.11 mostrarmos os valores do ajuste, esses dados não serão discutidos. Isso é devido ao fato que até a máxima temperatura medida (400 K), provavelmente, correlações magnéticas de curto alcance ainda interferem no estado paramagnético nessa família de compostos. Temperaturas mais altas seriam necessárias para obter parâmetros de momento efetivo ( $\mu_{eff}$ ) e  $\theta_{CW}$  com valores confiáveis [42].

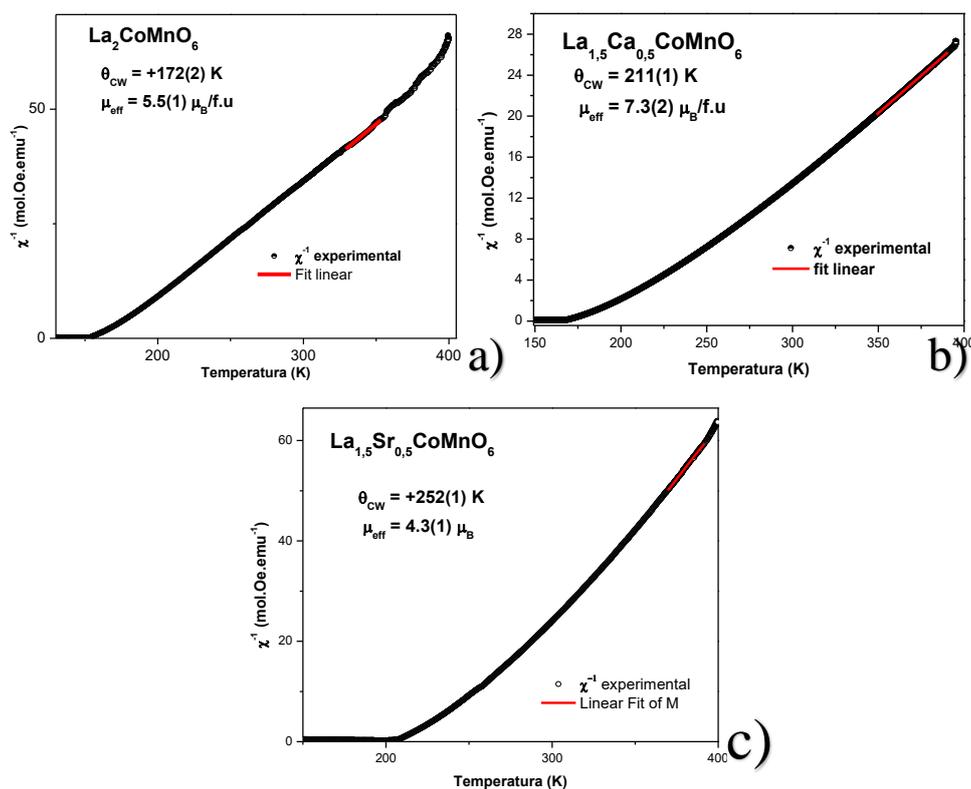


Figura 4.11: Curva inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura exibindo uma assinatura não linear para a) LCMO b) LCCMO e c) LSCMO.

## 4.2.2 Susceptibilidade magnética AC em função da temperatura

Já de conhecimento deste trabalho, a substituição de 25% dos íons de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$  em sítios de  $\text{La}^{3+}$  criam distorções estruturais no sistema e levam a alterações nas valências dos metais de Co e Mn. Tais alterações levam a formações de acoplamento Co/Mn com diferentes valências formando interações ferro e antiferromagnéticas, delas tem-se que a competição de fases magnéticas torna-se um ingrediente fundamental para

formação de fases vítreas como já reportado em policristais de PDO [23].

Nessa seção será verificada a possibilidade de uma fase vítrea nos compostos de  $La_{2-x}A_xCoMnO_6$  monocristalinos estudados. Nessas medidas de campo alternado foi utilizado  $H_{AC} = 5$  Oe num intervalo entre 3 e 190 K com frequências de  $f = 100, 333, 1000, 3333, \text{ e } 10000$  Hz. Será visado na caracterização de  $\chi'$  por temperatura, se há algum deslocamento de frequência com o aumento da temperatura, e para a curva  $\chi''(T)$  se há uma variação no eixo y.

Na fig. 4.12, o LCMO não exibe a formação de algum pico tanto em baixa frequência quanto em alta frequência, da qual seria uma característica fundamental da presença de alguma fase vítrea. Porém o pico em mais alta frequência em  $\chi''$  está associado a temperatura de transição de uma fase ferromagnética [39].

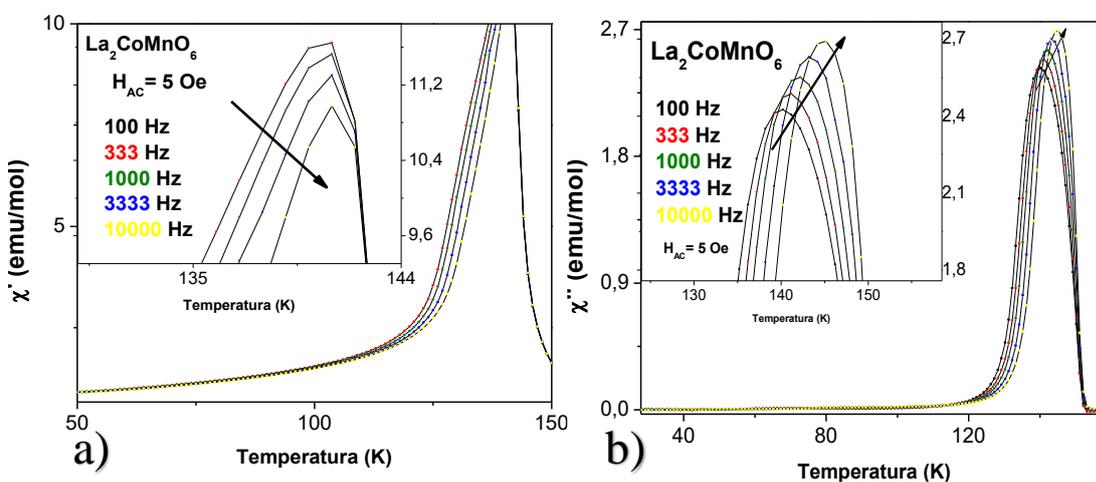


Figura 4.12: Suszeptibilidade AC, real a) e imaginaria b) para o composto  $La_2CoMnO_6$ .

No composto de LCCMO, esperava-se a evidência de uma fase vítrea aparente, mas as medidas de  $\chi'$  Fig. 4.13 não indicam variação da posição do pico principal, somente apenas a variação da intensidade do pico, a qual não caracteriza um sistema vítreo neste tipo de medida. Já nas medidas  $\chi''$  é evidente a variação com a temperatura, mas conforme já foi relatado na literatura é normal essa característica em sistemas convencionais em mais altas frequências [43].

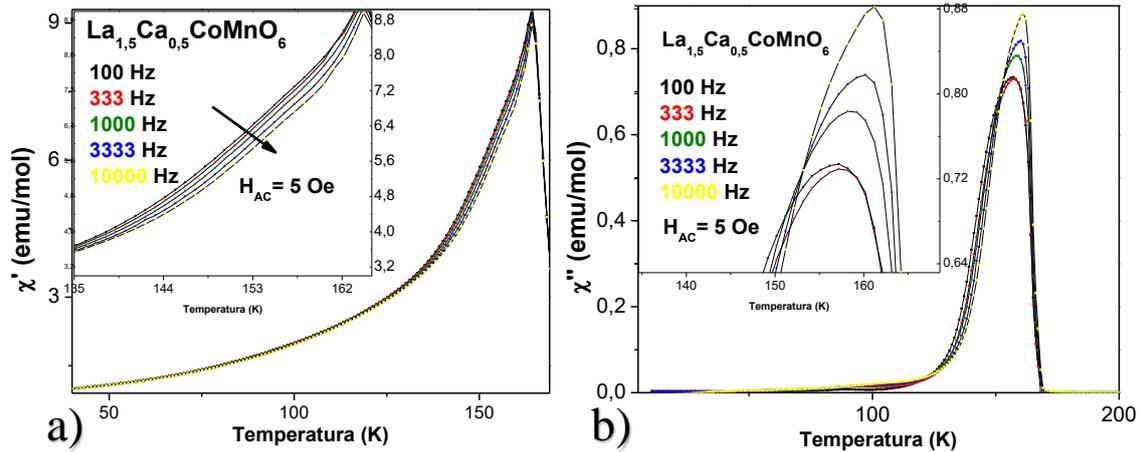


Figura 4.13: Susceptibilidade AC, real a) e imaginaria b) para o composto  $La_{1,5}Ca_{0,5}CoMnO_6$ .

A figura 4.14 exibe para o LSCMO um pico próximo a 200 K que seria característico da transição ferromagnética já vista na  $M(T)$  da subseção anterior. Mas em baixas temperaturas com a variação de frequências, não é observado deslocamento do pico de  $\chi'(T)$  com a frequência, sendo necessário uma análise mais detalhada do comportamento com a variação da frequência no gráfico da parte imaginária. Entretanto, em  $\chi''$  fica evidente um deslocamento vertical da frequência, o que indica uma fase vítrea. Então, foi feito um ajuste com a teoria do escalonamento dinâmico, conforme a Eq. 4.1, como é realizado na literatura dos compostos policristalinos com que evidenciaram uma fase vítrea.

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \left[ \frac{(T_f - T_{sg})}{T_{sg}} \right]^{-zv}, \quad (4.1)$$

onde  $\tau_0$  é o coeficiente de proporcionalidade do tempo de relaxação de giro do spin,  $z$  e  $v$  são os expoentes críticos e dinâmico do comprimento de correlação, e  $T_{sg}$  é definido como a temperatura de congelamento [44].

O ajuste obteve valores de  $\tau_0 = 10^{-4}$ , que estão bem acima do esperado (entre  $10^{-7}$  a  $10^{-11}$ ) para a caracterização de um material do tipo *spin glass* ou *cluster glass*. Sendo assim ficando evidenciado a ausência de alguma fase vítrea nos materiais monocristalinos.

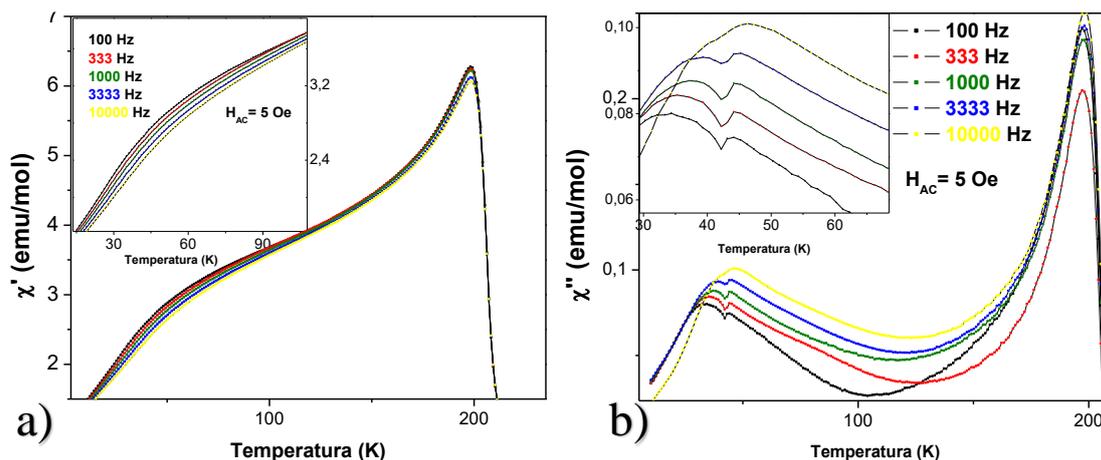


Figura 4.14: Susceptibilidade AC, real a) e imaginaria b) para o composto  $La_{1.5}Sr_{0.5}CoMnO_6$ .

### 4.2.3 Magnetização em função do campo e *exchange bias*

A magnetização em função campo magnético teve como parâmetro a forma *ZFC* e *FC* objetivando as mesmas condições de obtenção do efeito *exchange bias* (*EB*) já relatadas em materiais policristalinos de LCCMO e LSCMO [23]. O efeito de *exchange bias* espontâneo (*SEB*) estaria aparente quando cada material estivesse resfriado na ausência de campo, e já no efeito *EB* sob a presença do campo conforme fosse resfriado. Além disso, o procedimento foi de adquirir as curvas de histerese em temperatura de 5 K a um campo máximo de 9 T, a partir daí foi feita a medida novamente a um novo campo de saturação para cada composto em que o campo aplicado ficou em paralelo a direção **[001]** do monocristal cortado.

Na figura 4.15 mostra-se a curva de histerese medida do material puro  $La_2CoMnO_6$ , nele o campo máximo aplicado de saturação foi de  $H_m = 40$  kOe, e foi observado que não houve nenhum deslocamento da curva no eixo do campo aplicado. Esse resultado já foi esperado nas medidas de um policristal como é relatado diversamente na literatura que não há efeito de  $EB$  nesse tipo de material ferromagnético até mesmo em estruturas monocristalinos [23,31,38,42].

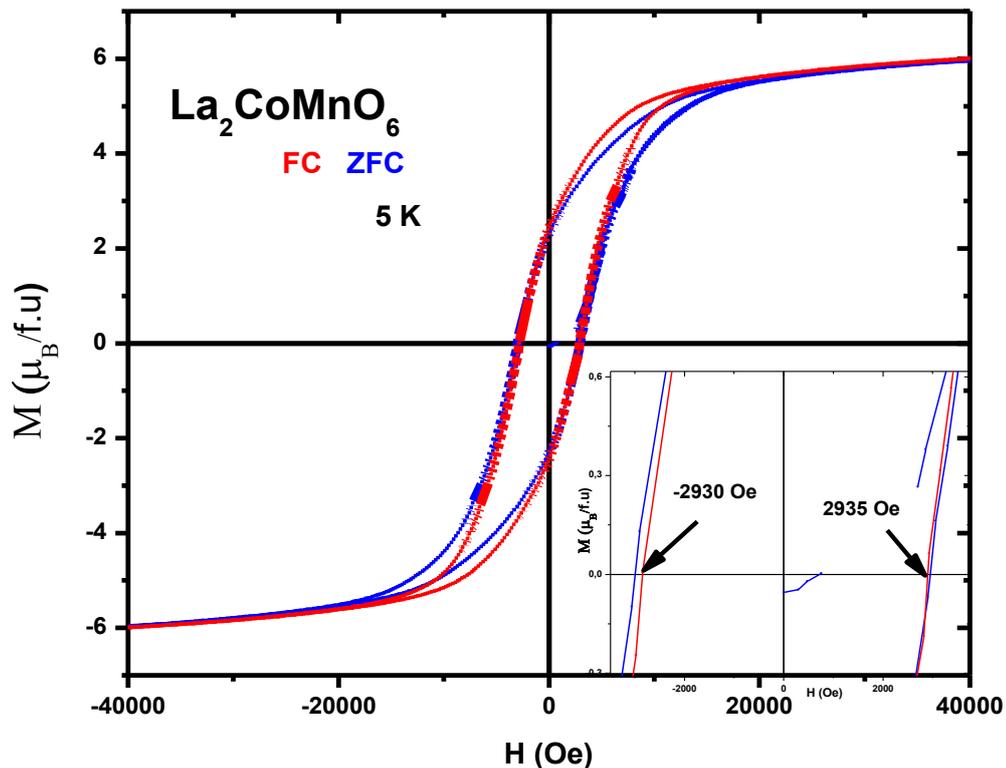


Figura 4.15: Curva de magnetização versus do campo magnético do composto LCMO, com a ampliação dos valores dos campos coercivos.

Nessa medida, o campo coercivo obtido pela equação 2.17 foi de  $H_C = 2932$  Oe o qual tem magnitude bem abaixo comparado a literatura, visto que em amostras monocristalina teriam 3100 Oe, e policristalinas com valores 7694 e 5350 Oe [23,42,45]. Como a coercividade está relacionada a capacidade de mudança dos spins dos momentos magnético, então a baixa coercividade neste material do plano cristalográfico  $[001]$  estaria exibindo um eixo preferencial de magnetização se compararmos a literatura.

No composto de LCMO a magnetização de saturação foi de  $M_{s_{exp}} = 6 \mu_B$ , tal magnitude é refletida da contribuição magnética dos metais de transição cobalto e

manganês. Na Fig. 4.15, a curva de histerese esta apresentando saturação, isso estaria indicando um forte acoplamento ferromagnético entre os íons magnéticos. Essa observação é mais um indicio dos valores de valências proposto anteriormente quando se obteve a temperatura de transição da curva de  $M(T)$ .

Para que o acoplamento ferromagnético seja formado, as valências correspondentes ao  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  estariam na configuração de *high spin*. Tomando isso em conta, o  $\text{Co}^{2+}$  terá momento magnético atômico equivalente a  $3 \mu_B$  e o  $\text{Mn}^{4+}$  terá momento magnético atômico de  $3 \mu_B$ , do qual resultam num momento magnético total de  $M = 6 \mu_B$ . Então, na Eq. 4.2 estaria informando a porcentagem do acoplamento ferromagnético de  $\text{La}_2\text{Co}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  envolvido, tomando como comparações valores teóricos de momento magnético e o valor experimental magnetização de saturação obtido pela curva de histerese [40].

$$\begin{aligned} M_{s_{exp}} &= (x)(\text{Co}^{2+}HS + \text{Mn}^{4+}HS), & (4.2) \\ 6 \mu_B &= (x)(3 \mu_B + 3 \mu_B), \\ x &= 1. \end{aligned}$$

Onde  $M_{s_{exp}}$  é o valor experimentalmente obtido,  $x$  é a porcentagem da outra fase magnética e  $\text{Co}^{2+}HS + \text{Mn}^{4+}HS$  é a soma dos momentos magnéticos da valência assumida.

Conforme mostra a Fig. 4.16 à frente, o composto  $\text{La}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoMnO}_6$  apresentou um “*spin flip*” devido a forma alongada nas diagonais, isto é, em alto campo magnético haveria uma rotação repentina dos spins para um eixo preferencial de magnetização. Isso é a evidencia da presença de uma fase antiferromagnética, e também principalmente ao pequeno valor da magnetização remanente  $M_R = 0,9 \mu_B$  como é visto por *Goodenough* [38]. Também é observado um pequeno campo coercivo  $H_C = 1656$  Oe ainda não observado na literatura e indica o menor valor já observado para a família desses materiais, que é uma evidencia de que a participação da dopagem de Ca estaria diminuindo a energia anisotrópica magnética.

Além do mais, era esperado o efeito *exchange bias* como previsto por *Coutrim et al.* [29], mas através do cálculo da Eq. 2.18 com os valores apresentados no gráfico da Fig. 4.16 mostram que não há *EB* tanto na curva medida a *ZFC* quanto na *FC*. Esse

resultado pode ser entendido pela ausência de fronteiras de grãos e da fase vítrea no monocristal. Esse seria um outro apontamento que as interfaces grãos e congelamento dos spins estariam correlacionados com efeito de *Exchange bias* que não foi observado [46,47].

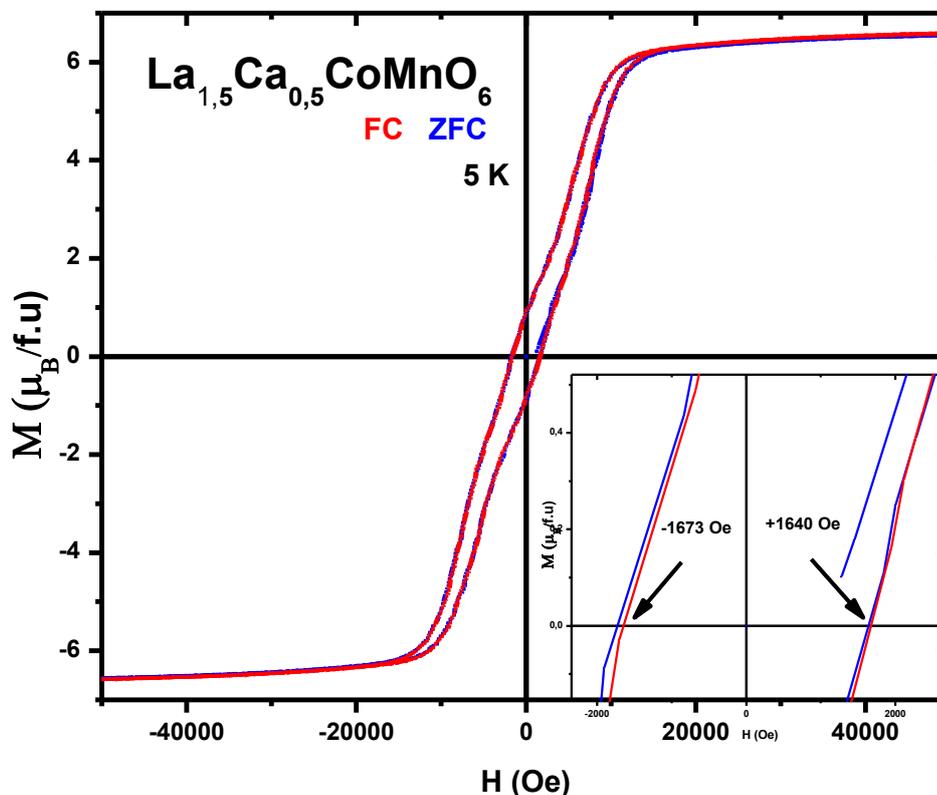


Figura 4.16: Curva de magnetização versus do campo magnético do composto LCCMO, com a ampliação dos valores dos campos coercivos.

Como já abordado no começo desse capítulo, o LCCMO se forma em um grupo espacial de menor volume que o LSCMO, com a mesma dopagem eletrônica isso os permitiram diferenciar crucialmente suas propriedades magnéticas. Um reflexo desse comportamento é visto na magnetização de saturação  $M_{s_{exp}} = 6,5 \mu_B$ , da qual atingiu uma magnitude acima do esperado para este material, e em conjunto com a baixa magnitude da magnetização de remanência, esses comportamentos sugerem a uma desordem catiônica [42]. De acordo com Goodenough [42] valores de baixa magnetização de remanência estariam associados a pontos de antisítios que dão a formação de uma repetição de um metal de transição vizinho (Fig. 4.17), assim a desordem atômica construiria regiões AFM contendo metais do tipo B - O - B ou B' - O - B' de mesma valência.

Tendo em vista que na  $M(T)$  o composto LCCMO exibiu somente duas fases magnéticas e que  $M_R$  sugere uma fase antiferromagnética, estaria ocorrendo a formação de uma valência predominante de  $\text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$  com um acoplamento ferromagnético, e devido a pontos de desordem tem-se a formação de regiões de  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$  de acoplamento AFM. Como falado anteriormente também tem-se a formação de  $\text{Co}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$  antiferromagnético devido a mudança de valência provocada pela inserção de  $\text{Ca}^{2+}$  na rede e a Eq. 4.3 abaixo mostra o cálculo teórico que aponta que se a configuração  $\text{La}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Co}_{HS}^{3+}\text{Mn}_{HS}^{4+}\text{O}_6$  representa a fase antiferromagnética a porcentagem dessa composição será de 50% comparado a outra fase ferromagnética evidenciada pela curva de  $M(T)$ .

$$\begin{aligned}
 M_{S_{exp}} &= (1-x)(\text{Co}^{2+}HS + \text{Mn}^{4+}HS) + (x)(\text{Co}^{3+}HS + \text{Mn}^{4+}HS), & (4.3) \\
 M_{S_{exp}} &= (1-x)(3\mu_B + 3\mu_B) + (x)(4\mu_B + 3\mu_B), \\
 6,5\mu_B &= (1-x)(6\mu_B) + (x)(7\mu_B), \\
 6,5 - 6 &= -6x + 7x, \\
 0,5 &= x.
 \end{aligned}$$

Onde  $M_{S_{exp}}$  é o valor de magnetização de saturação experimental do composto LCCMO e  $HS$  indica o valor de alto de spin do momento de saturação do átomo a esquerda. Em que 0,5 representa cinquenta por cento a presença de uma fase.

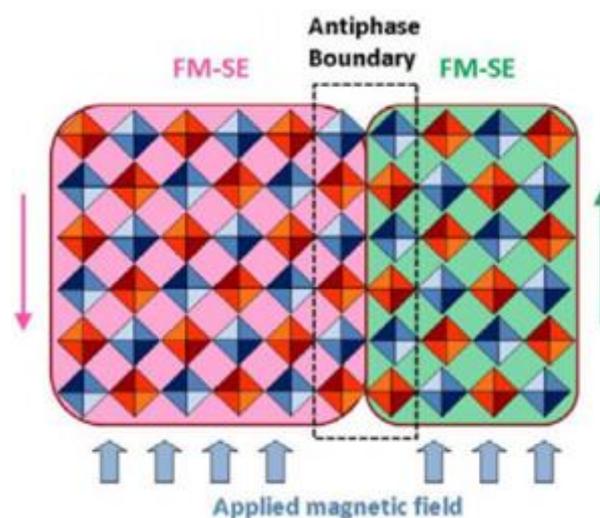


Figura 4.17: Diagrama esquemático de domínios magnéticos exemplificando um ponto de desordem. Imagem retirada de [33]

Os resultados obtidos da  $M(H)$  para o  $La_{1,5}Sr_{0,5}CoMnO_6$  na Fig. 4.18 exibiram o valor da magnetização de saturação de  $M_S = 5,7 \mu_B$  e de uma magnetização de remanência igual a  $M_R = 1,8 \mu_B$ . A inserção de um alcalino terroso tal como o estrôncio que tem valência 2+, levaria a formação de um  $Co^{3+}$ . Tomamos que a valência está em *low spin* em que desse modo o momento é nulo neste estado e conseqüentemente não tem contribuição magnética.

Tais resultados convergem para uma análise já prevista para composto de LCMO feita por *Goodenough* [42], em que a desordem de átomos de metais de transição introduziria aglomerados contendo  $Mn^{4+}-O-Mn^{4+}$  ou  $Co^{2+}-O-Co^{2+}$  e tais interações são responsáveis pela formação de antissítios de spin antiferromagnético que contribuem para uma parte do magnetismo. A outra parte provem do acoplamento  $Co^{2+}-O-Mn^{4+}$  de interação ferromagnética já atribuído a essa perovskita dupla dopada com Sr [23]. De acordo com o cálculo teórico, somente a interação  $Co^{2+}$  de alto spin e  $Mn^{4+}$  resulta numa  $M_S = 6 \mu_B$  que é bem próximo do valor experimental. A diferença do resultado experimental e teórico apontam para a formação de uma fase antiferromagnética já evidente na curva  $M(T)$ . Assim, por conta da desordem catiônica de antissítios confirma o cálculo teórico, Eq. 4.3, do momento de saturação prevendo a configuração de  $La_{1,5}Sr_{0,5}Co^{2+}Mn^{4+}O_6$  com cerca de 2,5% de antissítio de  $Co^{2+}$  ( $HS$  e momento igual a  $3 \mu_B$ ) e  $Mn^{4+}$  ( $HS$  e momento igual  $3 \mu_B$ ).

$$M_{S_{exp}} = (1 - x)(Co^{2+}HS + Mn^{4+}HS) - (x)(Mn^{4+}HS + Mn^{4+}HS), \quad (4.3)$$

ou

$$M_{S_{exp}} = (1 - x)(Co^{2+}HS + Mn^{4+}HS) - (x)(Co^{2+}HS + Co^{2+}HS),$$

$$M_{S_{exp}} = (1 - x)(3 \mu_B + 3 \mu_B) - (x)(3 \mu_B + 3 \mu_B),$$

$$(5,7 - 6) = -6x - 6x,$$

$$0,3 = 12 x,$$

$$0,025 = x.$$

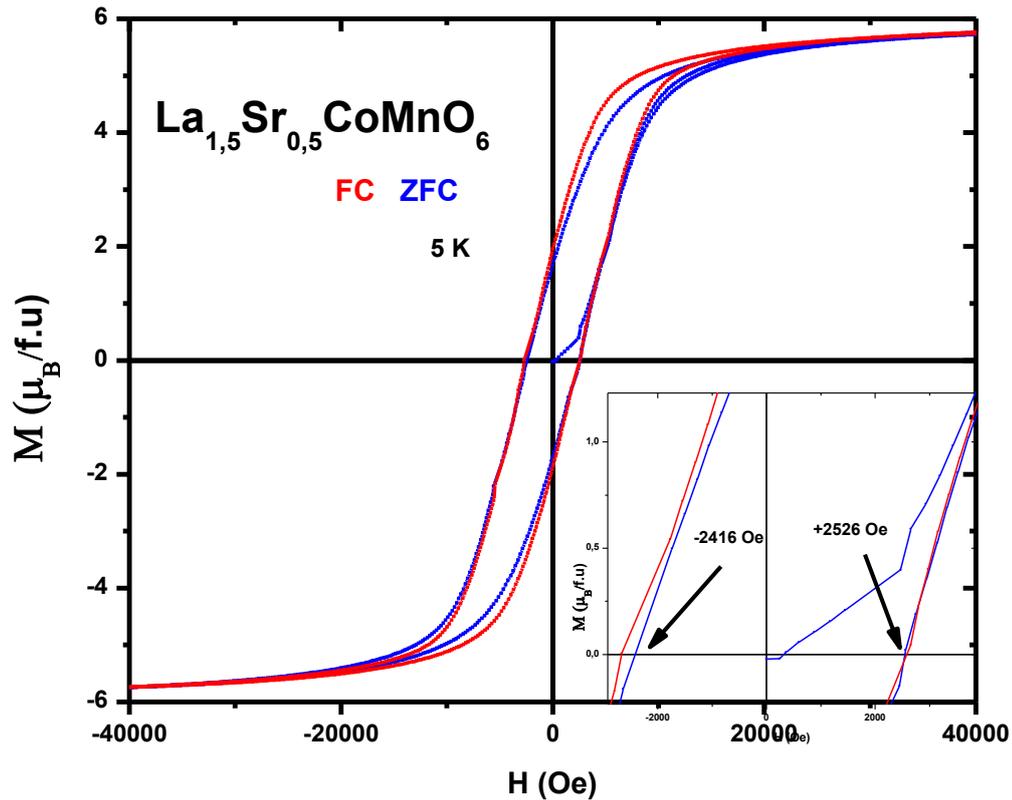


Figura 4.18: Curva de magnetização versus do campo magnético do composto LCCMO, com a ampliação dos valores dos campos coercivos.

Ao analisarmos o deslocamento da curva de histerese no eixo do campo percebe-se que não há nenhuma evidência de *exchange bias*. Através da Eq. 2.18 obtém-se o valor de *exchange bias* muito abaixo do esperado pela literatura de materiais policristalinos [23], sendo assim um valor dentro do erro experimental do equipamento. Logo, acreditamos que mesmo com a desordem catiônica a síntese dos materiais na forma monocristalina mostra como uma grande evidência científica que os contornos de grão e a fase vítrea são ingredientes fundamentais para o efeito *exchange bias* ocorrer nesse tipo de composto.

Tabela 4.5: Resultados obtidos a partir das principais caracterizações deste trabalho.

Amostra	$\text{La}_2\text{CoMnO}_6$	$\text{La}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoMnO}_6$	$\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMnO}_6$
Grupo espacial	<b><i>Pnma</i></b>	<b><i>Pnma</i></b>	<b><i>R-3c</i></b>
$\langle \text{Co/Mn} - \text{O} \rangle$ (Å)	1,99(1)	1,95(2)	1,96(1)
$\langle \text{Co} - \text{O} - \text{Mn} \rangle$ (°)	156,0(2)	160,0(2)	163,5(2)
$T_C$ (K)	153	168	207
$T_N$ (K)	-	75	20
$H_C$ (Oe)	2932	1656	2471
$H_{EB}$ (Oe)	-	-	-
$M_S$ ( $\mu_B$ )	6	6,5	5,7
$M_R$ ( $\mu_B$ )	2,3	0,9	1,8

## Capítulo 5

### Conclusão

Em resumo, através da técnica da zona flutuante foram obtidos com êxito monocristais da série de  $La_{2-x}(Ca,Sr)_xCoMnO_6$ , que foram cortados e orientados na direção cristalográfica **001** para realização de caracterização magnética. As características estruturais, através da técnica de Laue, revelaram monocristais de boa qualidade, e as fases obtidas, por difração de raio x de pó, desses compostos foram as mesmas que previamente reportadas para policristais [29]. De forma mais detalhada, o LCMO e LCCMO cristalizaram-se com estrutura ortorrômbica do grupo  $Pnma$  e o LSCMO com a estrutura romboédrica do grupo  $R-3c$ . Vale pontuar que as distâncias interatômicas de Co/Mn-O diminuíram com a dopagem, onde os dois dopantes ( $Ca$  e  $Sr$ ) apresentaram distâncias interatômicas de mesma proporção e dentro do erro experimental. Também houve o aumento do ângulo entre os metais de transição e o oxigênio para mais próximo de  $180^\circ$  com a dopagem. Observou-se, nas medidas de  $M(T)$ , um aumento da interação ferromagnética que contribuiu para o deslocamento da temperatura ferromagnética  $T_C$  para mais altas temperaturas. Além disso, o composto puro  $La_2CoMnO_6$  exibiu apenas uma fase de ordenamento magnético, apresentando metais de transição com uma única valência de  $Co^{2+}$  e  $Mn^{4+}$ . A substituição dos sítios de  $La^{3+}$  por metais alcalinos terrosos com valência 2+ contribuiu para a formação de  $Co^{3+}$ , e isso ficou claro no composto de  $La_{1,5}Ca_{0,5}CoMnO_6$  que apontou a uma valência de  $Co^{2+}/Co^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  formando 50% de fase ferromagnética de  $Co^{2+}-O-Mn^{4+}$  e 50% de um ordenamento antiferromagnético devido a  $Co^{3+}-O-Mn^{4+}$ . Uma outra dinâmica foi apresentada para o composto de  $La_{1,5}Sr_{0,5}CoMnO_6$ , apresentando valências de  $Co^{2+}/Co^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  e a contribuição da desordem magnética para a formação de pontos de antísítios de  $Co^{2+}/Co^{3+}$  ou  $Mn^{4+}/Mn^{4+}$  responsável pela interação antiferromagnética aparente  $M(T)$ , e o estado do  $Co^{3+}$  em *low spin* com momento nulo condiz com o gráfico de  $M(H)$  apresentando somente magnetismo da desordem catiônica.

Diferentemente do relatado para esses mesmos materiais estudados na forma policristalina, não foi observado o efeito de *exchange bias* nos monocristais. Isso pode ser entendido considerando que nas amostras monocristalinas não há presença da fase vítrea e nem contornos de muitos grãos, impedindo o acoplamento entre interfaces ferro e antiferromagnéticas, que dão origem ao deslocamento da curva  $M(H)$  nos policristais.

Possíveis desdobramentos deste trabalho estão a caracterização magnética desses materiais em direções cristalográficas diferentes da apresentada aqui. Também, a utilização de outras técnicas experimentais, como por exemplo, espectroscopia Raman, resistividade elétrica e calor específico poderão corroborar e refinar nossas interpretações da física envolvida nesses compostos estudados. Há expectativa futura de medir absorção de raios x e verificar diretamente as valências do metais de transição, via *x-ray absorption near edge structure* (XANES) e o arranjo estrutural local via *extended x-ray absorption fine structure* (EXAFS).

## REFERÊNCIAS

- [1] HILL, N. A. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? **The Journal of Physical Chemistry B**, 2000.
- [2] EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. **Nature**, 2006.
- [3] JIN, S. et al. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. **Science**, 1994.
- [4] PYATAKOV, A. P.; ZVEZDIN, A. K. Magnetoelectric and multiferroic media. **Uspekhi Fizicheskikh Nauk**, 2012.
- [5] VASALA, S.; KARPPINEN, M. A<sub>2</sub>B'B''O<sub>6</sub> perovskites: A review. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 43, n. 1–2, p. 1–36, 2015.
- [6] MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, 2011.
- [7] GLAZER, A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites. **Acta Crystallographica Section B**, v. 28, n. 11, p. 3384–3392, nov. 1972.
- [8] SHRIVER, D. F. et al. Química Inorgânica - Shriver e Atkins. 2003.
- [9] BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F. R. DE. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. New York: Kluwer Academic, 2004.
- [10] KUMAR, M.; GUPTA, R. **Diamagnetic Susceptibility and Anisotropy**.
- [11] GUIMARAES, A. P. **Magnetism and Magnetic Resonance in Solids**. John Wiley & Sons, 1998.
- [12] NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica - Eletromagnetismo**. Edgard Blucher ed. São Paulo: [s.n.].
- [13] B. D. CULLITY; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. IEEE Press ed. Piscataway: v. 2
- [14] COUTRIM, L. T. et al. Influence of spin glass-like magnetic relaxation on the zero-field-cooled exchange bias effect. **Physical Review B**, v. 98, n. 6, 2018.
- [15] MOESSNER, R. et al. Geometrical frustration. v. 24, n. 2006, 2016.
- [16] CUENCA, J. A. et al. Study of the magnetite to maghemite transition using microwave permittivity and permeability measurements. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 28, n. 10, p. 106002, 2016.
- [17] PANIGRAHI, P. et al. Crafting ferromagnetism in Mn-doped MgO surfaces with p-

type defects. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 15, n. 3, 2014.

[18] BLUNDELL 1967-, S. **Magnetism in condensed matter**. [s.l.] Oxford ; New York : Oxford University Press, 2001., 2001.

[19] GOODENOUGH, J. B. **Magnetism and the Chemical Bond**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 1963. v. I

[20] SARTE, P. M. et al. Ordered magnetism in the intrinsically decorated jeff= 12  $\alpha$ -CoV3 O8. **Physical Review B**, 2018.

[21] MEIKLEJOHN, W. H.; BEAN, C. P. New magnetic anisotropy. **Physical Review**, 1957.

[22] NOGUÉS, J.; SCHULLER, I. K. Exchange bias. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 192, n. 2, p. 203–232, 1999.

[23] COUTRIM, L. T. et al. The zero-field-cooled exchange bias effect in phase-segregated  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoMnO}_6$  (A = Ba, Ca, Sr; x = 0, 0.5). **Physical Review B**, p. 1–13, 2019.

[24] DABKOWSKA, H. A. et al. **Floating Zone Growth of Oxides and Metallic Alloys**. [s.l: s.n.]. v. 2

[25] GOVINDHAN DHANARAJ, K.B., VISHWANATH PRASAD, M. D. **Springer Handbook of Crystal Growth**. [s.l: s.n.]. v. 49

[26] H.MOYSÉS NUSSENZVEIG. **Curso de Física Básica – Ótica, Relatividade e Física Quântica**. São Paulo: [s.n.].

[27] DANIEL, A.; FLYNN, T. O.; FLYNN, D. T. O. Multiferroic properties of rare earth manganites by Department of Physics. [s.d.].

[28] YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. [s.l: s.n.].

[29] COUTRIM, L. T. Propriedades Estruturais , Eletrônicas e Magnéticas dos Óxidos  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CoIrO}_6$  Propriedades Estruturais , Eletrônicas e Magnéticas dos Óxidos  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CoIrO}_6$ . 2015.

[30] MARTIEN, D. 21. Introduction to: Cc susceptibility. **Quantum Design**, p. 4, 1994.

[31] BUFAIÇAL, L. et al. Training-induced inversion of spontaneous exchange bias field on  $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 433, p. 271–277, 2017.

[32] SHANNON, R. T.; PREWITT, C. T. **Effective ionic radii in oxides and fluorides**. Acta Cryst.

[33] YIJIA BAI, YANJIE XIA, H. L. A-Site-Doping Enhanced B-Site Ordering and Correlated Magnetic Property in  $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CoMnO}_6$ . **The Journal of Physical**

### Chemistry C,.

- [34] BANERJEE, A. et al. Magnetization reversal and inverse exchange bias phenomenon in the ferrimagnetic polycrystalline compound  $\text{Er}_2\text{CoMnO}_6$ . **Physical Review B**, 2018.
- [35] KUMAR, A.; YUSUF, S. M. **The phenomenon of negative magnetization and its implications** **Physics Reports**, 2015.
- [36] FISHER, M. E. Relation between the specific heat and susceptibility of an antiferromagnet. **Philosophical Magazine**, 1962.
- [37] BULL, C. L.; GLEESON, D.; KNIGHT, K. S. Determination of B-site ordering and structural transformations in the mixed transition metal perovskites  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  and  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ . **Journal of Physics Condensed Matter**, 2003.
- [38] MANNA, K. et al. Octahedral distortion induced magnetic anomalies in  $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  single crystals. **Journal of Applied Physics**, 2014.
- [39] SAHOO, R. C.; PALADHI, D.; NATH, T. K. Evidence of spin-glass like ordering and exchange bias effect in antisite-disordered nanometric  $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoMnO}_6$  double perovskite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2017.
- [40] SERRATE, D.; DE TERESA, J. M.; IBARRA, M. R. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 19, n. 2, p. 1–86, 2007.
- [41] DABROWSKI, B. et al. **Parameters controlling magnetic interactions in perovskite manganites**. *Journal of Physics: Conference Series* .2011
- [42] DASS, R. I.; GOODENOUGH, J. B. Multiple magnetic phases of  $\text{La}_2\text{CoMnO}_{6-\delta}$  ( $0 < \delta < 0.05$ ). **Physical Review B**, 2003.
- [43] BAŁANDA, M. **AC susceptibility studies of phase transitions and magnetic relaxation: Conventional, molecular and low-dimensional magnets**. *Acta Physica Polonica A. Anais...*2013
- [44] MYDOSH, J. A. *Spin Glasses: An Experimental Introduction*. **Taylor & Francis**, 1993.
- [45] CHOI, H. Y. et al. Enhanced magnetic coercivity and maximum energy product in double-perovskite  $\text{Y}_2\text{CoMnO}_6$  single crystals. **Physica Status Solidi - Rapid Research Letters**, v. 9, n. 11, p. 663–667, 2015.
- [46] GOODENOUGH, J. B. A Theory of Domain Creation and Coercive Force in Polycrystalline Ferromagnetics. **Physical Review**, v. 95, n. 4, p. 917–932, 15 ago. 1954.
- [47] LANDGRAF, F. J. G.; DA SILVEIRA, J. R. F.; RODRIGUES-JR., D. Determining

the effect of grain size and maximum induction upon coercive field of electrical steels.  
**Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 18–19, p. 2335–2339, 1 out.  
2011.