

**Otimização do efeito de *exchange bias* no
 $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ com diferentes temperaturas
de sinterização**



Calazans Barbosa Marques Macchiutti de Oliveira

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de doutor em ciências (Física).

Tese de doutorado

Dezembro de 2023

"OTIMIZAÇÃO DO EFEITO DE EXCHANGE BIAS NO $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$
COM DIFERENTES TEMPERATURAS DE SINTERIZAÇÃO"

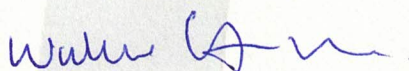
CALAZANS BARBOSA MARQUES MACCHIUTTI DE OLIVEIRA

Tese de Doutorado em Física apresentada no
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do
Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação.
Fazendo parte da banca examinadora os seguintes
professores:

Eduardo Matzenbacher Bittar - Orientador/CBPF



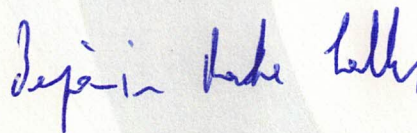
Wallace de Castro Nunes – UFF



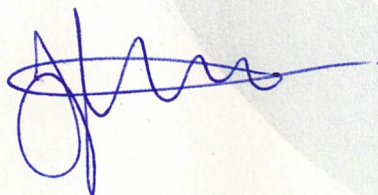
Yutão Xing – UFF



Benjamin Rache Salles – UFRJ



João Paulo Sinnecker – CBPF



Rio de Janeiro, 05 de dezembro de 2023.

A vida é só uma questão de brio. Você tem brio?

- Clóvis de Barros Filho

Agradecimentos

- Agradeço a todos os meus familiares pelo apoio durante todo esse tempo;
- Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Bittar, pela dedicação e paciência demonstradas ao orientar, bem como pelas inúmeras oportunidades de pesquisa ao longo desses anos de trabalho;
- Ao Prof. Dr. Leandro Bufaiçal, pelas ideias, trabalhos de colaboração, ensinamentos e valiosas discussões;
- Agradeço à Profa. Dra. Geetah Balakrishan, pelos trabalhos, valiosas discussões e pela inesquecível oportunidade em Warwick;
- Agradeço aos colaboradores deste trabalho, Ricardo Reis, pelas medidas e análise dos dados dos experimentos de absorção de raios X; Ryan A. Klein, Craig M. Brown, Qiang Zhang e Melanie Kirkham pelas medidas e análise dos dados dos experimentos de difração de nêutrons;
- Ao pós-doutorando Jonathas Rafael Jesus, por toda a amizade e ensinamento, e agradeço principalmente pelos momentos de extrema dificuldade e pelos bons frutos;
- Ao Prof. Dr. Fernando Stavale, pelos momentos cômicos, sábias discussões e por sempre manter as portas abertas de seu laboratório, onde pude, de forma literal, beber café cotidianamente;
- Gostaria também de agradecer a Guilherme Felix, pela amizade construída, pelas inúmeras consultas intelectuais e pelos primeiros socorros prestados;
- Agradeço também aos meus amigos e colegas, Fellipe Baptista, Henrique Fabrelli, Allan Ribeiro, Pablo Ribeiro, Rubem Caetano, Rodrigo Torção, Igor Coelho e Roberto, pelos sábios momentos de discussão e por tornarem o dia a dia no laboratório mais prazeroso;
- Aos companheiros da Queda Livre, que transformam o ambiente de lazer em constante aprendizado;
- Especialmente a Luane Faustino, pelo amor, incentivo e sabedoria em lidar com todas as transições e bons momentos juntos;
- A todos aqueles que, em algum momento, estiveram ao meu lado nesta jornada e não mencionei aqui;
- Agradeço, por fim, aos órgãos de fomento FAPERJ e CNPq.

Resumo

Nesta tese, realizou-se um estudo sistemático da síntese e caracterização das propriedades estruturais, magnéticas, eletrônicas e microestruturais da perovskita dupla $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ (LSCMO), preparada por reação de estado sólido. O principal objetivo era investigar as propriedades físicas do mesmo material em diferentes temperaturas de sinterização. Durante a pesquisa, observaram-se nas amostras mudanças significativas devido a um fenômeno magnético recentemente descoberto, que é o efeito de *exchange bias* espontâneo, juntamente com a evolução de uma fase do tipo vidro de spin (SG) associada.

A caracterização estrutural, conduzida por meio da difração de raios X e difração de nêutrons, revelou que o composto LSCMO apresenta a estrutura romboédrica nas diferentes temperaturas de sinterização (1100, 1200, 1300 e 1400 °C). As imagens da microestrutura, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, indicaram um aumento no tamanho médio dos grãos de acordo com o aumento da temperatura de sinterização. Além disso, foram realizadas medidas de magnetização DC em função da temperatura e do campo, assim como susceptibilidade AC para todas as amostras, revelando múltiplas transições magnéticas na mesma temperatura. As medidas de absorção de raios X apontaram a mesma configuração eletrônica para todos os compostos, que exibem valência mista de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ e $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, reforçando a existência do comportamento de SG observado nas medidas de susceptibilidade magnética AC.

A investigação detalhada do ciclo de histerese magnético em baixa temperatura revelou um aumento sistemático do efeito de *exchange bias* espontâneo (SEB) e do efeito de *exchange bias* convencional com o aumento do tamanho de grão e a coalescência entre grãos. Os resultados sugerem uma nova abordagem para o fenômeno SEB, baseado no fortalecimento do acoplamento de troca nas interfaces dos grãos e sua influência na dinâmica dos momentos semelhantes a vidro de spin presentes nas amostras.

Palavra-chave:

Exchange bias; Spin glass; Tamanho de grão e perovskita dupla

Abstract

In this thesis, a systematic study of the synthesis and characterization of the structural, magnetic, electronic, and microstructural properties of the double perovskite $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ (LSCMO) prepared by the solid-state method was conducted. The primary objective was to investigate the physical properties of the same sample at different sintering temperatures. Significant changes were observed in the samples during the research, attributed to a recently discovered magnetic phenomenon, the spontaneous exchange bias effect, along with the evolution of a spin-glass (SG) phase.

The structural characterization carried out through X-ray diffraction and neutron diffraction revealed that the LSCMO compound maintains a rhombohedral structure at different sintering temperatures (1100, 1200, 1300, and 1400 °C). Scanning electron microscopy images indicated an increase in the average grain size with rising sintering temperature. Additionally, DC magnetization measurements as a function of temperature and field, as well as AC susceptibility measurements, were conducted for all samples, revealing multiple magnetic transitions at the same temperature. X-ray absorption spectroscopy measurements indicated the same electronic configuration for all compounds, displaying a mixed valence of $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ and $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, thereby reinforcing the existence of the SG behavior observed in AC magnetic susceptibility measurements.

A detailed investigation of the low-temperature magnetic hysteresis cycle revealed a systematic increase in both spontaneous exchange bias (SEB) and conventional exchange bias effects with increasing grain size and grain coalescence. The results suggest a novel approach to the SEB phenomenon based on the strengthening of exchange coupling at grain interfaces and its influence on the dynamics of spin-glass-like moments present in the samples.

Keywords:

Exchange bias; Spin glass; Grain size and double perovskite.

Sumário

Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 - Fundamentação Teórica	4
2.1 A estrutura perovskita	4
2.1.1 A estrutura do tipo Perovskita	4
2.1.2 A estrutura do tipo perovskita dupla.....	5
2.1.3 O composto de perovskita dupla de $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoMnO}_6$	7
2.2 Compostos de coordenação octaédricos com subnível d	9
2.3 Propriedades magnéticas na matéria.....	11
2.3.1 Paramagnetismo	12
2.3.2 Ferromagnetismo	14
2.3.3 Antiferromagnetismo	15
2.3.4 Interações magnéticas em perovskita.....	16
2.3.5 Interação de dupla-troca.....	17
2.3.8 Vidro de <i>Spin</i> (<i>spin glass</i>).....	19
2.3.7 Fase de Griffiths.....	22
2.4 Efeito de exchange bias	24
2.4.1 Modelos do efeito de <i>exchange bias</i>	28
Capítulo 3 - Técnicas Experimentais	31
3.1 Difração de raios X.....	31
3.1.1 Difração de raios X em pó	31
3.2 Difração de Nêutrons	33
3.3 Refinamento.....	35
3.4 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	36
3.5 Magnetometria DC por VSM	38
3.5.1 Módulo <i>Oven</i>	40
3.6 Susceptibilidade magnética AC	41
3.7 Microscopia eletrônica de varredura.....	42
3.8 Preparação de amostras policristalinas	43
Capítulo 4 – Estrutura e microestrutura	45
4.1 Resultados da difração de raios X.....	45

4.2 Microestruturas e tamanho de particulado	54
4.3 Resultado da difração de nêutrons	57
Capítulo 5 - Magnetostática.....	65
5.1 Magnetização por temperatura.....	65
5.2 Absorção de raios X (XAS)	78
5.3 Magnetização por campo magnético	82
Capítulo 6 - Magnetodinâmica	89
6.1 Susceptibilidade magnética AC	89
6.2 Relaxação magnética	99
Capítulo 7 – Discussão dos resultados	108
Capítulo 8 – Considerações finais e perspectivas	110
Capítulo 9 – Trabalhos realizados durante o doutorado	112
9.1 – Publicações relacionadas ao projeto do Doutorado:	112
9.2 – Publicações em colaboração	112
9.3 – Trabalhos apresentados em conferências.....	113
ANEXO.....	114
Referências Bibliográficas	115

Lista de Figuras

- 2.1 Estrutura da perovskita: (a) perovskita simples com o arranjo octaédrico BO_6 em azul; (b) perovskita dupla mostrando o arranjo BO_6 azul e $\text{B}'\text{O}_6$ em cinza. Imagem feita com o software Vesta [24].
- 2.2 a) Ordenamento dos cátions B e B' em uma estrutura de perovskita dupla, em (a) está o ordenamento rock-salt, (b) em camadas, e (c) de modo colunar. Imagem retirada da referência [22].
- 2.3 Esquemas de ordenamento em que a) é alternado entre cátions B e B', b) com defeitos de AS, e c) defeitos de APB. Imagem retirada da referência [22].
- 2.4 Composições apresentadas na literatura para uma perovskita de $\text{La}_2\text{BB}'\text{O}_6$, em que as cores verde, roxa e vermelho representam condições de síntese de pressão ambiente, alta pressão e composições não feitas. Imagem retirada da referência [22].
- 2.5 Gráfico de estruturas cristalográficas de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoMnO}_6$ observadas na literatura, as quais estão segmentadas por estrutura cúbica, ortorrômbica, monoclinica e romboédrica. Imagem construída com as referências [11,14,28–36].
- 2.6 Configurações de campo fraco e baixo para uma configuração $3d^4$, representado por Cr^{2+} . Imagem retirada de [37].
- 2.8 Mecanismo de dupla troca de orbitais d de valências Mn^{3+} e Mn^{4+} . Figura adaptada de [29].
- 2.9 Ilustração de acoplamento entre os octaedros a) sob o ângulo de 180° e b) sob o ângulo 90° .
- 2.10 Em a) refere-se a interações de troca positivo, formando uma rede ferromagnética, e em b) está caso de um sítio frustrado devido a diferentes interações de troca da vizinhança.
- 2.11 Exemplo das regiões de ordenamento em conjunto do gráfico do inverso da susceptibilidade em função da temperatura, em que $T_c < T < T_G$ apresenta comportamento diferente conforme aumenta o campo magnético aplicado. Imagem adaptada de [30].
- 2.13 Gráfico de uma medida M vs. H num ferromagnético, também conhecido como curva de histerese. Imagem retirada de [54].
- 2.14 Gráfico do efeito de exchange bias descoberto por Meiklejohn e Bean [55].
- 2.15 Curva IRM(t) da amostra de LSCMO em que no inset evidência o decaimento da magnetização a campo nulo. Imagem retirada de [13].
- 2.16 Imagem ilustrativa de diferentes tipos de interfaces que resultam no efeito de exchange bias convencional. Imagem retirada de [61].
- 3.1 Difração numa rede cristalina, em que contextualiza-se o comprimento de onda incidente e o ângulo formado entre o feixe incidente e difratado pelos planos cristalinos. Imagem retirada de [54].
- 3.2 Equipamento Empyrean utilizado nas medidas de DRX.

- 3.3 Ilustração do gráfico obtido pela técnica XAS, em que engloba a pré-borda, o pico do coeficiente de absorção (região XANES), e a região além da borda (EXAFS).
- 3.4 XAS na Borda K do Manganês de diferentes compostos nos quais o estado de oxidação varia de +II a +IV. A seta vermelha indica o deslocamento da energia conforme aumenta o estado de oxidação. Imagem retirada de [73].
- 3.5 Ilustração do equipamento VSM e o PPMS.
- 3.6 Diferentes porta amostras para o uso no do módulo VSM no PPMS da Quantum Design, na ordem de cima para baixo estão o porta amostra de quartzo, latão e alumina.
- 3.7 a) gráfico χ' de um campo AC e b) gráfico χ'' de um campo AC indicando a fase vítrea da amostra policristalina de $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$. Imagem retirada do artigo [76].
- 3.7 Metodologia adotada para síntese da fase policristalina do composto de $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ sinterizado em quatro temperaturas distintas.
- 4.1 Difratogramas correspondentes aos compostos de $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ em diversas temperaturas de sinterização, conforme identificado no canto superior de cada gráfico. Em preto está o dado experimental, em vermelho o perfil do refinamento de Rietveld, em azul claro está o background calculado, em azul refere-se a diferença entre o dado experimental e o obtido pelo refinamento, e em laranja são as reflexões de Bragg do CIF usado.
- 4.2 Ampliação dos padrões de DRX para o sistema $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ por T_s , exibindo os cinco picos mais intensos de todas as amostras.
- 4.3 Representação do plano cristalográfico centrado próximo a 32.8θ , e em torno desse valor há picos de menor intensidade representados por variações enésimas de d que contribuem para o efeito de largura do pico de difração.
- 4.4 Parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de Rietveld para estrutura $R-3c$, em que o parâmetro de rede a é idêntico ao b devido a estrutura romboédrica.
- 4.4 Gráfico de Williamsom-Hall para as amostras de $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ em diferentes temperaturas de sinterização. Os símbolos quadrados representam os planos cristalinos 012, 110/104, 202, 024, 214, enquanto a linha sólida vermelha representa o ajuste linear.
- 4.5 Imagens de MEV das microestruturas de a) LSCMO 1100, b) LSCMO 1200, c) LSCMO 1300 e d) LSCMO 1400.
- 4.6 Histograma obtido através das medidas de tamanho de particulado, no inset está o valor médio e o erro associado.
- 4.7 Imagens de microscopia retirada da literatura, dos respectivos compostos a) $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ [83], b) $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ em que GB significa grain boundary, [85]c) $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiMnO}_6$ e d) $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoMnO}_6$ [27].
- 4.8 Refinamento do padrão de difração de raios X no segmento superior e o refinamento de difração de nêutrons no segmento inferior, da amostra LSCMO1100

- 4.9 Refinamento do padrão de difração de raios X no segmento superior e o refinamento de difração de nêutrons no segmento inferior, da amostra LSCMO1200.
- 4.10 Refinamento do padrão de difração de raios X no segmento superior e o refinamento de difração de nêutrons no segmento inferior, da amostra LSCMO1300
- 4.11 Refinamento do padrão de difração de raios X no segmento superior e o refinamento de difração de nêutrons no segmento inferior, da amostra LSCMO1400.
- 5.1 Magnetização em função da temperatura *zero field cooling* (preto) e *field cooling cooled* (azul) das amostras de LSCMO sob o campo de 100 Oe.
- 5.2 Magnetização em função da temperatura para *zero field cooling* (preto) e *field cooling cooled* (azul) das amostras de LSCMO 1100, 1200, 1300 e 1400 sob o campo de 2500.
- 5.3 Gráfico da derivada de χ pela temperatura dos dados de *zero field cooling* a 100 Oe.
- 5.4 Painéis da curva do inverso da susceptibilidade magnética a um campo aplicado de 100 Oe respectivos as amostras de $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$.
- 5.5 Curva do inverso da susceptibilidade magnética sob diferentes campos magnéticos para amostra LSCMO1400, variando de 500 Oe a 5 Tesla. Em vermelho está o ajuste da fase de Griffiths para a curva de campo de 500 Oe.
- 5.6 Curvas do inverso de χ sob 3 diferentes campos magnéticas aplicado, como 90 kOe, 40 kOe e 10 kOe. No canto superior esquerdo, encontram-se os parâmetros obtidos do ajuste de cada curva correlacionado pela cor da legenda à direita.
- 5.7 Espectro de absorção de raios-X na borda K do elemento de Cobalto das amostras de LSCMO 1100, 1200, 1300 e 1400.
- 5.8 Espectro de absorção de raios-X na borda K do elemento de Cobalto das amostras de LSCMO 1100, 1200, 1300 e 1400.
- 5.9 Magnetização por campo magnético aplicado no modo ZFC para as diferentes amostras de LSCMO. Os símbolos quadrado, círculo, triângulo e estrela representam
- 5.10 Magnetização por campo magnético aplicado no modo FC para as diferentes amostras de LSCMO. Os símbolos quadrado, círculo, triângulo e estrela representam as amostras 1100, 1200, 1300 e 1400.
- 5.11 Panorama geral dos parâmetros da curva de histerese em função da temperatura de sinterização.
- 6.1 Dependência da temperatura com a parte real χ' ac da suscetibilidade magnética AC, medida em diferentes frequências para a amostra $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ em diferentes temperaturas de sinterização.
- 6.2 Dependência da temperatura com a parte imaginária χ'' ac da suscetibilidade magnética AC, medida em diferentes frequências para a amostra $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ em diferentes temperaturas de sinterização.

- 6.3 Painéis dispostos em ordem de temperatura de sinterização de cada amostra e representa-se com a linha vermelha o ajuste linear pela equação do escalonamento dinâmico em que t representa $(T_f - T_{SG}) / T_{SG}$.
- 6.4 Painéis dispostos em ordem de temperatura de sinterização de cada amostra, e representa-se com a linha vermelha o ajuste linear pela equação de Vogel-Fulcher, E_{act} é o valor de E_a multiplicado pela constante de Boltzman.
- 6.5 Curvas IRM(t) em azul das amostras de $La_{1.5}Sr_{0.5}CoMnO_6$ em diferentes temperaturas de sinterização, estas curvas foram sobre o protocolo descrito anteriormente com pausas em $H = 0$, por intervalos de tempo de $t = 3600$ s.
- 6.6 Dependência temporal da magnetização normalizada $M(t)/M(0)$ e o ajuste logarítmico da curva de relaxação isotérmica da magnetização remanente das amostras de LSCMO em diferentes temperaturas de sinterização.
- 6.7 Dependência temporal da magnetização normalizada $M(t)/M(0)$ amostras de $La_{1.5}Sr_{0.5}CoMnO_6$ em diferentes temperaturas de sinterização e o ajuste da curva de exponencial alongada.
- 6.8 Dependência temporal da magnetização normalizada $M(t)/M(0)$ amostras de $La_{1.5}Sr_{0.5}CoMnO_6$ em diferentes temperaturas de sinterização e o ajuste da curva de exponencial sob condições fixas de magnetização espontânea

Lista de Tabelas

- 2.1 Tipo de interação magnética e força relativa entre cátions octaédricos.
- 4.2 Tamanhos e microdeformação extraídos com as equações de Scherrer e Williamson-Hall (W-H).
- 4.3 Parâmetros de rede obtido através do refinamento simultâneo de Rietveld da DRXP e DNP.
- 4.4 Parâmetros de ocupação e térmicos do refinamento de Rietveld da DNP.
- 5.1 Resultados obtidos a partir das curvas de magnetização versus temperatura e do ajuste do inverso da susceptibilidade.
- 5.2 Momento magnético efetivo teórico de cada configuração eletrônica.
- 5.3 Principais resultados das curvas $\mathbf{M(H)}$ resfriado sob campo nulo das amostras de $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ em diferentes temperaturas de sinterização.
- 5.4 Principais resultados das curvas $\mathbf{M(H)}$ resfriado sob campo aplicado das amostras de $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ em diferentes temperaturas de sinterização.
- 6.1 Parâmetros obtidos pelo fator de Mydosh, ajuste linear do ED e Vogel Fulcher.
- 6.2 Coeficientes de ajuste da curva de relaxação magnética.
- 6.3 Coeficientes do segundo ajuste da curva de relaxação magnética utilizando o mesmo valor de M_{sp} da amostra LSCMO 1100.

Capítulo 1 - Introdução

A estrutura cristalina tipo perovskita tem sido objeto de crescente interesse na pesquisa científica desde o início do século XX, devido às descobertas de novos fenômenos magnéticos associados a materiais com tal ordenamento atômico. Interesse este motivado pela vasta gama de fenômenos e propriedades físicas que a distinguem e, principalmente, pela correlação entre as propriedades elétricas, estruturais e magnéticas. Em aplicações tecnológicas, a estrutura se destaca na integração das propriedades para a escrita e leitura de dados, visando a melhoria das memórias do tipo ferroelétricas (FeRAMs) e das memórias de acesso randômico magnéticas (MRAMs) [1,2]. Além disso, observam-se novos comportamentos, como as propriedades físicas exóticas de competição de fase magnética, frustração de *spin* e o efeito de *exchange bias* (EB).

Atualmente, a frustração de *spin* tem sido uma importante ferramenta na descrição de alguns sistemas complexos, demandando bastante atenção teórica e experimental. Além disso, Giorgi Parisi recebeu o prêmio Nobel de 2021 por solucionar modelos em aberto na categoria de *spin glass* (SG), ou vidros de *spin*, em português [3–5]. Um elemento essencial para essas estruturas magneticamente frustradas de perovskita dupla é a competição de fases magnéticas, recorrente em materiais de múltiplos ordenamentos magnéticos tais como antiferromagnetismo (AFM) e ferromagnetismo (FM), exibindo outras propriedades físicas exóticas.

A construção de sistemas de múltiplas interfaces magnéticas pode resultar no chamado efeito de EB, o qual é observado em diferentes sistemas óxidos e metálicos. O efeito de EB mostrou ser a chave em sensores de junções túnel magnéticas [6,7] e tem sido extensamente estudado no contexto de implementação de dispositivos de leitura magnética [8], dispositivos spintrônicos [9] e na biomedicina [10]. O fenômeno é comumente conhecido na forma convencional (CEB, do inglês, *conventional exchange bias*), que é observado somente sob o protocolo de magnetização de resfriamento com campo, e recentemente visto, sob o protocolo de resfriamento, a um campo magnético nulo, conhecido como efeito de *exchange bias* espontâneo (SEB, do inglês, *spontaneous exchange bias*).

Um dos primeiros trabalhos com maior magnitude vistos na literatura para o SEB foi o material policristalino de $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ dopado com 25% de estrôncio, atribuído à

forte anisotropia da interface FM/AFM *canted* [11]. Posteriormente, foi intensificado o estudo em compostos policristalinos de $La_{2-x}(Ca, Sr, Ba)_xCoMnO_6$, com a inserção de novos dopantes, como Ca^{2+}/Ba^{2+} [12–14]. A substituição destes dopantes em sítios de La^{3+} promovem instabilidade eletrônica e estrutural nos íons de Co/Mn que, por sua vez, levam à competição de fases AFM-FM. Tal competição costuma levar a frustração de spin e comportamento SG, que parece estar intimamente relacionado ao efeito SEB.

Dentre os sistemas mencionados, surpreendentemente foi reportado que monocristais de compostos de $La_{2-x}(Ca, Sr)_xCoMnO_6$ mostraram efeito nulo de SEB[15]; isto é, de alguma forma os compostos policristalinos e monocristalinos divergem na existência do efeito SEB. Como, por exemplo, para o composto $La_{1.5}Sr_{0.5}CoMnO_6$ (LSCMO), que apresenta um dos maiores efeitos de SEB na sua forma policristalina[11], mas não apresenta o mesmo em um monocristal [15]. Dessa maneira, destaca-se o LSCMO como um bom candidato para estudar mudanças nas propriedades microestruturais, pois, se em um grão único (monocristal) não há observação de SG e EB, então qual seria um parâmetro fundamental neste sistema?

Por essas razões, propõe-se a síntese de LSCMO em quatro temperaturas de sinterização, investigando detalhadamente suas propriedades microestruturais, estruturais e magnéticas. Busca-se compreender os fenômenos físicos envolvidos na evolução dos policristais nesses cenários, seguindo uma metodologia de tratamento térmico e observando o comportamento magnético das quatro amostras na forma *bulk*.

Levando em consideração a discussão apresentada, o objetivo desta tese se concentrará na investigação das propriedades estruturais, eletrônicas, magnetostáticas e magnetodinâmicas do composto LSCMO. A estrutura da tese compreende os seguintes tópicos: fundamentação teórica, procedimentos experimentais, estrutura e microestrutura, magnetostática, magnetodinâmica, considerações finais e conclusão.

Na fundamentação teórica, apresenta-se o embasamento de cada fenômeno observado nos resultados, além de uma revisão da literatura sobre os artigos relevantes do composto em foco e os modelos conhecidos do efeito *exchange bias*.

No terceiro capítulo, são apresentadas as técnicas experimentais e metodologias utilizadas nos procedimentos experimentais. O objetivo é esclarecer o funcionamento de equipamentos utilizados de difração de raios X, difração de nêutrons, microscopia eletrônica e magnetometria de amostra vibrante, bem como apresentar a metodologia de síntese e sinterização dos policristais de LSCMO.

No capítulo 4, intitulado "Estrutura e microestrutura", apresentam-se os resultados e discussões sobre a estrutura cristalográfica e a microestrutura observada no microscópio de varredura.

Em "Magnetostática", título do capítulo 5, são apresentados os resultados de medidas como magnetização em função da temperatura, magnetização em função do campo magnético e absorção de raios-X. Discute-se, principalmente, os resultados observados e caracterizam-se fenômenos de acordo com a temperatura de sinterização.

No capítulo 6, intitulado "Magnetodinâmica", apresentam-se os resultados obtidos pela técnica de susceptibilidade AC e da magnetização remanente isotérmica, bem como também discute-se o comportamento vítreo das amostras.

No capítulo 7 e 8, apresenta-se a discussão final reunindo todas as discussões e resultados dos capítulos anteriores, seguindo pela conclusão e perspectivas futuras desse trabalho.

Por fim, o capítulo 9 reúne todos os trabalhos publicados relacionados a este tema, bem como a participação em eventos.

Capítulo 2 - Fundamentação Teórica

2.1 A estrutura perovskita

Do ponto de vista histórico, a estrutura perovskita remonta ao século XIX, quando um mineral foi identificado pela primeira vez na Rússia, em 1839, por Gustav Rose. Este mineral recebeu seu nome em homenagem ao mineralogista russo Lev Alekseevich von Perovski, presidente da Sociedade de Minerais naquela época [16,17]. Ao estudar o composto recém-descoberto, ficou claro que sua fórmula química era CaTiO_3 e que possuía uma estrutura cristalina cúbica, tornando-se um exemplo paradigmático da estrutura conhecida como 'perovskita' [16]. No entanto, o verdadeiro avanço na compreensão das perovskitas ocorreu no século XX, quando cientistas começaram a sintetizar em laboratório materiais com composição química semelhantes, como o titanato de bário (BaTiO_3) [18], que foram incorporados rapidamente como capacitores. Desde então, o nome “perovskita” passou a ser usado para descrever uma família de compostos com fórmulas químicas gerais semelhantes ou derivadas de ABO_3 .

Cabe mencionar que a descoberta da estrutura perovskita abriu caminho para notáveis avanços na ciência moderna [17], Pode-se citar o prêmio Nobel de Física em 1987, pela descoberta da supercondutividade em alta temperatura no composto $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$, feita por Georg Bednorz e Alex Muller [19,20], e, posteriormente, a descoberta da Magnetorresistência Gigante (GMR), fez com que os autores Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara & Y. Tokura intensificasse o estudo em compostos de LaMnO_3 [21].

2.1.1 A estrutura do tipo Perovskita

Como apresentado, a perovskita é uma das estruturas mais versáteis no sentido de exibir várias propriedades químicas e físicas interessantes. Ela pode ter estruturas eletrônicas que variam de isolante a metálico e apresentar supercondutividade. Ela tem ordenamentos magnéticos variando de AFM a FM e pode mostrar frustração magnética sem ordenamento [22,23]. Em um óxido com estrutura perovskita simples, com fórmula geral ABO_3 , ela pode ser compreendida como uma estrutura cristalina de corpo centrado, na maioria das vezes. Dentro da célula 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 coordena em um octaedro em torno de B , como mostra a Fig. 2.1.

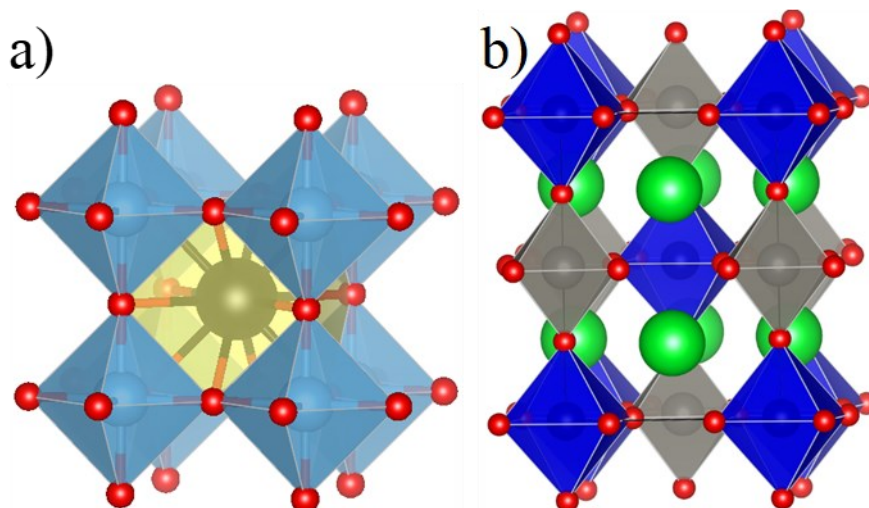


Figura 2.1: Estrutura da perovskita: (a) perovskita simples com o arranjo octaédrico BO_6 em azul; (b) perovskita dupla mostrando o arranjo BO_6 azul e $B'O_6$ em cinza. Imagem feita com o software Vesta [24].

2.1.2 A estrutura do tipo perovskita dupla

A perovskita dupla (PD) é, basicamente, uma estrutura duplicada da perovskita simples, com um novo cátion situado no centro de “outra célula unitária” (Fig. 2.1b). A PD tem a forma $A_2BB'O_6$, em que B e B' são geralmente cátions de metais de transição ($3d$, $4d$ e $5d$), que estão coordenados de forma octaédrica por ânions, e A , geralmente, é um elemento actinídeo ou lantanídeo. O ordenamento dos cátions B e B' , situados nos centros dos octaedros de oxigênio, costuma determinar diversas propriedades físicas das PD. Tais íons podem se alternar nas três dimensões ao longo do cristal formando uma estrutura do tipo *rock-salt* [22], ou podem formar em camadas bidimensionais na molécula, alternando em cátion B ou B' . Em casos raros, podem apresentar uma ordem colunar, como mostra a Figura 2.2(c). Além disso, a presença de diferentes cátions de metal de transição permite interessantes combinações de estados de oxidação, que, geralmente, governam a condutividade elétrica e a ordem magnética desses materiais [22].

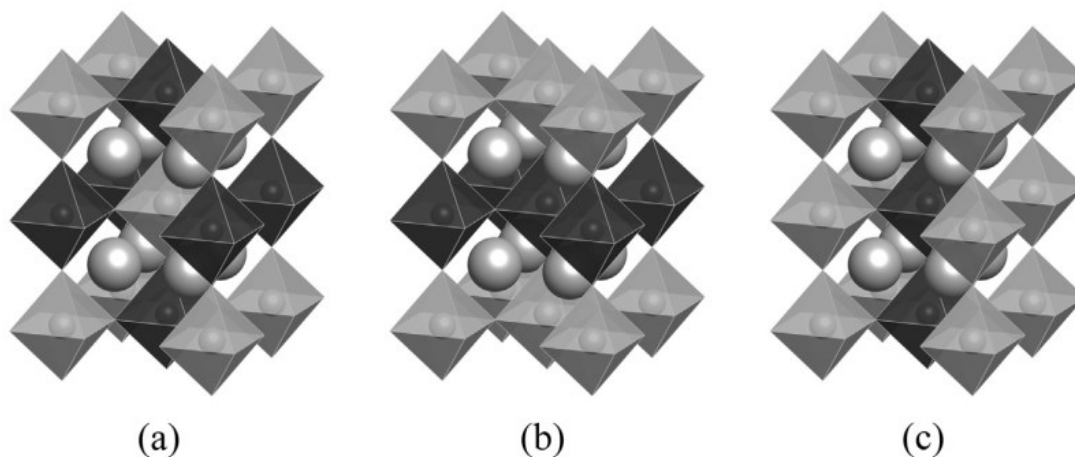


Figura 2.2: a) Ordenamento dos cátions B e B' em uma estrutura de perovskita dupla, em (a) está o ordenamento *rock-salt*, (b) em camadas, e (c) de modo colunar. Imagem retirada da referência [22].

Costumeiramente, compostos com estrutura PD apresentam defeitos intrínsecos, como, por exemplo, a formação de anti-sítios (AS), no qual ocorre a troca pontual de posição dos cátions B e B' ao longo da rede. É comum ocorrer também o defeito denominado fronteira de antifase (APB), que separa dois domínios ordenados com ocupações opostas nos sítios B e B' . Esses defeitos estão interconectados devido à desordem e são distinguíveis por um regime pontual e de linha, conforme exemplificado na Figura 2.3.

Nesse sentido, o artigo de revisão de Sami Vasala e Maarit Karpinen [22] mostra que em certos compostos, há uma preferência na formação dos defeitos, em que a correlação é devido aos elementos presentes [22], como é o caso do APB em $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ que são mais aparentes do que os defeitos AS. Isso significa que diversos fatores, como o ponto de fusão e as condições de síntese desempenham um papel nessa preferência, como foi destacado no artigo de Dass *et al.*, em que o tratamento térmico de *annealing* por um longo período em $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ reduziu a quantidade de defeitos de AS sem afetar os defeitos de APB [22,25,26].

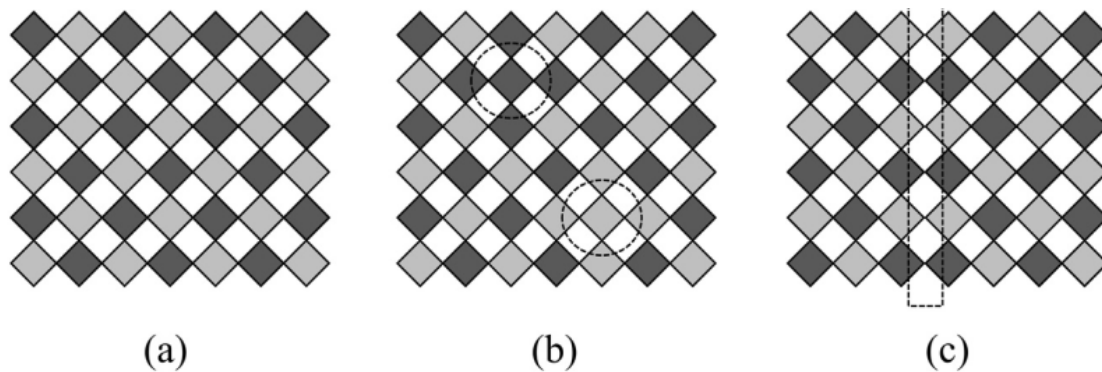


Figura 2.3: Esquemas de ordenamento em que a) é alternado entre cátions B e B' , b) com defeitos de AS, e c) defeitos de APB. Imagem retirada da referência [22]

2.1.3 O composto de perovskita dupla de $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoMnO}_6$

Na literatura, existem mais de 200 casos diferentes de combinações atômicas [7] de perovskita dupla com o Lantânio (La) no sítio A e metais de transição que ocupam os sítios B e B' . Isso leva em consideração várias condições, como pressão ambiente (representada pela cor verde na Figura 2.4), alta pressão (representada pela cor roxa), bem como em situações em que a estrutura não se formou (indicada em vermelho). Em todos esses casos, a atenção concentra-se no composto de $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$, devido às suas ricas propriedades físicas e potenciais aplicações, como na spintrônica, e como um candidato promissor para a próxima geração de dispositivos de memória [27].

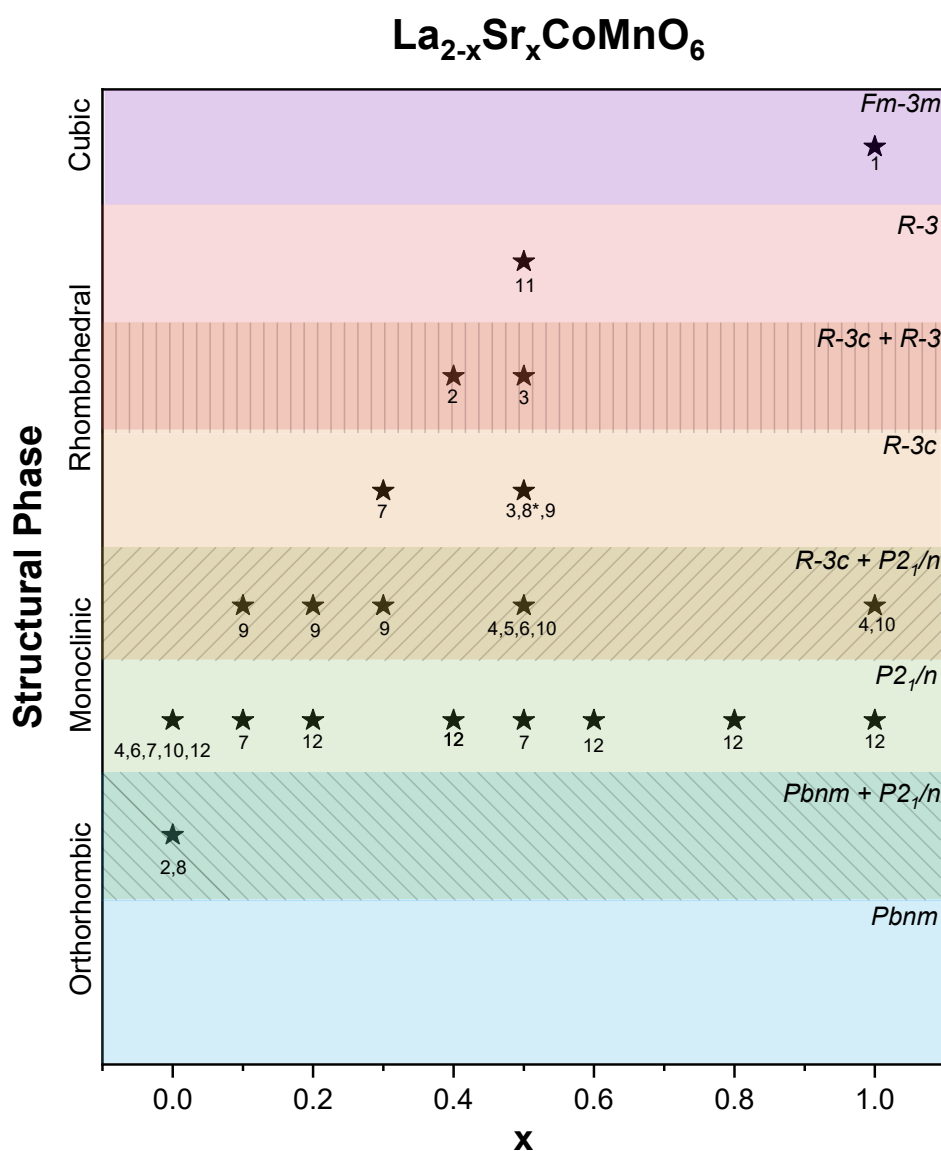
Uma possível razão para o interesse científico reside na investigação de sistemas de manganitas com estrutura de perovskita, como é o caso de LaMnO_3 . Esse interesse surgiu da observação do comportamento antiferromagnético, da presença de íons de manganês em estados de valência mista quando tal compostos é dopado com alcalinos terrosos no sítio A , e do mecanismo de dupla troca [27] - todos os quais serão discutidos mais adiante neste texto. Além disso, um dos pioneiros a explorar a influência da síntese da perovskita $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ em suas propriedades físicas foram Dass *et al.* [26], que identificaram não apenas a presença de duas fases ferromagnéticas distintas, mas também uma fase antiferromagnética, cuja explicação se baseou na formação de fronteiras de antifase.

La	22	23	24	25	26	27	28	32	40	41	42	44	45	50	51	72	73	74	75	76	77	78	82
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Ge	Zr	Nb	Mo	Ru	Rh	Sn	Sb	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Pb
3	Li																						
11	Na																						
12	Mg																						
20	Ca																						
21	Sc																						
24	Cr																						
25	Mn																						
26	Fe																						
27	Co																						
28	Ni																						
29	Cu																						
30	Zn																						
31	Ga																						

Figura 2.4: Composições apresentadas na literatura para uma perovskita de $\text{La}_2\text{BB}'\text{O}_6$, em que as cores verde, roxa e vermelho representam condições de síntese de pressão ambiente, alta pressão e composições não feitas. Imagem retirada da referência [22]

Quando o $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ é submetido à dopagem com átomos de cálcio e estrôncio nos sítios de lantânio, ou seja, átomos com raios atômicos e valências diferentes, espera-se que isso cause distorções na estrutura cristalina e desordem eletrônica. Observa-se que tais dopagens favorecem a desordem nos íons de Co e Mn, levando a variações nas valências, incluindo a presença de Co^{3+} e Co^{2+} [28]. A dinâmica na família deste composto torna-se interessante após a observação do primeiro efeito de *exchange bias* espontâneo (SEB) gigante, documentado por J. Krishna Murthy *et al.* [11]. Nesse contexto, o composto $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ (LSCMO) revelou-se particularidade intrigante, apresentando comportamentos de *spin glass* reentrante, ferromagnetismo e antiferromagnetismo. Acredita-se que esta multiplicidade de fases magnéticas é fundamental para a ocorrência do fenômeno SEB. Desde então, diversos métodos de síntese foram explorados na formação do composto LSCMO que, em grande maioria, são realizados pelas rotas químicas de sol-gel [11,28–34] e de estado sólido [14,15,35,36].

É importante mencionar que todos esses compostos de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoMnO}_6$ sob diferentes condições de porcentagem de dopantes de Sr (0% a 50%) apresentam estruturas cristalográficas que variam entre estruturas cristalinas cúbica, ortorrômbica, monoclinica e romboédrica, como ilustra o gráfico na Figura 2.5. Para valores de substituição de estrôncio $\text{Sr} = 0.5$, caso de particular interesse nesta tese, observa-se que, geralmente, a cristalização ocorre numa estrutura romboédrica ou mista de monoclinica e romboédrica.



1 - J. Androulakis, 2 - I. O. Troyanchuka, 3 - J. Krishna Murthy, 4 - P R Mandal, 5 - H. G. Zhang
 6 - Anasua Khan, P. R. Mandal, 7 - Mushtaq Ahmad Magray, 8 - L. T. Coutrim, 9 - Lei Xing
 10 - P. R. Mandal ; Anasua Khan, 11 - Hongguang Zhang, 12 - Shu-Fang Li

Figura 2.5: Gráfico de estruturas cristalográficas de La_{2-x}Sr_xCoMnO₆ observadas na literatura, as quais estão segmentadas por estrutura cúbica, ortorrômbica, monoclinica e romboédrica.

Imagem construída com as referências [11,14,28–36] .

2.2 Compostos de coordenação octaédricos com subnível *d*

As teorias do campo cristalino (TCC) e dos orbitais moleculares auxiliam na compreensão da dinâmica magnética das perovskitas, que consiste na interação entre os elétrons dos orbitais *d* dos metais de transição com os elétrons do ligante de subnível *p* (oxigênio). Os metais de transição (MT) *B* e *B'*, promovem dinâmicas de repulsão

eletrônica na estrutura de PD, influenciando diretamente no comportamento magnético e estrutural dos materiais. Em adição a isso, estes elementos de configuração eletrônica de subnível do tipo d resultam no desdobramento dos níveis de energia, que são responsáveis pela caracterização do momento magnético.

Nesse tipo de sistema, as simetrias dos orbitais com relação ao eixo das coordenadas espaciais permitem que os elétrons dos orbitais ligantes se sobreponham de diferentes maneiras. A TCC, que postula que a interação entre o íon metálico e o ligante, é de natureza eletrostática e leva em consideração a simetria e a repulsão de Coulomb. Como resultado, a configuração eletrônica pode variar de completamente vazia a parcialmente preenchida ou completamente preenchida, dependendo da situação.

Já especificamente nos arranjos octaédricos BO_6 , os íons MT sofrem a ação do campo cristalino que promove o desdobramento dos níveis de energia. Desta forma, os lóbulos indiretamente conectados com os ligantes formam o menor nível de energia (t_{2g}), enquanto os lóbulos diretamente conectados formam o nível mais alto de energia chamado de e_g .

Os metais de transição se limitam a configurações eletrônicas de d^1 a d^{10} , mas 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. Os demais preenchimentos (d^4, d^5, d^6, d^7), são explicados pela ação do campo cristalino forte ou fraco. Ou seja, devido ao emparelhamento de *spins*, o desdobramento de energia promoverá a configuração de *high spin* (campo fraco) e configuração de *low spin* (campo forte). Para ilustrar através de um MT, a Fig. 2.6 apresenta o elemento cromo numa configuração eletrônica $3d^4$, responsável pela formação do cátion Cr^{2+} [37].

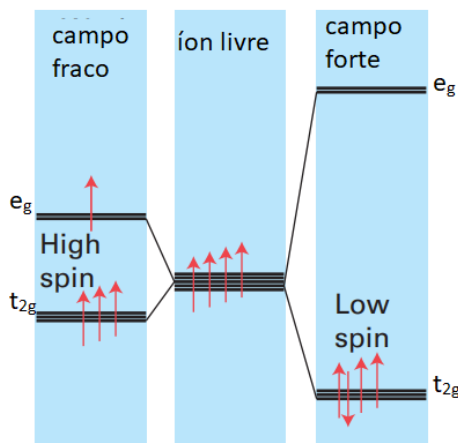


Figura 2.6: Configurações de campo fraco a esquerda e forte a direita para uma configuração $3d^4$, representado por Cr^{2+} . Imagem retirada de [37].

2.3 Propriedades magnéticas na matéria

As propriedades magnéticas da matéria estão intimamente ligadas ao movimento dos elétrons, incluindo seu movimento orbital ao redor do núcleo atômico, além do *spin* intrínseco. Essas dinâmicas geram fenômenos magnéticos, como o momento angular orbital, representado por L , e a propriedade conhecida como *spin*, que contribui para o momento angular de *spin*, denotado por S . A combinação das propriedades dos elétrons resulta no momento angular total J do átomo, que está relacionado ao momento magnético atômico.

É importante observar que a contribuição para a propriedade magnética leva em consideração as camadas eletrônicas. Quando essas camadas estão completamente preenchidas, elas não afetam o momento angular total do átomo. Isso ocorre porque os momentos angulares dos elétrons nessas camadas se cancelam mutuamente. Portanto, o magnetismo de um átomo ou íon está intrinsecamente ligado às camadas eletrônicas que estão parcialmente preenchidas [38]. Quando um material é exposto a um campo magnético, podem surgir características magnéticas distintas. Essa resposta decorre de um ordenamento coletivo dos momentos magnéticos na rede atômica do material. A natureza do material e o campo magnético aplicado determinam se essa resposta é coletiva ou individual. Em casos específicos é definido pela aproximação do campo médio o comportamento magnético do material que é a magnetização. Em termos mais técnicos, o campo magnético H induz uma magnetização M no material, a qual, por sua vez, afeta

a densidade de fluxo magnético \vec{B} no interior do material [38]. A relação entre os termos está expressa na equação a seguir, onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo:

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

Se tivermos um meio magnético linear, homogêneo e isotrópico, então a magnetização do material torna-se linearmente dependente. Ou seja, seu coeficiente de linearidade χ_m é chamado de susceptibilidade magnética do meio.

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

Em condições experimentais específicas, como um campo bem pequeno, torna-se:

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

A susceptibilidade magnética mede a resposta de um material a um campo magnético que, como é mostrado acima, está correlacionado com a magnetização. Como este é um fenômeno que ocorre quando os momentos magnéticos dos átomos se alinham coletivamente em uma direção específica, ele pode ser influenciado por vários fatores, incluindo a temperatura. No caso, a indução térmica, ou seja, a variação da temperatura, afeta a magnetização do material à medida que este é aquecido ou resfriado, fazendo com que a agitação térmica dos átomos aumente ou diminua. Isso, por sua vez, pode levar a mudanças na orientação dos momentos magnéticos no material, o que é fundamental para a classificação dos materiais magnéticos, tais como paramagnéticos (PM), antiferromagnéticos (AFM) e ferromagnéticos (FM).

2.3.1 Paramagnetismo

Na ausência de um campo magnético externo, os momentos magnéticos de um sistema paramagnético se orientam em direções aleatórias e, conseqüentemente, a magnetização macroscópica resultante é nula. Na presença do campo, a magnitude da susceptibilidade é pequena e positiva, pois somente alguns momentos magnéticos tendem

a se alinhar a uma direção. Neste regime, a energia térmica desempenha um papel importante nos *spins* e, em seguida, faz com que os momentos estejam sob agitação. A Lei de Curie descreve isso [39], expressa pela equação 2.4, onde χ é a susceptibilidade magnética, C é a constante de Curie e T é a temperatura.

$$\chi = \frac{C}{T}. \quad (2.4)$$

Assim, essa relação sugere que, independentemente das flutuações térmicas, em altas temperaturas a susceptibilidade magnética de um material paramagnético segue a Lei de Curie, onde a susceptibilidade é inversamente proporcional à temperatura. Neste regime de altas temperaturas, a aplicação de um campo magnético externo tende a alinhar os dipolos magnéticos, mas sem causar aumento substancial na magnetização total, devido ao predomínio da flutuação térmica. A susceptibilidade magnética, definida como a derivada da magnetização em relação ao campo magnético em um regime onde o campo é muito pequeno (quase nulo), é então diretamente proporcional aos momentos magnéticos individuais dos íons, conforme expresso pela constante de Curie na equação:

$$C = \frac{N_A \mu_{eff}^2}{3k_B}, \quad (2.5)$$

Em que k_B é a constante de Boltzmann, N_A é o número de átomos, e μ_{eff} é o momento efetivo.

A Lei de Curie-Weiss amplia a Lei de Curie ao incorporar o parâmetro Θ , conhecido como temperatura de Weiss, refletindo a força das interações entre os momentos magnéticos. Essa lei modela a susceptibilidade magnética de um material paramagnético acima da temperatura de Curie, e é caracterizada por um aumento na susceptibilidade à medida que a temperatura se aproxima de Θ do lado mais alto. Esse aumento na susceptibilidade é atribuído à tendência dos momentos paramagnéticos de se alinharem devido às interações entre eles. Notavelmente, a relação prevista pela Lei de Curie-Weiss para a susceptibilidade é independente do campo magnético aplicado, uma característica particularmente verdadeira para campos magnéticos pequenos. Matematicamente, a relação é expressa pela fórmula:

$$\chi = \frac{N_A \cdot \mu_{eff}^2}{3k_B(T - \theta)}. \quad (2.6)$$

Dessa maneira, o inverso da susceptibilidade magnética pode trazer informações do momento magnético efetivo experimental, como é descrito na equação abaixo [40]:

$$\mu_{eff}^{exp} = \sqrt{3k_B\chi(T - \theta)/\mu_B^2 N} = \sqrt{3k_B C/\mu_B^2 N} \sim \sqrt{8C}, \quad (2.7)$$

Em que μ_B é o magnéton de Bohr.

2.3.2 Ferromagnetismo

No caso do ferromagnetismo (FM), observa-se a magnetização espontânea, que é a magnetização na ausência de campo externo. Esta fase está sob a influência de todos os momentos magnéticos que, em conjunto, formam um campo magnético efetivo, chamado de campo de Weiss [39,41].

$$H_m = \lambda_m M, \quad (2.8)$$

Onde λ_m é a constante de campo molecular (Weiss) e, se somado ao campo externo, tem-se:

$$H_T = H_{Ext} + \lambda_m M, \quad (2.9)$$

Unindo as equações 2.9 e 2.4, tem-se:

$$\chi(1 + \lambda\chi) = \frac{C}{T}, \quad (2.10)$$

Rearranjando a Eq. 2.10 a equação de Curie, chega-se a:

$$\chi = \frac{C}{T - \lambda C}. \quad (2.11)$$

A introdução da temperatura de Weiss, simbolizada por Θ_{CW} ou λC , na Lei de Curie-Weiss modifica o modelo original de Curie ao introduzir uma temperatura crítica que demarca a transição de fase magnética. A temperatura de Weiss atua como um ponto de referência que delimita o comportamento magnético do material. Acima de Θ_{CW} , a energia térmica supera as interações magnéticas, e o material exibe um comportamento paramagnético, onde os momentos magnéticos estão desorientados devido à agitação térmica. Abaixo de Θ_{CW} , as interações magnéticas dominam, alinhando os momentos magnéticos e levando a um estado ferromagnético, onde existe uma magnetização espontânea. O sinal de Θ_{CW} indica o tipo de interação magnética predominante no material: um valor positivo de Θ_{CW} caracteriza um ferromagneto, onde as interações entre os momentos magnéticos são alinhadas paralelamente, resultando em uma forte magnetização espontânea. Por outro lado, um valor negativo de Θ_{CW} é indicativo de um antiferromagneto, onde as interações levam ao alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos adjacentes, resultando em nenhuma magnetização líquida macroscópica. Essas diferenças fundamentais na ordem magnética são ilustradas na Figura 2.7, destacando a influência determinante de Θ_{CW} na determinação das propriedades magnéticas do material em função da temperatura.

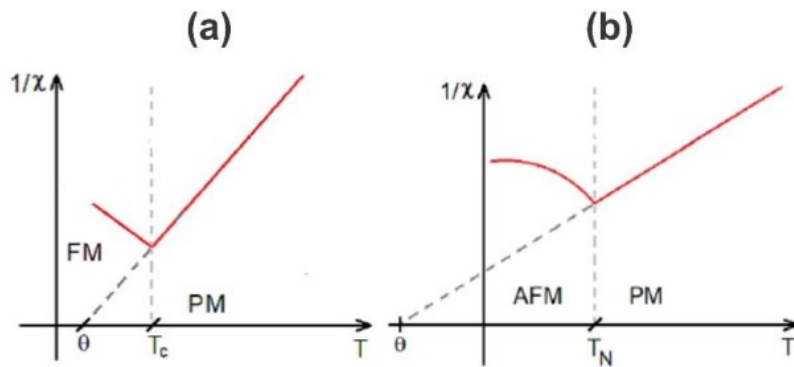


Figura 2.7: Gráfico representativo do inverso da susceptibilidade para um material (a) ferromagnético e (b) antiferromagnético. Imagem retirada de [42]

2.3.3 Antiferromagnetismo

No antiferromagnetismo, a susceptibilidade magnética também depende da temperatura, marcando 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) e desempenha o mesmo papel de transição da temperatura de Curie (T_C). Conforme é visto na Figura 2.7, o gráfico do inverso da susceptibilidade em relação a temperatura apresenta uma reta acima de T_N , que quando é feita uma extrapolação até a uma temperatura nula, implica que a constante de curie-weiss tem temperatura negativa. Neste caso, está sendo representado o comportamento antiferromagnético, seguindo a lei de Curie-Weiss, com um valor negativo de θ_{CW} , o qual está diretamente relacionado ao coeficiente de campo molecular.

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} = \frac{C}{T - (-\theta)} \quad (2.12)$$

O ordenamento de *spin* abaixo da T_N há uma tendência para o alinhamento antiparalelo sem um campo aplicado atuante. Em temperaturas cada vez menores, o antiparalelismo se torna cada vez mais forte, até formar um arranjo antiparalelo perfeito em todas as sub-redes vizinhas [42].

2.3.4 Interações magnéticas em perovskita

As interações de troca magnética ocorrem devido à dinâmica entre elétrons de átomos vizinhos, portanto os mecanismos eletrostáticos levam em consideração a interação mútua dos momentos magnéticos. Em vista disso, em um sistema de múltiplas interações entre os primeiros vizinhos, o sistema pode ser descrito pelo hamiltoniano de Heisenberg [39,41], na equação abaixo:

$$\kappa = -\sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (2.13)$$

Em que J_{ij} é a constante de troca que determina a natureza da interação e S_i e S_j são os *spin* dos elétrons. Então, se a natureza do acoplamento de troca é ferromagnética, por conta de $J > 0$, resulta num estado com *spins* vizinhos no mesmo sentido. Quando a constante de troca é $J < 0$, caracteriza-se o acoplamento antiferromagnético.

A estrutura perovskita, é composta por cátions que interagem com outros cátions da vizinhança e, nesse sistema, é preciso entender como se dão essas interações de troca, uma vez que esta depende da a minimização da energia de troca quando estão paralelos ou antiparalelos. A sobreposição dos orbitais dos cátions entre as redes cristalinas vizinhas influencia na energia de troca devido a ao princípio de exclusão de Pauli. No caso da interação de curto alcance (troca direta), torna-se fortemente dependente do compartilhamento dos orbitais entre dois cátions caracterizando a interações RKKY. Entretanto, as grandes distâncias entre os octaedros da estrutura perovskita fazem com que as interações neste sistema aconteçam de forma indireta, sendo mediadas por um íon não magnético.

Vale mencionar que, no sistema de $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$, os cátions de MT são caracterizados por orbitais de subnível d semipreenchidos, e nestes as limitações do tamanho dos orbitais corroboram para não sobreposição direta. Sendo assim, duas formas de interações indiretas são vistas como as mais relevantes para as propriedades físicas das perovskitas: a interação de dupla troca (*double-exchange*) e a interação de supertroca (*super-exchange*), as quais serão detalhadas a seguir.

2.3.5 Interação de dupla-troca

Quando se trata de perovskitas duplas, muitas vezes o desordenamento eletrônico dos cátions resulta em uma configuração na qual átomos vizinhos apresentam valências mistas. A interação de dupla troca é caracterizada pelo compartilhamento de um elétron de um dos cátions de metal de transição para o outro, por meio dos orbitais p do oxigênio. Conforme ilustra a Figura 2.8 a), esse mecanismo se manifesta pelo salto do elétron do nível e_g para o orbital $2p$ do oxigênio, simultaneamente saltando para um nível e_g vago do cátion vizinho.

Como exemplo desse mecanismo, a oscilação do elétron em manganitas torna-se comum por conta do estado de valência mista que permite que um elétron e_g do íon Mn^{3+} passe pelo oxigênio para nível e_g do vizinho Mn^{4+} . Torna-se energeticamente favorável preservar o sinal de *spin* do cátion “doador” que, dessa maneira, contribui para um alinhamento ferromagnético [41].

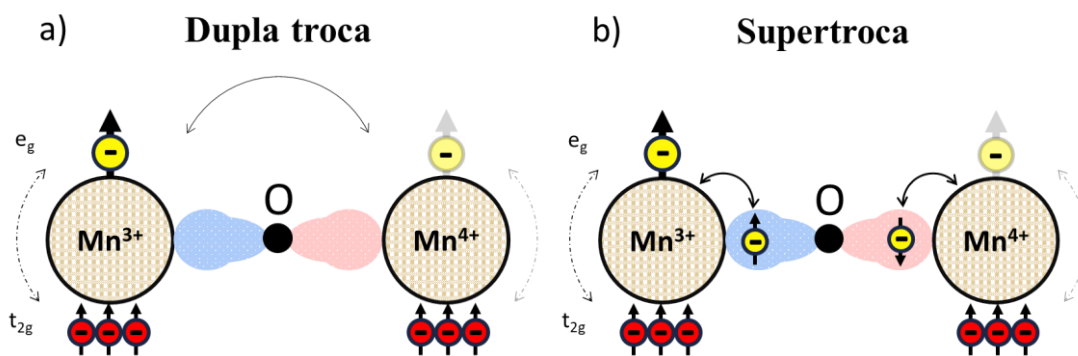


Figura 2.8: Mecanismo de dupla troca de orbitais d de valências Mn^{3+} e Mn^{4+} . Figura adaptada de [29].

2.3.6 Interação de supertroca

Como mencionado anteriormente, devido à presença do ânion que atua como intermediário entre os cátions, a interação de troca ocorre através da sobreposição dos orbitais d com os orbitais p . Denomina-se interação de supertroca quando elétrons dos orbitais $3d$ “saltam” para um estado não ocupado do íon magnético vizinho. Para determinar se a interação é ferromagnética ou antiferromagnética, é necessário considerar diversos fatores, incluindo o tipo de orbital d^n envolvido, o número de elétrons e o ângulo formado entre esses orbitais. A interpretação de uma interação ferromagnética ou antiferromagnética segue um formalismo qualitativo proposto por Goodenough, Kariyami e Anderson (GKA) [43], o qual aborda critérios que estabelecem a natureza e o sinal das forças de troca. Os ângulos entre as ligações e o preenchimento de elétrons também são critérios destacados por GKA e são explicados pelos efeitos de correlação e delocalização.

A ligação entre o oxigênio e os íons magnéticos influencia a transferência de elétrons e *spins* entre eles. A sobreposição desses orbitais permite que elétrons mudem suas posições construindo um mecanismo efetivo para transferência dos *spins*. Dessa maneira, a contribuição predominante para a interação de super troca vem da ligação parcialmente covalente formada, e o efeito de delocalização contribui para ligações parciais de cada lado do ânion. Este efeito faz com que o elétron se desloque de um cátion ao outro, contribuindo significativamente, de forma que a extensão de delocalização afete a magnitude e o alcance. Assim, os octaedros formados são restringidos a angulações de 90° a 180° [43], como mostra a Fig. 2.9. Por fim, como o composto de PD tem a forma

$A_2BB'O_6$, onde B e B' , neste trabalho, têm como elementos MT de manganês e cobalto, a Tabela 1 resalta os acoplamentos formados e a sua força de interação relativa.

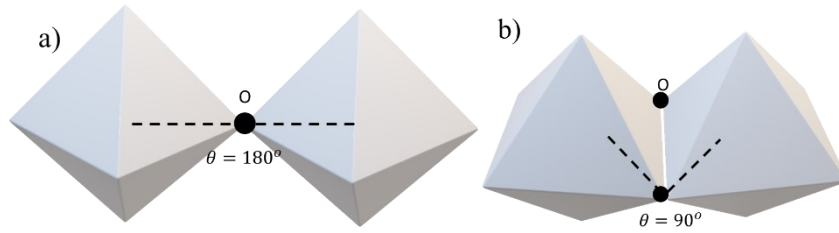


Figura 2.9: Ilustração de acoplamento entre os octaedros a) sob o ângulo de 180° e b) sob o ângulo 90° .

Tabela 2.1: Tipo de interação magnética entre cátions octaédricos [43].

Configuração de <i>spin</i>	cátion	$d^4 t_{2g}^3 e_g^1$ $d^3 t_{2g}^3$	
		Mn^{3+}	Mn^{4+}
$d^7 t_{2g}^5 e_g^2$	Co^{2+}	FM	FM
$d^6 t_{2g}^6$	Co^{3+}	FM	AFM

2.3.8 Vidro de *Spin* (*spin glass*)

O vidro de *spin* (*spin glass* – SG) é um estado magnético caracterizado pela randomização de *spins* ‘congelados’. Na maioria das vezes, o fenômeno é observado em baixas temperaturas. Devido à baixa energia térmica presente neste estado, o termo ‘congelado’ descreve o *spin* estático que, por não estar alinhado com a direção do momento magnético da vizinhança, produz uma magnetização macroscópica nula na ausência de campo externo. Diferente 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_g) 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_g , sua magnetização não se comporta de forma coerente no tempo.

A princípio, a melhor explicação para a formação desses estados vítreos se baseia em um fator de aleatoriedade. Observa-se que algumas características são essenciais, tais

como uma estrutura propícia para a randomização dos *spins* nos sítios da rede e interações de diferentes fases magnéticas, como ferromagnética e antiferromagnética. Com isso, compreende-se que existem três ingredientes fundamentais para a formação do *spin glass*.

Uma consequência dessa série de eventos, que podem ser cadenciados ou não, é que no estado congelado os *spins* tendem a atuar em um estado cooperativo entre os *spins* ordenados e desordenados da vizinhança. Sendo assim, numa observação temporal, adaptam-se à rede em posição que gere um menor custo energético. Ao entrar neste quesito singular de adaptação da configuração de *spin* com a vizinhança, os rearranjos se dão através de um processo lento de redução do custo energético das paredes de domínio [44].

Como visto, a frustração magnética costuma ser um ingrediente importante para a observação do fenômeno SG, e aqui será utilizado um exemplo clássico de um sistema de quatro *spins* em quatro sítios [45]. Hipoteticamente, para um conjunto de interações positivas em número par, conforme descrito na Figura 2.10(a), observa-se uma disposição dos *spins* que satisfaça todas as interações estabelecidas, resultando em uma rede sem frustração. Portanto, caso a interação de troca \mathbf{J} favoreça o ferromagnetismo nas duas primeiras ligações e haja também um favorecimento de estado antiferromagnético na quarta interação, resultaria em um modelo planar (arranjo de Ising), no qual não é permitido que todas as ligações do sistema sejam satisfeitas com o mínimo de energia. Nessa situação, os três primeiros spins permanecem fixos devido à sua forte anisotropia, levando assim à formação de uma frustração magnética e, conseqüentemente, à criação de um novo sistema denominado sistema frustrado.

Existem diversos estados de mesma energia que contribuem de maneira igual para existir, que com a condição de forte acoplamento \mathbf{J} com *spins* fixos promova a competição de fases magnéticas implicando a formação desses sistemas em todo o material em baixa temperatura.

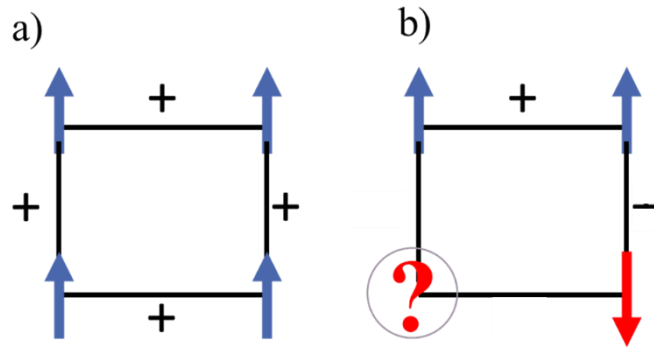


Figura 2.10: Em a) refere-se a interações de troca positivo, formando uma rede ferromagnética, e em b) está caso de um sítio frustrado devido a diferentes interações de troca da vizinhança.

A obra de Mydosh [46] é a principal referência experimental neste campo, sendo fundamental para a compreensão inicial dos *spin glass*. A partir dela podem ser identificados dois conceitos essenciais para descrever materiais classificados como *spin glass*. O primeiro conceito diz respeito à presença de *clusters* (aglomerados) com temperaturas de resfriamento T_g , que estão aleatoriamente distribuídos em regiões de *spin glass*. O segundo conceito está relacionado ao tempo de relaxação característico, o qual implica a existência de um tempo de relaxação específico para cada sistema, devido ao tempo necessário para o alinhamento dos *spins* frustrados.

Essas estruturas são aparentemente congeladas e suas orientações também estão “congeladas” temporalmente. O tamanho desses aglomerados tende a ser maior conforme a diminuição da contribuição térmica. Além desse comportamento, os *spins* frustrados tendem a ter o tempo de relaxação afetado ao permanecerem presos a um arranjo/aglomerado ou “isolados” espacialmente na rede. Isso significa que, quanto menor o tempo de relaxação, menos *spins* estão vinculados a um grupo vítreo, que o tornará mais rápido de alinhar-se.

A investigação experimental do *spin* vítreo pode ser abordada em uma determinada temperatura em que ocorre uma anomalia na curva magnética, representando a temperatura de transição para esse sistema. Além disso, essa observação se torna mais significativa quando é correlacionada com a análise da relaxação dos *spins*, à medida que a temperatura varia. Nesse sentido, a susceptibilidade magnética com campo alternado (AC) a diferentes frequências de campo aplicado se configura como a melhor ferramenta para o estudo. Quando o *spin* vítreo é submetido a esse campo oscilante, sua resposta magnética não acompanha instantaneamente a mudança no campo, devido às interações

desordenadas entre os *spins*. Isso resulta em uma resposta defasada, em que a magnetização do material não está em fase com o campo aplicado AC, apresentando um máximo por frequência na curva da susceptibilidade AC desde que a diferença entre esses valores seja suficientemente pequena [44,46].

As análises desse método experimental podem ser conduzidas por meio de diversos modelos empíricos e teóricos, conforme documentado na literatura [44,46,47]. A obtenção dos dados da temperatura do pico de susceptibilidade em função da frequência é um dos aspectos-chave desse processo. Dessa maneira, a análise realizada neste estudo segue uma abordagem estatística, cujo objetivo é compreender a interpretação proporcionada por cada modelo.

Dentre esses modelos, destacam-se o parâmetro de Mydosh, a lei de potência por meio da curva do escalonamento dinâmico e o modelo de Vogel-Fulcher [44,46–48]. O primeiro baseia-se em observações empíricas de sistemas vítreos e busca compreender a natureza da dinâmica observada experimentalmente [46]. O segundo modelo fundamenta-se em funções de correlação, que revelam parâmetros de potência e a taxa de relaxação temporal do *spin*, tornando mais precisa a descrição da natureza observada [46]]. Por fim, o último modelo é baseado na lei de Arrhenius modificada, que inclui o parâmetro da temperatura de divergência e a energia de ativação. Assim, oferece observações sobre como a relaxação ocorre à medida que se aproxima da temperatura de divergência, e o valor das barreiras de energia de ativação [48]. Cada um destes fornece detalhes do comportamento vítreo e serão apresentados com mais detalhes posteriormente neste trabalho.

Outra forma de observar o comportamento vítreo é pela dinâmica de magnetização em função do tempo, sob um protocolo de aplicação e retirada de campo. Nestas condições, é observado que a magnetização remanescente em *spin glass* decresce temporalmente em temperaturas próximas à transição e é interpretado pela forma e o tempo de decaimento [46]. Dessa maneira, dois modelos serão apresentados neste trabalho para a melhor representação do fenômeno observado.

2.3.7 Fase de Griffiths

Em sistemas magnéticos desordenados em que as interações não são uniformes podem ocorrer interações ferromagnéticas de curto alcance, em que, acima da sua temperatura de transição T_c , pode exibir um comportamento que desvia da lei de Curie-

Weiss, chamada de fase de Griffiths (GP). É um fenômeno originalmente proposto para descrição de ilhas ferromagnéticas de Ising aleatórias, o qual descreve bem o fenômeno não linear da região paramagnética próxima à temperatura de Curie. [49]].

Neste regime, a ordem é de curto alcance e não há uma ordem magnética global no sistema. Ela se dá na região intermediária entre o estado paramagnético e um estado magneticamente ordenado. Dessa maneira, a temperatura T_g marca o ponto do desvio da lei de CW, ou seja, a GP começa a manifestar à medida que o sistema é resfriado.

Como mostra a Figura 2.12, o inverso da susceptibilidade magnética, χ^{-1} deveria seguir linearmente com a temperatura até a transição de ordenamento magnético. Sendo assim, observa-se, experimentalmente, um notável desvio que decai mais rápido para valores mais baixos de χ^{-1} , o qual pode ser descrito pela Equação 2.14, modificada da lei de CW:

$$\chi^{-1} = A(T - T_{CR})^{1-\lambda}, \quad (2.14)$$

Em que o expoente λ é positivo e menor que um e T_{CR} representa a temperatura de ordenamento de longo alcance, que é substituível pela T_C . A comparação entre essa equação e a 2.11 se dá pela atribuição do expoente diferente de 1, servindo como um parâmetro de desvio de comportamento da lei de CW.

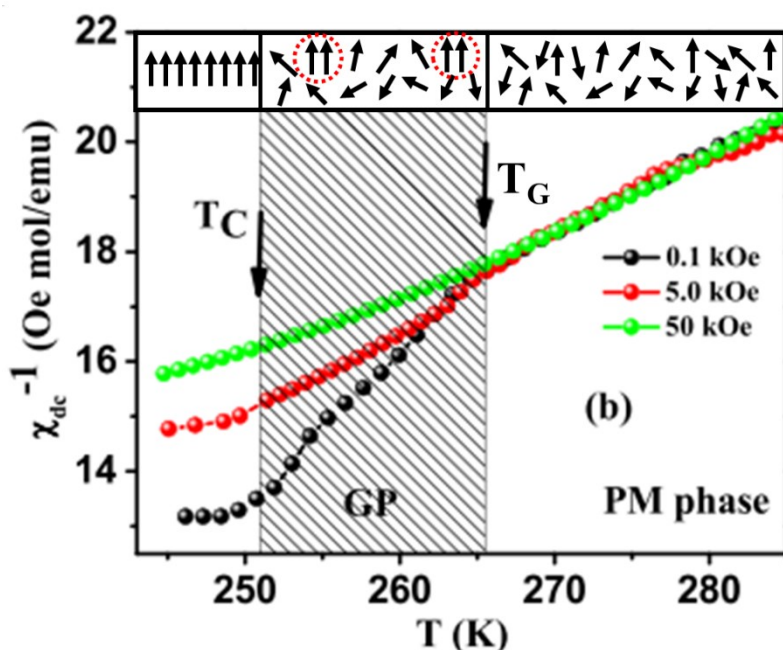


Figura 2.11: Exemplo das regiões de ordenamento em conjunto do gráfico do inverso da susceptibilidade em função da temperatura, em que $T_c < T < T_G$ apresenta comportamento diferente conforme aumenta o campo magnético aplicado. Imagem adaptada de [30].

Há algumas evidências da presença da fase de Griffiths em diversos materiais como, por exemplo, para o composto $(La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ [50], em perovskitas de manganita $(La_{1-x}Ca_xMnO_3)$ dopadas com buracos [51], e sistemas de vidro de *spin* [52]. Como mencionado nas referências [30,53], a inomogeneidade de fase e a desordem podem formar a singularidade de Griffiths devido à separação de fase magnética de um metal ferromagnético em relação ao isolante antiferromagnético.

2.4 Efeito de exchange bias

Uma forma de entender o comportamento magnético de um material é medir experimentalmente a curva de histerese magnética e é essencial levar em consideração a temperatura de transição magnética.

Conforme ilustrado na Figura 2.13, a curva de histerese tem início no protocolo a partir da curva em azul, atingindo um ponto de saturação devido à aplicação de um campo magnético, como mostrado em (1). Nesta fase, os *spins* dos elétrons do material começam a se alinhar na direção do campo magnético aplicado, resultando em uma magnetização crescente. Em seguida, esse campo é retirado que resulta na presença de uma magnetização remanescente [ponto (2)]. Nesse ponto, os *spins* mantêm uma orientação parcial na direção ao campo magnético, contribuindo para a magnetização residual do material.

À partir desse ponto é aplicado um campo magnético oposto ao inicial e a curva progride em direção ao ponto de saturação negativa (4), passando pelo ponto (3) em que a magnetização nula, denominado de campo coercivo [ponto (3) e (6)]. Durante essa transição, os momentos magnéticos do material mudam gradualmente sua orientação, alinhando-se com o novo campo magnético aplicado.

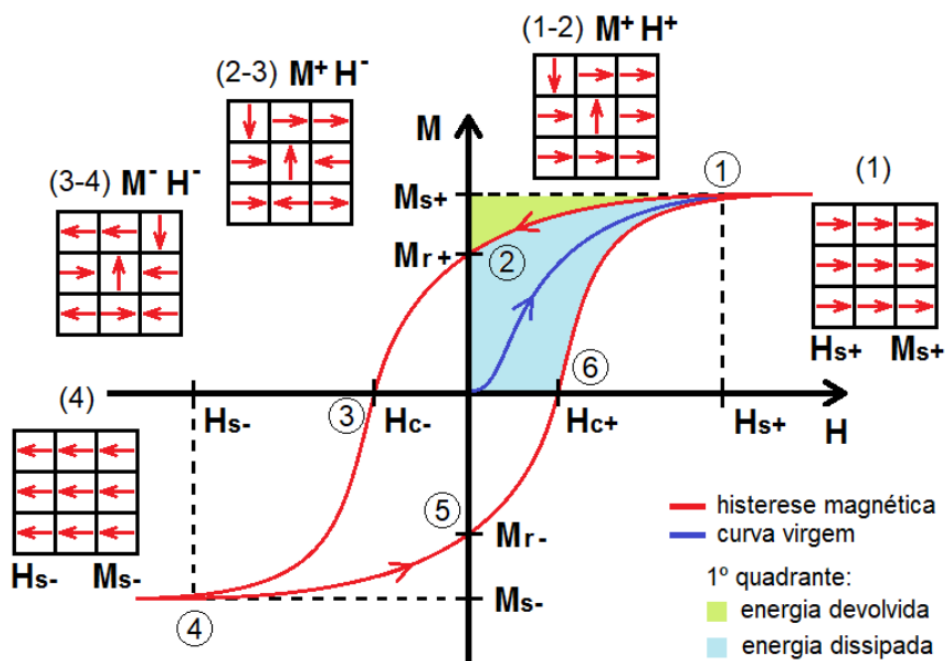


Figura 2.13: Gráfico de uma medida M vs. H num ferromagnético, também conhecido como curva de histerese. Imagem retirada de [54]

No decorrer desta dinâmica descrita, entre campo aplicado e a resposta de magnetização do material, torna-se possível observar anomalias e assimetrias à medida que o sistema magnético se torna complexo, como acontece no efeito de *exchange bias* convencional (CEB). Este é um fenômeno de anisotropia de troca, que foi descoberto em 1956, por Meiklejohn e Bean [55]. Trata-se de um fenômeno ressurgente de acoplamentos ferromagnéticos e antiferromagnéticos de *spins* na interface. Ele tem como resultado um deslocamento horizontal na curva de magnetização *versus* campo magnético aplicado. Um exemplo encontra-se representado na Figura 2.14, retirada do trabalho original de Meiklejohn e Bean. Por trás do trabalho, há o estudo de partículas de cobalto oxidadas que foram resfriadas sob a presença do campo magnético até sua temperatura crítica antiferromagnética.

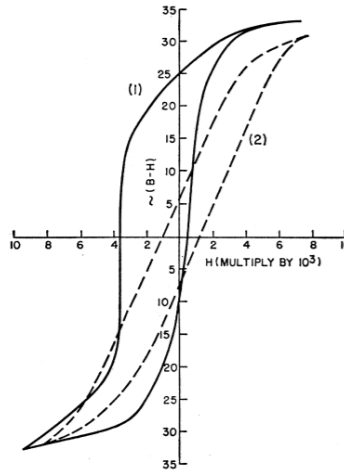


Figura 2.14: Gráfico do efeito de exchange bias descoberto por Meiklejohn e Bean [55].

Diante do estudo pioneiro e diversos outros mais recentes, ficou evidente que o efeito de EB é dependente da temperatura, em que o aparecimento é determinado pela temperatura de bloqueio (T_B). O efeito está intimamente ligado às interações da interface FM/AFM, ou FM/*Spin glass* [56]], devido às propriedades anisotrópicas. Um ponto importante a mencionar é que este efeito tem sido descrito em função de diversos parâmetros físicos, tal como o modelo de paredes de domínio, em que o controle da posição e das propriedades da parede de domínio possibilitam o controle em magnitude [57]]. Além disso, é conhecido que os defeitos em uma microestrutura promovem a nucleação de domínio magnéticos [57]].

Conforme discutido anteriormente, o campo coercitivo representa o ponto no qual a magnetização se anula. Já o campo coercivo é a largura da região onde M (magnetização) é igual a zero, composta pelos valores de campo coercitivo negativo (indicado pelo ponto (3)) e positivo (ponto (6)) da Figura 2.13. Por outro lado, o campo de exchange bias refere-se ao deslocamento observado na curva de histerese. Este deslocamento é calculado como a média aritmética dos valores de campo coercitivo, incorporando tanto o campo coercitivo positivo (H_c^+) quanto o negativo (H_c^-). Assim, os valores do campo coercitivo e do campo de exchange bias podem ser determinados através das seguintes equações:

$$H_{Coerc.} = \left| \frac{H_c^- - H_c^+}{2} \right|, \quad (2.15)$$

$$H_{EB} = \left| \frac{H_c^- + H_c^+}{2} \right|. \quad (2.16)$$

Depois da descoberta de Meiklejohn e Bean [55], foi visto que alguns materiais exibiam o efeito *exchange bias* espontâneo (SEB) em baixas temperaturas que, diferente do observado CEB, este aconteceria quando resfriados sem a presença de um campo magnético [30,58]. Isso significa que o forte ordenamento magnético e a forte anisotropia das interfaces independem de um campo magnético inicialmente aplicado, somente na temperatura abaixo da de bloqueio.

O fenômeno SEB torna ainda mais intrigante, pois os materiais que o exibem possuem características de vidro de *spin* concomitante com uma ou mais fases magnéticas convencionais. Em grande maioria, também se observa esse efeito em materiais com estrutura do tipo perovskita [11,14,28–36]. Como já mencionado, destaca-se o composto $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ (LSCMO), que exibe um dos maiores efeitos SEB conhecidos [14]. Recentemente, Coutrim *et al.* [13] interpretaram o fenômeno SEB, fundamentando-se na dinâmica da magnetização e tempo de espera. Neste trabalho, destaca-se a metodologia utilizada, em que tiveram como referência o composto de $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$, que não apresenta o efeito SEB, servindo como um modelo comparativo com outro sistema como $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoMnO}_6$, que apresentou SEB.

Visto que o H_{ap} é aplicado em passos num protocolo de medida de $M(H)$ logo os resultados deste modelo fenomenológico são dispostos da magnetização em função do tempo (IRM(t)). Com este resultado, é obtido o ajuste da curva de relaxação isotérmica remanente (IRM(t)) neste trabalho aponta uma forte correlação entre o relaxamento magnético dos momentos vítreos e os deslocamentos da curva de histerese resfriada a campo nulo; propondo que a “relaxação” dos *spins* com um comportamento SG dinâmico resulta diretamente no efeito de deslocamento da curva de histerese a campo nulo.

De forma complementar, Bufaiçal L. [59] propôs um modelo fenomenológico mais robusto com o objetivo de enfatizar o efeito SEB em sistemas de *reentrant spin glass*. A validação do modelo, que se fundamentou na amostra de LSCMO, possibilitou um cálculo preciso do H_{EB} espontâneo, incrementando com observações para curvas $M(H)$ medidas em diferentes tempos e campos magnéticos aplicados. Isso confirmou que

a dinâmica das fases SG nos sistemas RSG desempenha um papel crucial para o surgimento do efeito ZEB/SEB.

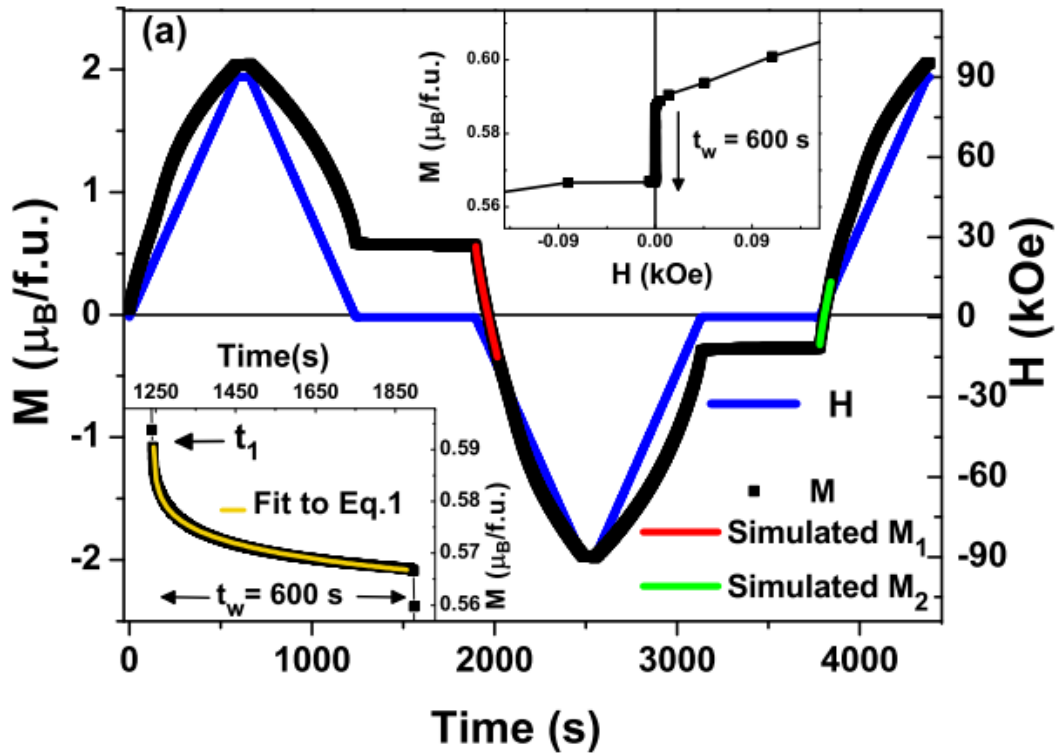


Figura 2.15: Curva IRM(t) da amostra de LSCMO, em que no *inset* evidência o decaimento da magnetização a campo nulo. Imagem retirada de [13].

2.4.1 Modelos do efeito de *exchange bias*

Desde que foi relatado o primeiro fenômeno do efeito EB convencional [55], observou-se tal efeito em uma ampla variedade de sistemas magnéticos com diferentes tipos de interfaces [60]. Isso inclui interfaces ferromagnéticas (FM), ferrimagnéticas (FI), antiferromagnéticas (AFM), de vidro de *spin* (SG), de desordem de *spin* (SD) e paramagnéticas (PM) [60], como ilustrado na Figura 2.16 abaixo.

Neste contexto, apresentaremos alguns modelos explorados na literatura, como o do Meiklejohn e Bean [43, 50], que desenvolveram o primeiro modelo de *Exchange Bias* (EB). O modelo inicial baseava-se na anisotropia unidirecional adicional e utilizava a descrição de Stoner-Wohlfarth para a inversão da magnetização. Inicialmente, eles consideraram uma única partícula esférica de monodomínio a 0 K, com anisotropia uniaxial. Definiram θ como o ângulo entre o eixo de magnetização preferencial e o campo aplicado. Em seguida, ao derivar a energia livre em relação a θ , calcularam a força coercitiva do ciclo de histerese, relacionando-a a parâmetros como a anisotropia uniaxial.

No entanto, esse modelo inicial não explicou completamente o CEB observado experimentalmente, devido a imprecisões nos valores de acoplamento entre as camadas ferromagnética e antiferromagnética, que resultou em deslocamentos do CEB duas ordens de magnitude maiores do que os observados experimentalmente.

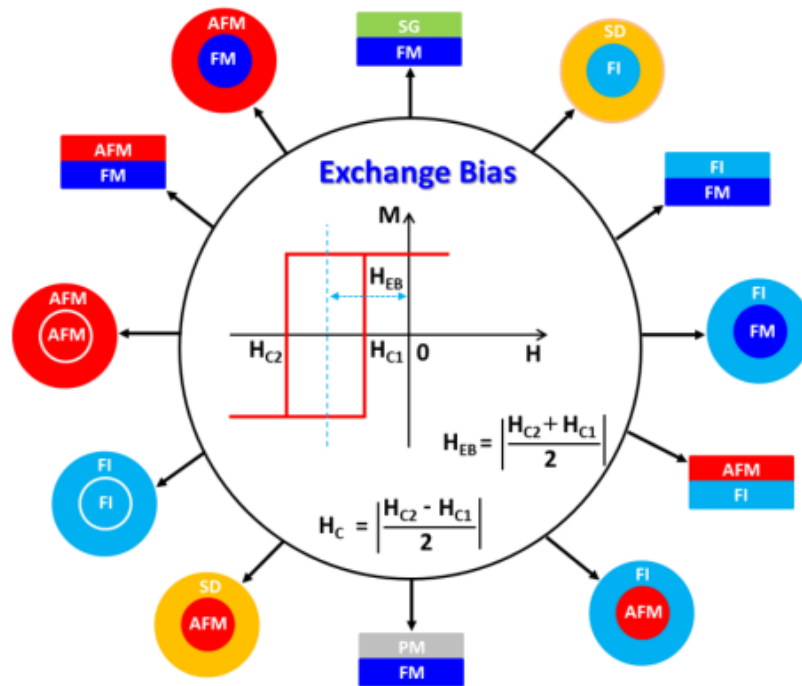


Figura 2.16: Imagem ilustrativa de diferentes tipos de interfaces que resultam no efeito de exchange bias convencional. Imagem retirada de [61].

Outro modelo conhecido é do autor A. P. Malozemoff, [62,63], que propôs um modelo que relaciona a anisotropia a defeitos na interface de materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos com a geração de um campo aleatório. Esse efeito randomizado do campo estaria influenciando o comportamento magnético dos materiais na interface e seria responsável por gerar anisotropias de troca para observação do CEB.

O modelo de Néel, ou de paredes de domínio [64], é fundamentado na interação entre as paredes de domínio da camada antiferromagnética e os *spins* FM adjacentes. Na interface com a camada FM, surgem paredes de domínio, que são áreas onde os *spins* da interface AFM não estão perfeitamente opostos. Estas paredes de domínio interagem com os *spins* da camada FM, resultando em uma anisotropia de troca que altera a orientação dos *spins* ferromagnéticos, que em um ciclo de histerese magnético aparece como um deslocamento CEB.

Até agora todos os modelos são referentes a interfaces superfícies e partículas. Diferentemente, Takano *et al.* [65,66] propuseram teoricamente uma abordagem focada em uma estrutura policristalina com antiferromagnetismo compensado. Ela consistia, basicamente, na camada AFM em sua estrutura cristalina, com a superfície interfacial rugosa com *spins* alternados. Dessa maneira, em cada degrau atômico, o *spin* gira 180°.

Em seu trabalho, com simulações de Monte Carlo, considerando diferentes tamanhos de grãos, foi indicado que apenas ~1% dos *spins* interfaciais, no caso AFM não compensados, afetam a troca. Portanto, esse pequeno percentual de *spins* AFM justificaria a baixa magnitude de CEB observada experimentalmente. Complementando esta ideia, o modelo de Stiles e McMichael em policristais focou na interação entre grãos AFM e FM [67,68]. Eles consideraram grãos AFM acoplados à grãos FM e associaram uma parede de domínio entre as fronteiras de grãos. Uma das condições do modelo é que cada grão AFM contribui para que o CEB permaneça estável durante a rotação da camada FM no ciclo de histerese. Se um grão AFM torna-se instável, ele passa por uma transição irreversível, influenciando a coercividade. A estabilidade do grão AF também é determinada pelo ângulo de sua anisotropia uniaxial em relação à direção do campo de resfriamento. Além disso, detalha-se que, devido ao acoplamento irregular por conta da inhomogeneidade, a camada de grãos FM com a camada de grãos AFM influencia a coercividade no gráfico de M vs. H .

O'Grady *et al.* propuseram um modelo policristalino baseado experimentalmente na distribuição do tamanho dos grãos AFM [69,70]. Foi considerado que um grande volume de grãos AFM fosse a condição para o CEB, em conjunto das condições de estabilidade do grão e temperatura. Este modelo foi validado através de uma série de medidas em sistemas feitos com *sputtering*, em que os grãos que não foram acoplados corretamente, por conta do processo de *annealing*, contribuiriam menos se comparado ao enorme volume de grãos AFM.

Por fim, Vallejo-Fernandez, Fernandez-Outon e O'Grady [70] sugeriram uma nova perspectiva sobre o impacto do tamanho dos grãos AFM no CEB. Em seu trabalho, eles apontam para um modelo que não se prende só ao tamanho do grão, mas sim à barreira energética para a inversão do grão AFM; ou seja, o volume crítico do grão é significativo para a inversão do grão. Observa-se em seu modelo que, em distintas temperaturas, a intensidade do CEB é determinada por grãos termicamente estáveis. Isso

destaca como a espessura e o diâmetro dos grãos AFM termicamente estáveis têm papel crucial no CEB.

Capítulo 3 - Técnicas Experimentais

3.1 Difração de Raios x

Os raios x foram descobertos por experimentos de tubos de raios catódicos, onde foi notado o seu 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 tridimensionalmente periódicas formando geometrias microscópicas (as 14 redes de Bravais). Assim, uma boa forma de investigá-las seria através da difração da luz com um comprimento de onda λ 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 a periodicidade d de uma rede cristalina. Por conta disso, a difração de raios x tornou-se uma técnica fundamental para compreensão de materiais cristalinos, pois caracterizam parâmetros tais como redes de Bravais, composição de fase do material, impurezas e orientação cristalina.

3.1.1 Difração de raio x em pó

Na difração de raios x em pó, 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 cátodo e um ânodo, geralmente feito de cobre. Quando é aplicada alta voltagem entre o cátodo e o ânodo, os elétrons do cátodo são acelerados até o ânodo e o atingem com uma velocidade suficientemente alta para que interajam 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. Os elétrons que são freados pelo alto campo elétrico do núcleo do átomo de cobre geram uma radiação de baixa energia (radiação de *Bremsstrahlung*) [71]; 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_α e K_β .

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (3.1)$$

A lei de Bragg (Eq. 3.1) é fundamental para interpretação de experimentos de difração de raios X em cristais [71]. Ela descreve que a difração de um arranjo periódico produz interferência construtiva em ângulos específicos, ou seja, sabendo o comprimento de onda incidente λ e o ângulo θ do feixe difratado, tira-se a distância d entre dois planos de átomos (Fig. 3.1).

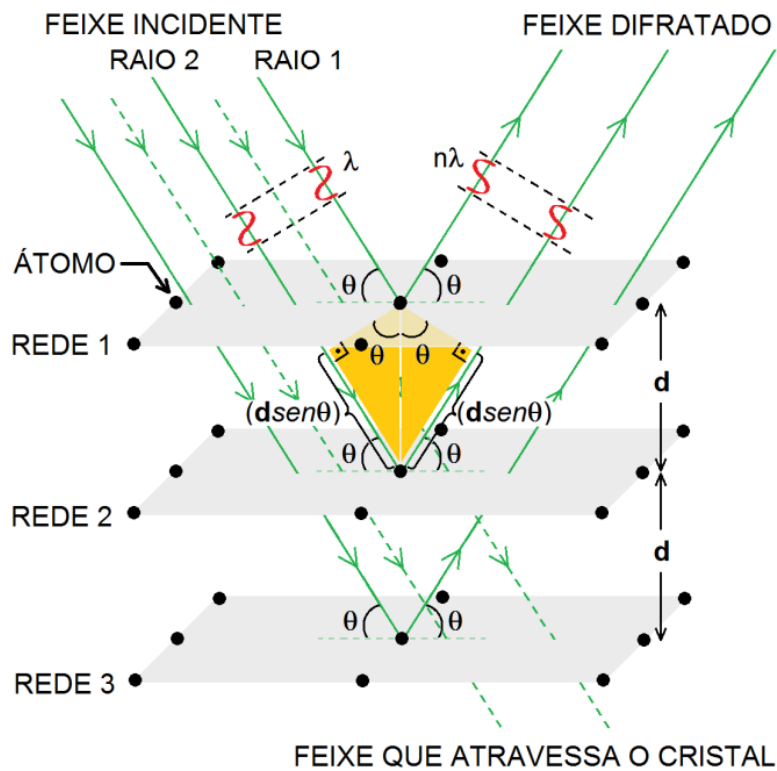


Figura 3.1: Difração numa rede cristalina, em que se contextualiza o comprimento de onda incidente e o ângulo formado entre o feixe incidente e difratado pelos planos cristalinos.

Imagem retirada de [54].

De forma geral, a técnica de difração de raios x (DRX) em pó é usada para caracterizar compostos cristalinos e observar diferentes fases estruturais, ou seja, as

melhores estruturas cristalinas que representam a amostra. As medidas de DRX foram realizadas nesse trabalho à temperatura ambiente no difratômetro Empyrean da Panalytical (Figura 3.2) com a razão de radiação $\text{Cu K}\alpha_1$ e $\text{K}\alpha_2$ de 0.5 com comprimento de onda de 1.5444 \AA respectivamente, localizado no Laboratório de Raios X no Centro Brasileiro Pesquisas Físicas. As medidas têm parâmetros de varredura de ângulo de 20° a 80° em 2θ , com passo de 0.013° . A fim de evitar a influência de orientações preferenciais de grãos, as amostras foram moídas na forma de um pó fino, peneirado a $25 \mu\text{m}$.



Figura 3.2: Equipamento Empyrean utilizado nas medidas de DRX.

3.2 Difração de Nêutrons

A técnica de difração de nêutrons (DN) assemelha-se com o tópico apresentado acima, sobre DRX, porém envolve outros conceitos, fazendo com que seja uma ferramenta especial. A DN depende de uma fonte geradora de nêutrons. Geralmente, utiliza-se um reator nuclear para a produção de nêutrons a partir de uma fissão de núcleos de elemento radioativo. Nestas condições, o comprimento de onda torna-se dependente da energia cinética e, na maioria dos casos, esta sensibilidade é controlada por um meio moderador (exemplo: água pesada).

No caso deste trabalho, os experimentos foram feitos no Spallation Neutron Source (SNS), no Laboratório Nacional Oak Ridge - ORNL, localizado no Tennessee, EUA. Diferentemente de uma fonte tradicional de nêutrons, este laboratório produz nêutrons por uma fonte de íons de hidrogênio negativos que percorre por todo um sistema composto por: acelerador linear (*linac*), anel acumulador de prótons, alvo de mercúrio líquido e instrumentos de detecção de nêutrons.

Os íons de hidrogênio negativo funcionam como uma fonte, com átomos de hidrogênio de dois elétrons, e são submetidos em mini pulsos. Estes são injetados em um acelerador linear, que os focaliza em um único feixe e os acelera elevando para mais alta energia, atingindo até 90% da velocidade da luz. A aceleração é promovida por cavidades magnéticas projetadas para um anel acumulador, que possui um “filtro” de íons de folha de carbono, e com isso são frenados, convertendo-o em um próton, de tal forma que se acumulam em grupos. Desse modo, os prótons cada vez mais acumulados, devido à constante incidência dos pulsos, são repentinamente expulsos do anel, direcionando-os a um alvo de mercúrio. Como a emissão desses prótons é feita a cada pulso, o alvo é atingido a 60 vezes por segundo, excitando os núcleos de mercúrio e liberando nêutrons num processo de espalhamento. Por fim, algumas condições são necessárias, como o resfriamento e a condução dos nêutrons espalhados. Para isso passam por células de água, diminuindo a velocidade do feixe e resfriando-o à temperatura ambiente, tendo como forma final um feixe de nêutrons que são conduzidos para um ambiente de estudo de difração.

A técnica de DN tem vantagens devido às propriedades da partícula, que possui massa, ausência de carga, spin $\frac{1}{2}$, e momento magnético. A ausência de carga nos nêutrons faz com que eles interajam de forma fraca o suficiente com a matéria para que ela não os espalhe pela nuvem eletrônica dos átomos. Nesse ponto, essa interação contribui para a intensidade dos picos difratados de maneira igual em diferentes ângulos devido ao fator de forma. Portanto, torna-se ainda mais interessante para detectar elementos de baixo número atômico, como o oxigênio, e na diferenciação entre átomos de número atômico similar na rede cristalina, como os elementos de cobalto e manganês.

As medidas pela técnica de DN para as quatro amostras deste trabalho foram feitas com o comprimento de onda centrado em torno de 0.8 Å, com uma faixa de 0.8 a 8 Å, feitas no difratômetro de pó POWGEN do SNS no ORNL. Os softwares usados para análise de dados foram o TOPAS em conjunto do CMPR. Cabe mencionar aqui que essa

caracterização por DN foi feita pelos colaboradores Ryan A. Klein e Craig M. Brown, que analisaram os dados, e Qiang Zhang e Melanie Kirkham, que realizaram os experimentos.

3.3 Refinamento

Mesmo com as medidas de difração de pó, é necessário determinar a informação estrutural através de um refinamento, que é basicamente uma interpolação de dados de difração. O refinamento de Rietveld [72] 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 $1/Y_i$ e $Y_{i(obs)}$ é o número 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:

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

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 χ^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 χ^2 da qualidade do ajuste, melhor indicará o refinamento se os ajustes colocados estiverem corretamente correlacionados com o composto. Visto que para iniciar o refinamento é necessário informações do grupo espacial correlato, o programa *Match* auxiliou na identificação de grupos espaciais. Além disso, todo o processo de refinamento foi feito através do programa GSAS II. Outros dados de entrada de “Arquivo de Informação Cristalográfica” (*Crystallographic Information File – CIF*) foram retirados do banco de dados da plataforma ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database* e *Crystallography Open Database - COD*.

3.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

A Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS – *X-Ray Absorption Spectroscopy*) é uma técnica analítica usada principalmente para investigar as propriedades eletrônicas de átomos e moléculas, além de permitir a caracterização estrutural de amostras. Essa técnica fundamenta-se nas interações entre fótons de raios X incidentes e a matéria, envolvendo fenômenos físicos como a dispersão Compton e o efeito fotoelétrico. Em resumo, obtém-se o coeficiente de absorção de raios X em função da energia (eV) por meio de um feixe incidente que atravessa a amostra (transmissão), e a relação entre a intensidade inicial e final está relacionada com o coeficiente de absorção e a espessura do material.

A técnica baseia-se no efeito fotoelétrico, onde a interação primária é a incidência de raios X sobre a matéria, resultando na liberação de fotoelétrons devido à absorção de fótons com diversas energias. Para que ocorra variação na intensidade do coeficiente de absorção, é essencial que a energia do elétron transite de um estado inicial (E_i) para um estado final (E_f). Esta transição é definida pela diferença entre a energia do fóton incidente ($h\nu$) e a energia de ligação do elétron no material. Quando a energia do fóton incidente ($h\nu$) é menor que a energia necessária para a absorção, a taxa de absorção é baixa. Por outro lado, o coeficiente de absorção atinge seu máximo quando a energia do fóton é suficiente para promover a ejeção de um fotoelétron dos principais níveis quânticos (como níveis 1, 2, e assim por diante). Dessa forma, um intervalo de energia adequado

permite observar um aumento no coeficiente de absorção, especialmente nas regiões conhecidas como 'saltos de absorção' ou 'bordas de absorção' que correspondem às transições dos elétrons nos níveis eletrônicos K e L.

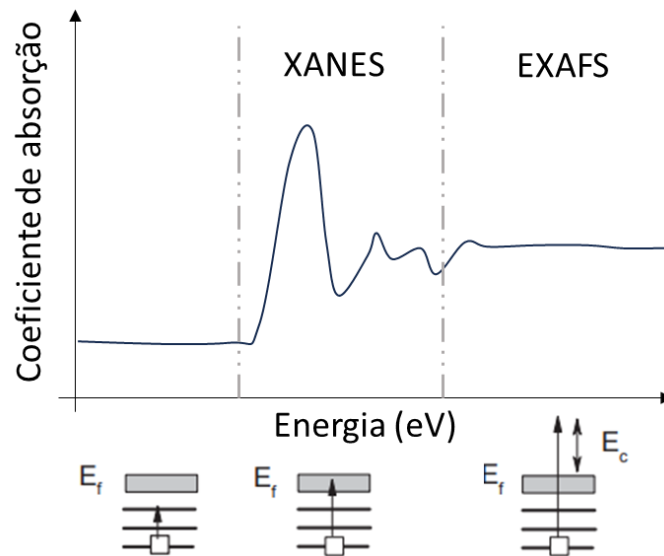


Figura 3.3: Ilustração do gráfico obtido pela técnica XAS, em que engloba a pré-borda, o pico do coeficiente de absorção (região XANES), e a região além da borda (EXAFS).

A técnica engloba a pré-borda, a região da borda (que é caracterizada até o ponto em que não se observa a oscilação de energia) e a região que se estende além da borda. Chamam-se essas regiões de XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) e EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), conforme é ilustrado na Figura 3.3 acima. A assinatura do comportamento eletrônico é diferente para cada estado de oxidação na qual, à medida que o estado de valência aumenta, ele se desloca para energias mais elevadas, como ilustrado na Figura 3.4 abaixo. Dessa forma, utiliza-se materiais óxidos conhecidos para o estudo comparativo com uma amostra de interesse, possibilitando assim a caracterização do estado de valência.

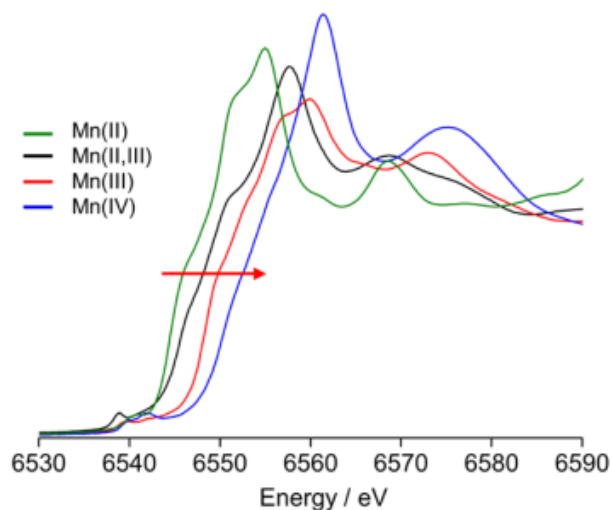


Figura 3.4: XAS na Borda K do Manganês de diferentes compostos, nos quais o estado de oxidação varia de +II a +IV. A seta vermelha indica o deslocamento da energia conforme aumenta o estado de oxidação. Imagem retirada de [73]

É relevante ressaltar que os experimentos XANES foram conduzidos pelo colaborador Ricardo Reis, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), e foram feitos em condições ambiente nas bordas *K* do Co e Mn na linha de feixe *Extreme condition Methods of Analysis* (EMA) do Sirius. As condições técnicas do experimento foram de uma fonte de raios X com ondulator Kyma de período de 22 mm, que emite fótons na faixa de energia de 5 a 30 keV. Ambas as bordas foram medidas usando o 3^a harmônico (5 keV) do ondulator, e o feixe de saída foi monocromatizado por um cristal duplo de silício (111) de alta resolução, resfriado a N₂ líquido. Para esses experimentos, os raios X foram focalizados em um tamanho de ponto de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ na amostra, usando um conjunto acromático de espelhos K-B. Seis espectros foram coletados para cada amostra, sendo cada um normalizado individualmente pelo salto de absorção e depois medido para obter o resultado.

3.5 Magnetometria DC por VSM

A magnetometria de amostra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometry* - VSM)[[74] acoplou-se ao equipamento PPMS (*Physical Property Measurement System*) da Quantum Design (Fig. 3.5) para realizar medições magnéticas neste trabalho. O PPMS Dynacool baseia seu mecanismo de resfriamento em um compressor que evapora o hélio líquido e o comprime em forma de gás, o qual é então utilizado para resfriar a amostra a

temperaturas próximas de 1.8 K. Além disso, ele possui múltiplos termômetros e aquecedores que possibilitam o controle de temperatura ao longo de todo o sistema, chegando até 400 K.



Figura 3.5: Ilustração do equipamento VSM e o PPMS.

O VSM é um módulo projetado para medir a magnetização sob a abordagem dipolar, utilizando bobinas captadoras que são acopladas no PPMS. Ele funciona por meio de um transdutor mecânico (vibrador) que oscila a amostra dentro de um campo magnético. Como resultado, a amostra magnetizada induz uma corrente proporcional ao momento nas bobinas captadoras que, seguindo a Lei de Faraday, gera um sinal que representa a magnetização na forma de corrente elétrica. A oscilação da amostra em torno de sua posição de equilíbrio ocorre em frequências de 40 a 80 Hz, resultando na geração de sinais elétricos à medida que a amostra se move. A precisão do sinal deve-se ao dispositivo eletrônico *lock-in*, que detecta o sinal em fase do transdutor com o sinal da bobina, permitindo a filtragem do ruído e a amplificação do sinal de interesse [74].

O procedimento de medição da amostra geralmente envolve o uso de suportes não magnéticos feitos de latão ou quartzo. O primeiro passo é a centralização, realizada pelo software do equipamento. Posteriormente, são criadas sequências de comandos para

medir a resposta magnética em diferentes temperaturas, que variam de 1.8 a 400 K, e campos magnéticos, de até 9 T. As sequências de medidas podem ser divididas em três tipos: magnetização contra temperatura, magnetização contra campo magnético e magnetização remanente isotérmica. Todas consistem em uma medida de magnetização, porém seguem dois protocolos: em que o primeiro segue de resfriamento sem campo magnético, conhecido como "*zero field cooling*" (ZFC) aplica-se um campo magnético, e o segundo protocolo consiste no resfriamento com um campo magnético previamente aplicado, chamado de "*field cooling*" (FC).

A medida de magnetização por temperatura consistiu de um protocolo que a amostra deveria atingir a temperatura de 395 K, aplicar um campo magnético de 5000 Oe e zerar oscilando o campo aplicado em uma taxa de 200 Oe/s. Após esse procedimento inicial, a amostra, então, é resfriada até 5 K, aplica-se um campo magnético de 100 Oe ou 2500 Oe e mede-se a magnetização até mais alta temperatura obtendo a medida de magnetização ZFC. O modo FC é iniciado logo em seguida, quando a temperatura atinge 395 K medindo até 5 K.

No segundo tipo de medida, o equipamento obteve como produto a curva de histerese em dois protocolos de resfriamento (ZFC e FC). Estes protocolos levaram em conta a remoção do campo magnético residual das amostras, o que significa submeter a amostra em uma temperatura de 395 K, aplicar um campo magnético de 5000 Oe e zerá-lo no modo *oscilante* do VSM. Logo em seguida, a amostra foi submetida a uma temperatura de 5 K por 300 minutos para que, na sequência, inicie a curva de magnetização por campo aplicado numa taxa de 100 Oe/s até ± 9 T.

Um terceiro tipo de medida também foi realizado, que são as curvas de IRM(t). Há um protocolo bem específico neste caso, que é, basicamente, seguir o que foi feito na curva de histerese ZFC. Porém, quando o campo magnético aplicado atinge o valor nulo, espera-se 3600 segundos enquanto mede-se a magnetização[14,46]].

3.5.1 Módulo Oven

A opção de Forno permite que a faixa de temperatura da opção VSM convencional seja estendida, atingindo até 1000 K. A opção utiliza todo o conjunto de bobinas e motor de transporte do módulo VSM, acoplando-se acima do motor para adentrar a haste com a amostra. A diferença neste módulo reside no porta amostra empregado, que consiste em alumina especial contendo um aquecedor resistivo integrado e um sensor de temperatura

para monitorar localmente a temperatura da amostra, conforme mostrado na Figura 3.6. Portanto, embora não seja um módulo convencional, torna-se essencial para amostras cuja transição magnética ocorre acima de 400 K.



Figura 3.6: Diferentes porta amostras para o uso no do módulo VSM no PPMS da Quantum Design, na ordem de cima para baixo estão o porta amostra de quartzo, latão e alumina.

3.6 Susceptibilidade magnética AC

Diferente da técnica apresentada no tópico anterior, as medidas magnéticas de susceptibilidade AC usam a sobreposição de um campo magnético oscilante ao campo contínuo DC. A oscilação do campo gera um momento magnético dependente do tempo na amostra e, assim, induz a corrente nas bobinas detectoras, permitindo a medição sem movimento da amostra.

A fim de entender o que é medido na magnetometria AC, compreende-se que a amplitude do campo é $H_{AC} = H_0 \sin(\omega t)$, em que ω representa a frequência utilizada para oscilar o campo magnético. Dessa maneira, para baixas frequências, observa-se o comportamento similar ao campo DC. Nesse sentido, para baixas frequências e altas frequências a superposição do campo AC e DC, caracterizado por $H = H_{DC} + H_{AC}$, implica na representação de χ' , e à medida que atinge altas frequências o momento magnético pode não absorver a energia do campo *ac* [75] fazendo com que o efeito dinâmico de cada amostra não magnetize no tempo em que campo oscila. Este é geralmente observado pela componente de susceptibilidade imaginária χ'' , 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 temperaturas críticas de supercondutividade. Os valores não nulos e deslocados pela frequência de χ'' são indicativos de uma fase vítrea, conforme

ilustra a Fig. 3.7(b), mostrando a irreversibilidade de χ'' conforme o aumento da frequência, indicando a temperatura de congelamento do material.

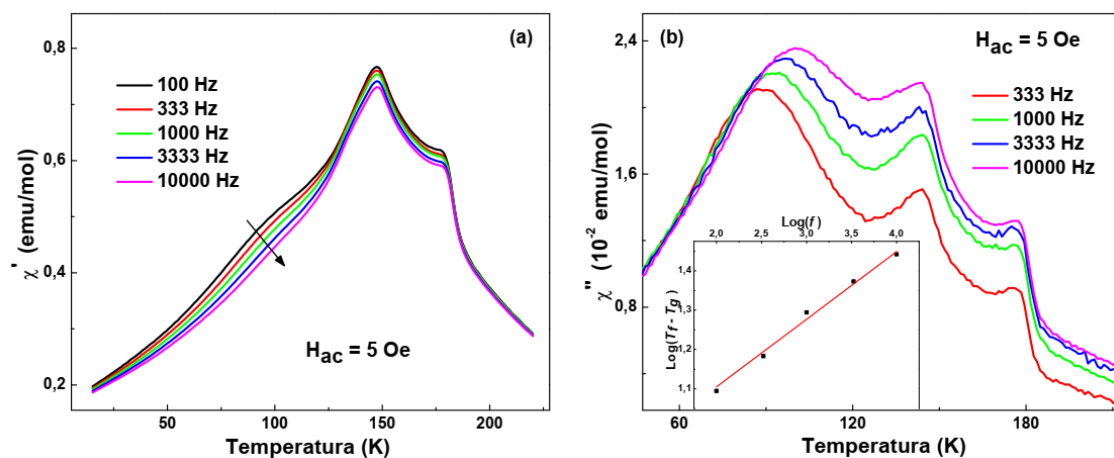


Figura 3.7: a) gráfico χ' de um campo AC e b) gráfico χ'' de um campo AC indicando a fase vítrea da amostra policristalina de $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{1,5}\text{CoMnO}_6$. Imagem retirada do artigo [76]

Similarmente ao trabalho apresentado na Figura 3.6, os parâmetros usados nesta tese foram frequências de 100, 333, 1000, 3333 e 10000 Hz e um campo alternado aplicado de 5 Oe. As medidas foram realizadas no PPMS da Quantum Design com o módulo de susceptibilidade AC.

3.7 Microscopia eletrônica de varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento versátil que permite a visualização de superfícies em uma escala nanométrica, eficiente para a análise de microestruturas de materiais. O princípio físico baseia-se principalmente em três grupos de componentes: o canhão de elétrons, sistemas de lentes magnéticas, e a unidade de detecção. No primeiro, gera-se um feixe através de uma fonte de elétrons, que é aquecida até ganhar energia suficiente para escapar da superfície do material por uma diferença de potencial e, assim, acelerados por um campo elétrico em direção a amostra. O segundo grupo é composto por lentes eletromagnéticas que focalizam o feixe de elétrons pelo princípio da força de Lorentz que, com o ajuste da corrente elétrica, é possível controlar a força do campo magnético, logo o grau de focalização do feixe de elétrons. O terceiro componente é a região em que se encontra a amostra e o detector, no qual é feita a varredura (movimento sobre a superfície da amostra), que consiste no controle do porta-amostra que, de tal forma, possa ser identificado a posição visualmente.

Ao incidir o feixe de elétrons na amostra, promovem-se várias formas de interação, podendo ser dispersas de volta como elétrons retroespalhados, Auger, absorvidos, elétrons secundários, e/ou passando através da amostra. Os detectores dentro do MEV capturam especificamente os elétrons secundários e/ou elétrons retroespalhados que, dessa maneira, são usados para propósitos diferentes de imagem, como os elétrons secundários para alta resolução da topografia da superfície e os retroespalhados, que fornecem informações sobre a composição elementar da amostra.

As micrografias deste trabalho foram feitas no microscópio eletrônico de varredura de alta resolução Jeol JSM 7100FT, no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, com magnificação de 2000x, 10 mm de *work distance* e operando em tensão de aceleração a 15 kV com filamento de tungstênio.

3.8 Preparação de amostras policristalinas

Na literatura, são encontradas diversas metodologias de síntese, como a rota sol-gel e a do estado sólido. A metodologia escolhida aqui é a do estado sólido, pois permite um controle preciso em várias etapas até a obtenção da amostra final. Dessa forma, para formar o composto $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ (LSCMO) pelo método do estado sólido, utilizou-se precursores de La_2O_3 , MnO , Co_3O_4 , e SrCO_3 , com pureza $\geq 99,9\%$ (Sigma Aldrich), que são pesados na proporção estequiométrica e, em seguida, misturados em um almofariz. O processo de homogeneização dos reagentes baseia-se na uniformização das cores de todos os precursores, evitando ao máximo pontos brancos (La_2O_3 e SrCO_3) em todo o processo. Após isso, inicia-se a metodologia com 8 etapas no forno de tratamento térmico, em que, a cada etapa, o forno atinge $1100\text{ }^\circ\text{C}$ com uma taxa de aquecimento e resfriamento de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ por 48 horas. Além disso, após cada etapa, as amostras são trituradas num almofariz e peneiradas usando dois tamanhos de peneira, com furos de $108\text{ }\mu\text{m}$ e $64\text{ }\mu\text{m}$.

Foi visto que, a partir da oitava rotina de tratamento térmico, as amostras apresentam fase única estrutural. A partir disso foram feitas quatro pastilhas desse composto em pó e submetidas a diferentes temperaturas (T_s), como 1100 , 1200 , 1300 e 1400°C por 24h, na mesma taxa utilizada. O resultado desse último tratamento térmico, que é convencionalmente chamado nesse trabalho de sinterização, foram quatro amostras sólidas em formato de pastilha. Todo este procedimento foi realizado no Centro Brasileiro

de Pesquisas Físicas (CBPF), e a metodologia foi resumida em uma imagem, conforme mostra a Figura 3.7.

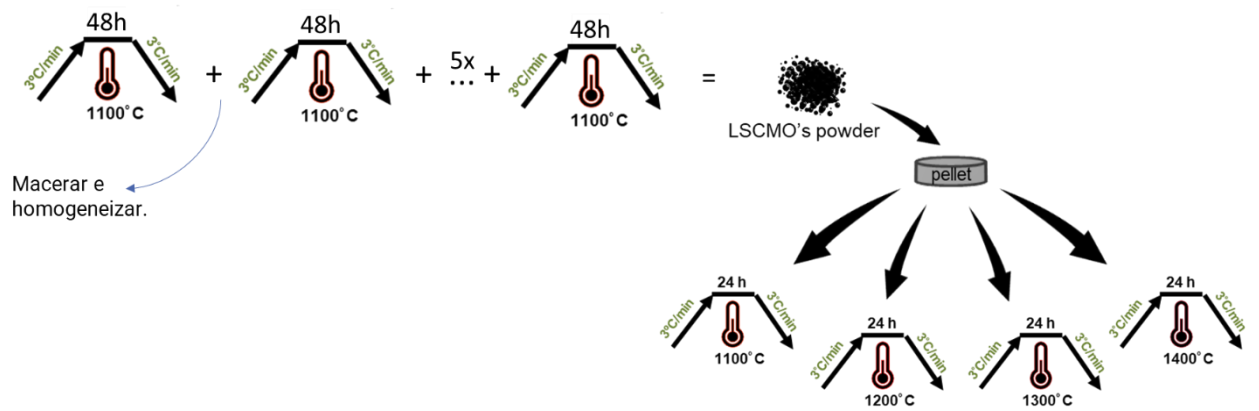


Fig. 3.7: Metodologia adotada para síntese da fase policristalina do composto de $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMnO}_6$ sinterizado em quatro temperaturas distintas.

Capítulo 4 – Estrutura e microestrutura

4.1 Resultados da difração de raios X

Como mencionado no Capítulo 3, os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando o difratômetro Empyrean no CBPF. Os resultados encontram-se na Figura 4.1, que ilustra os difratogramas das amostras de 1100 a 1400 °C, os quais são designados pelos respectivos codinomes das amostras. Por exemplo, a amostra LSCMO 1100 representa a amostra $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ que foi sinterizada à temperatura de 1100°C. Nessa mesma figura, cada amostra analisada foi indexada com as reflexões de Bragg, com base em um modelo estrutural de perovskita dupla e sem presença de fases estruturais espúrias. A verificação da ausência de outras fases estruturais foi realizada com o uso do software *Match*, que combina as posições e intensidades relativas do difratograma experimental com diversos dados estruturais cristalográficos de um banco de dados. Nesse banco de dados também é possível a seleção de elementos específicos da tabela periódica para investigar fases estruturais binárias, mas não foi encontrada a melhor fase estrutural que representasse as amostras. Portanto, foi necessário realizar a pesquisa em outros bancos de dados, como o COD [77] e ICSD [78], e foi visto que o modelo estrutural de código 50710, fornecido pelo Instituto Karlsruhe – Leibniz, melhor descreve os difratogramas experimentais obtidos.

Para criar o modelo da estrutura obtida experimentalmente no difratograma, foi feito o refinamento pelo método Rietveld, por meio do uso do *software* GSAS II [79,80]. Com a CIF 50710, foi obtido um melhor refinamento da estrutura cristalina em todas as amostras LSCMO, categorizando-as na estrutura romboédrica do grupo espacial $R-3c$. Os parâmetros de rede obtidos a , b , c , e o volume da estrutura romboédrica estão expostos abaixo na Tabela 4.1. É importante ressaltar que a ausência de picos associados a impurezas, ou a outras fases estruturais, corrobora com a eficácia da metodologia adotada. Além disso, o parâmetro de qualidade R_{wp} com o valor abaixo de 10% é um indicativo de uma boa qualidade de identificação estrutural do material sintetizado.

Tabela 4.1: Parâmetros estruturais e de refinamento pelo método Rietveld obtidos.

	LSCMO 1100	LSCMO 1200	LSCMO 1300	LSCMO 1400
Grupo espacial	<i>R-3c</i>	<i>R-3c</i>	<i>R-3c</i>	<i>R-3c</i>
<i>a</i> (Å)	5.4643 (3)	5.4681 (2)	5.4674 (2)	5.4709 (1)
<i>b</i> (Å)	5.4643 (3)	5.4681 (2)	5.4674 (2)	5.4709 (1)
<i>c</i> (Å)	13.2544 (7)	13.2647 (3)	13.2670 (2)	13.25445 (2)
<i>volume</i> (Å ³)	342.624 (10)	343.485(10)	343.454(7)	343.577(7)
GOF	2.48	1.79	1.66	2.60
R_{wp} (%)	7.41	4.44	4.59	6.69

É interessante comentar que o grupo espacial *R-3c* é o mesmo observado pelos autores, citados no subtópico 2.1.3, que sintetizaram o material com a mesma dopagem de Sr no sítio do La (25%) [11,14,15,36]. Inclusive, os parâmetros de rede da fase romboédrica, referidos na tabela acima, quando comparados aos dos monocristais, pelo presente autor descrito [15], não divergem. Esses valores são, respectivamente, de 5.5130(1), 5.5130(1) e 13.3183(1) Å que indica que estão em consonância. Quando comparados aos dados de policristais da literatura, Zhang *et al.* obteve os parâmetros *a* e *c*, nos valores de 5.46982(8) e 13.24793(28), 5.47467 e 12.26125 [31,81], enquanto os resultados de Coutrim *et al.* [14] foram de 5.4704(1) e 13.2574(1). É válido contextualizar que ambos estes autores utilizam distintas técnicas de síntese, sendo elas sol-gel ou estado sólido, o que evidencia que o composto se cristaliza com estruturas bem parecidas, independentemente da técnica usada.

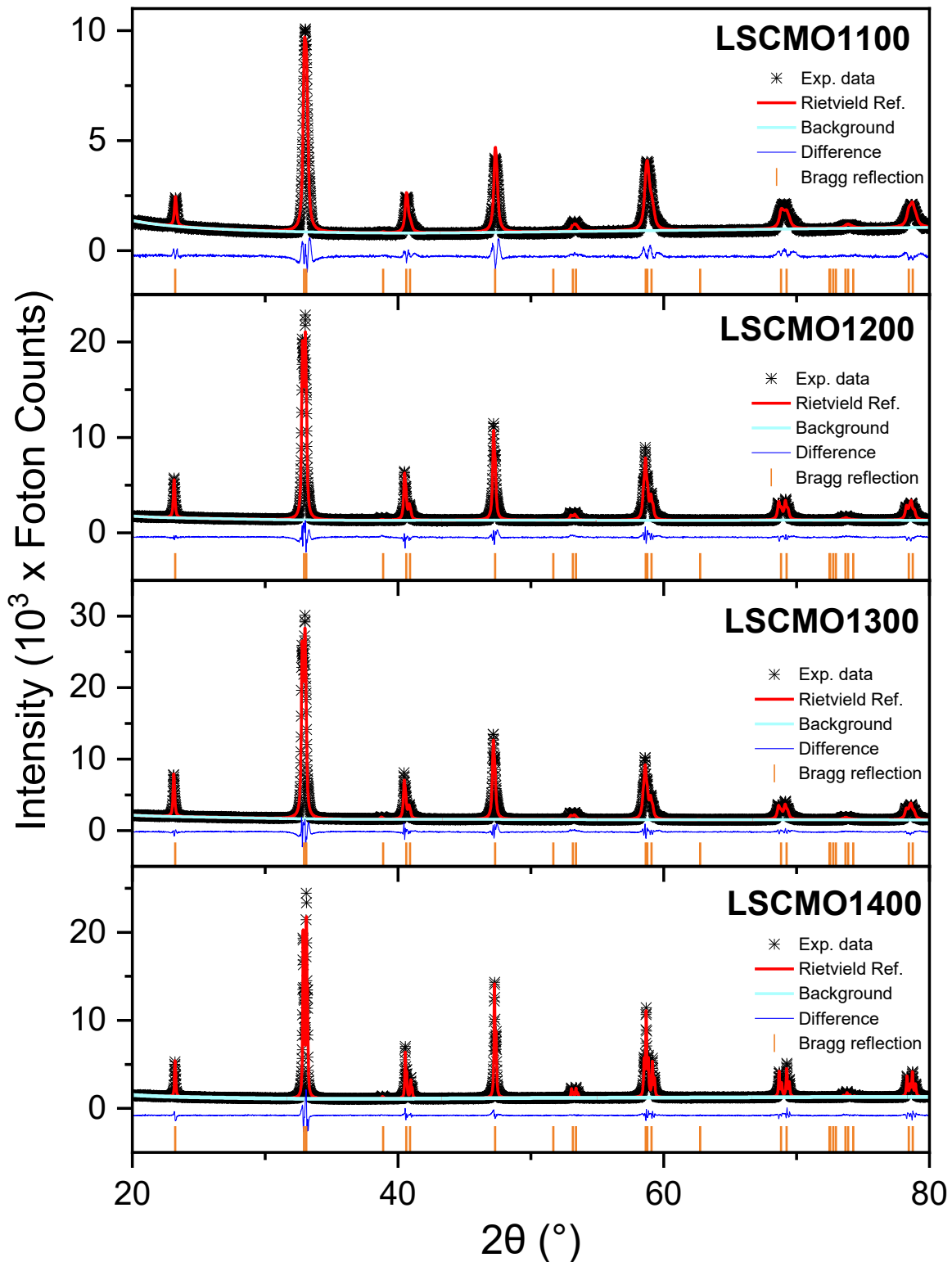


Figura 4.1: Difratoigramas correspondentes aos compostos de $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ em diversas temperaturas de sinterização, conforme identificado no canto superior de cada gráfico. Em preto está o dado experimental, em vermelho o perfil do refinamento de Rietveld, em azul claro está o background calculado, em azul refere-se a diferença entre o dado experimental e obtido pelo refinamento, e em laranja são as reflexões de Bragg do CIF usado.

A Figura 4.2 ilustra os cinco picos de difração de raios X mais intensos de cada amostra, destacando a evolução dos perfis de difração em amostras submetidas às mesmas condições no difratômetro. Observa-se claramente, especialmente nas reflexões 110 e 104, uma tendência de separação e estreitamento dos picos. Esse fenômeno sugere que a temperatura de sinterização (T_s) influenciou a rede cristalina, induzindo um aumento no volume de difração ou no volume de coerência do material. Esta interpretação é suportada pelo mecanismo de difração de raios X em sistemas cristalinos, que ocorre predominantemente pelo espalhamento dos raios pela nuvem eletrônica dos átomos no cristal. De acordo com a Lei de Bragg, um maior número de planos cristalinos alinhados com espaçamento interplanar uniforme (d) resulta em um aumento do volume de difração, devido à superposição de ondas construtivas. Conseqüentemente, isso se manifesta em um pico de difração mais estreito, uma vez que as superposições construtivas acontecem em ângulos específicos determinados pelo fator de estrutura. Importante ressaltar que o volume de difração de raios X não é uma variável direta nas equações de Bragg, mas está relacionado indiretamente ao espaçamento interplanar (d).

Por outro lado, as variações nas posições atômicas induzem pequenas alterações no espaçamento interplanar (d) e conseqüentemente espera-se observar picos de difração de menor intensidade localizados próximos ao ângulo central de difração de Bragg característico da estrutura. Essa ideia é exemplificada na Figura 4.3, onde se identifica sete picos com diferentes valores de 2θ . Nota-se que o pico de difração mais intenso está centralizado, e a sobreposição com os demais picos isto contribui para a formação de um pico composto (representado em azul) com uma largura aumentada. Esse fenômeno é substancialmente influenciado pela função de forma de pico, que está diretamente relacionado aos índices de Miller (hkl). No caso em análise, a função de forma de pico leva em consideração a posição atômica dentro da célula unitária, refletindo-se em variações sutis do espaçamento d . Outro fator que pode contribuir para o alargamento dos picos é a presença de tensões internas no material. Tensões que podem distorcer a rede cristalina e, conseqüentemente, alterar o padrão de difração. Defeitos na estrutura cristalina, como deslocamentos atômicos e vacâncias, também podem causar variações no espaçamento interplanar, resultando em uma maior largura de pico. Portanto, a análise da largura dos picos de difração deve levar em consideração todos esses fatores para uma interpretação mais abrangente e precisa.

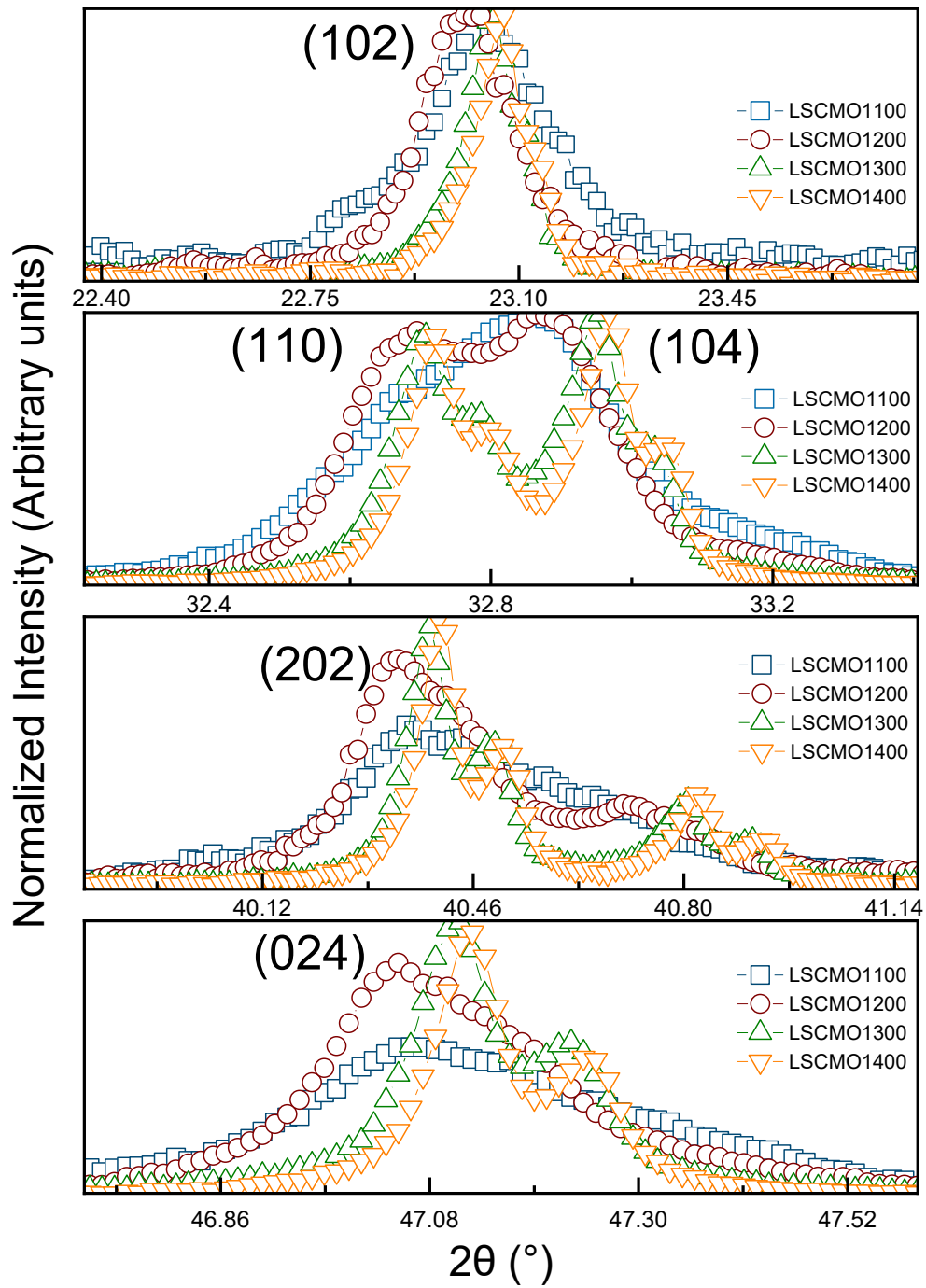


Figura 4.2: Ampliação dos padrões de DRX para o sistema $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ por T_s , exibindo os cinco picos mais intensos de todas as amostras.

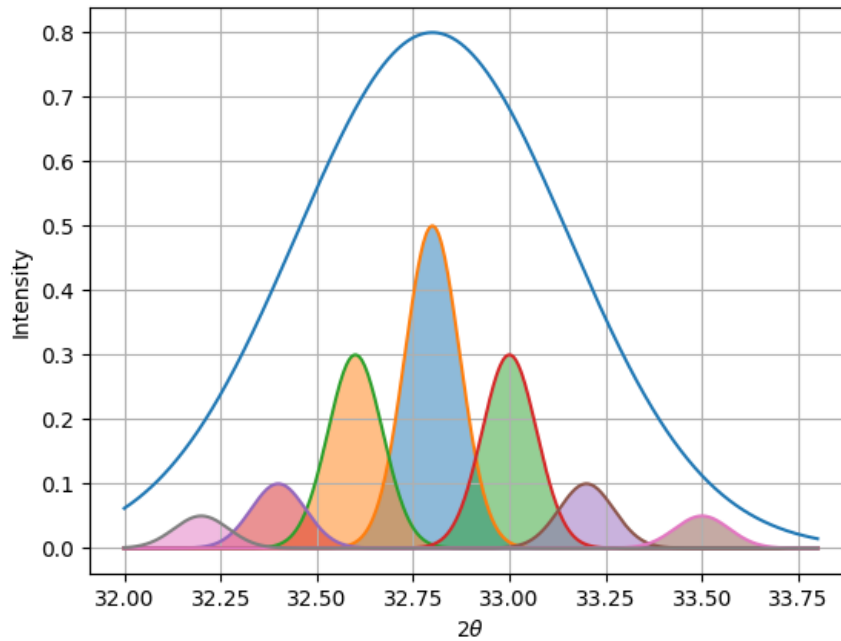


Figura 4.3: Representação do plano cristalográfico centrado próximo a 32.8θ , e em torno desse valor há picos de menor intensidade representados por variações de d que contribuem para o efeito de largura do pico de difração.

Conforme será mostrado na Figura 4.4, observa-se o aumento do parâmetro de rede a , e a diminuição do parâmetro de rede c , que cai bruscamente na amostra LSCMO 1400, na rede romboédrica. Essa correlação influencia na expansão volumétrica da célula unitária. Embora essa tendência seja clara nesses gráficos, ela não se torna muito significativa considerando que há uma variação percentual de aproximadamente 1% somente. Portanto, entende-se e assume-se que não houve variação significativa nos parâmetros de rede das amostras de LSCMO sinterizadas em diferentes temperaturas.

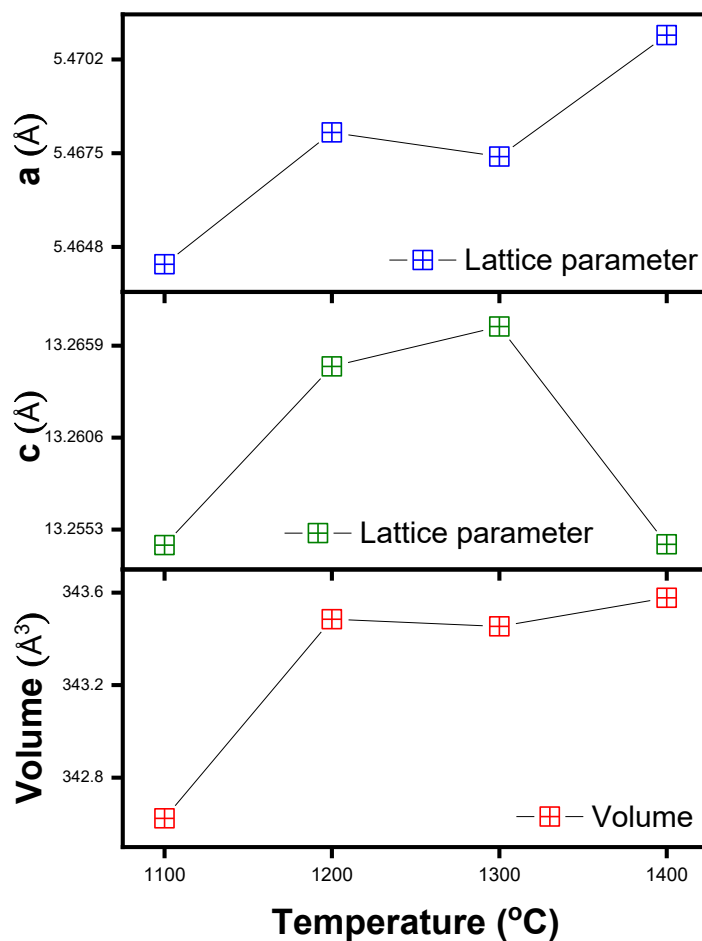


Figura 4.4: Parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de Rietveld para estrutura $R-3c$, em que o parâmetro de rede a é idêntico ao b devido a estrutura romboédrica.

A análise por difração de raios X também pode trazer informações sobre o tamanho médio dos cristalitos, que é uma informação complementar à estrutura dos materiais. O termo cristalito é descrito como um conjunto de células unitárias que formam uma única estrutura cristalina coerente [16,71]. O alargamento das reflexões dos picos na difração de raios X está diretamente relacionado ao tamanho dos cristalitos, bem como a outros fatores. Utilizou-se como ferramenta para o cálculo do tamanho médio dos cristalitos (D) a equação de Scherrer. Nela, as variáveis da equação foram obtidas por meio do cálculo da largura a meia altura de cada reflexão ($FWHM$); do comprimento de onda da radiação incidente (fonte de cobre) e do ângulo de difração (θ), como descrito na equação 4.1:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} , \quad (4.1)$$

Em que λ é o comprimento de onda da fonte de raios X, θ é o ângulo de difração, β é a largura meia altura de determinado pico de difração e K é a constante de Scherrer, dependente da forma do cristalito.

De início, foi pressuposta uma forma esférica dos cristalitos, que tem como valor de constante $K=0.9$. Em seguida, por meio do difratograma apresentado na Figura 4.1, foram selecionados os picos mais intensos, que estão próximos aos ângulos de $\sim 23.04^\circ$, $\sim 32.91^\circ$, $\sim 40.44^\circ$, $\sim 47.11^\circ$, $\sim 58.56^\circ$ em 2θ . Esses valores estão associados às reflexões 012, 110, 104, 202, 024, 214 do índice de Miller e, para representar o perfil de pico, foi utilizada a função PseudoVoigt, que tem contribuições de perfil de Lorentz e Gauss. Por fim, foi obtido o valor da largura a meia altura β .

Os valores de tamanho de cristalito D podem ser conferidos na Tabela 4.2. Vale esclarecer que há dois métodos capazes de auxiliar no cálculo do tamanho do cristalito: o de Scherrer e o de Williamson-Hall. Nesse segundo, é feito um ajuste linear dos valores da largura a meia altura dos picos e, diferentemente do primeiro, fornece duas informações: o tamanho do cristalito e sua microdeformação. Ambos os métodos utilizam os mesmos parâmetros, como mostra a equação 4.2 abaixo:

$$\beta \cdot \cos(\theta) = \frac{K\lambda}{D} + \varepsilon \cdot \sin(\theta), \quad (4.2)$$

Nesta equação, o termo extra ε , representa a estimativa da microdeformação da rede cristalina.

Os resultados obtidos através desses dois métodos estão na Tabela 4.2 e, como pode ser visto, os valores do tamanho de cristalito estão crescentes por amostra. A quantificação dos tamanhos de cristalito está sujeita a uma série de imprecisões, tal como a contribuição da largura meia altura instrumental não descontada nos cálculos. Além disso, há o limite máximo de tamanho a ser observado nestas condições: ambos os métodos tem como limitação o tamanho de 200nm. Isso é justificado pelo alargamento do pico de difração, que diminui com o aumento do tamanho dos cristalitos, tornando difícil determinar o que causou o alargamento[82].

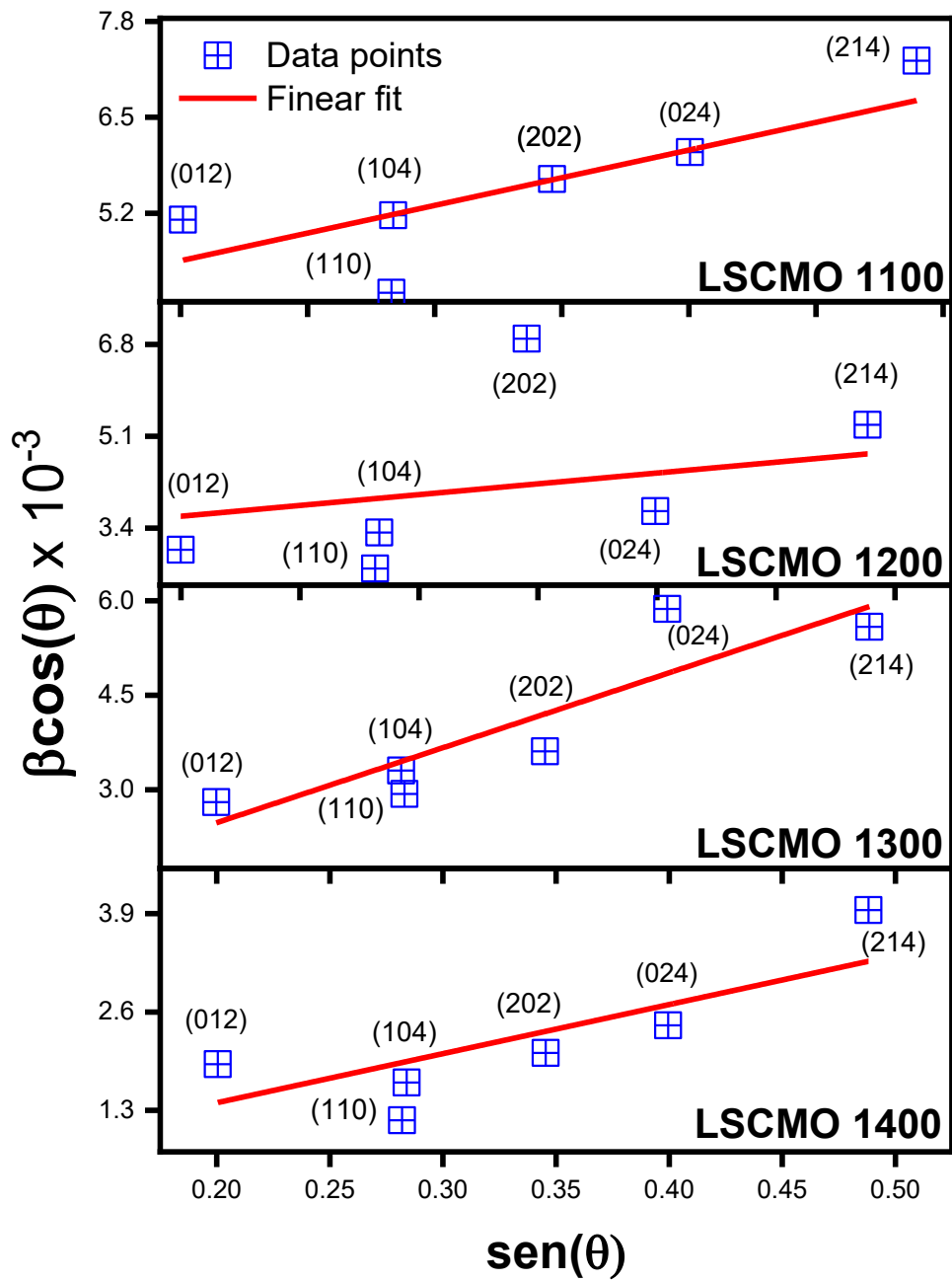


Figura 4.4: Gráfico de Williamson-Hall para as amostras de $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ em diferentes temperaturas de sinterização. Os símbolos quadrados representam os planos cristalinos 012, 110/104, 202, 024, 214, enquanto a linha sólida vermelha representa o ajuste linear.

Tabela 4.2 - Tamanhos e microdeformação extraídos com as equações de Scherrer e Williamson-Hall (W-H).

Amostras	Tamanho (nm)		ε (%)
	Scherrer	W-H	
LSCMO 1100	25 ± 4	45 ± 36	0.007
LSCMO 1200	39 ± 12	49 ± 17	0.004
LSCMO 1300	40 ± 10	98 ± 14	0.011
LSCMO 1400	69 ± 23	173 ± 25	0.006

4.2 Microestruturas e tamanho de particulado

As imagens das microestruturas foram obtidas por meio de microscópio eletrônico e estão apresentadas na Figura 4.5. É evidente que há diferença de tamanho entre as partículas das amostras, e essa diferença parece crescer com a temperatura de sinterização (T_s). Para quantificar a dimensão dos particulados, utilizou-se o *software ImageJ*, especialmente a ferramenta de régua digital, calibrada com a escala da imagem. Como cada pixel está correlacionado à escala, foi medido cada diâmetro de partícula e construídos os histogramas demonstrados na Figura 4.6. O resultado obtido indica que os particulados crescem proporcionalmente ao incremento da T_s . Os valores de particulado obtidos, portanto, foram $0.77 \pm 0.21 \mu\text{m}$; $1.73 \pm 0.47 \mu\text{m}$; $3.68 \pm 1.02 \mu\text{m}$; e $4.95 \pm 1.34 \mu\text{m}$ para as amostras LSCMO 1100, 1200, 1300 e 1400.

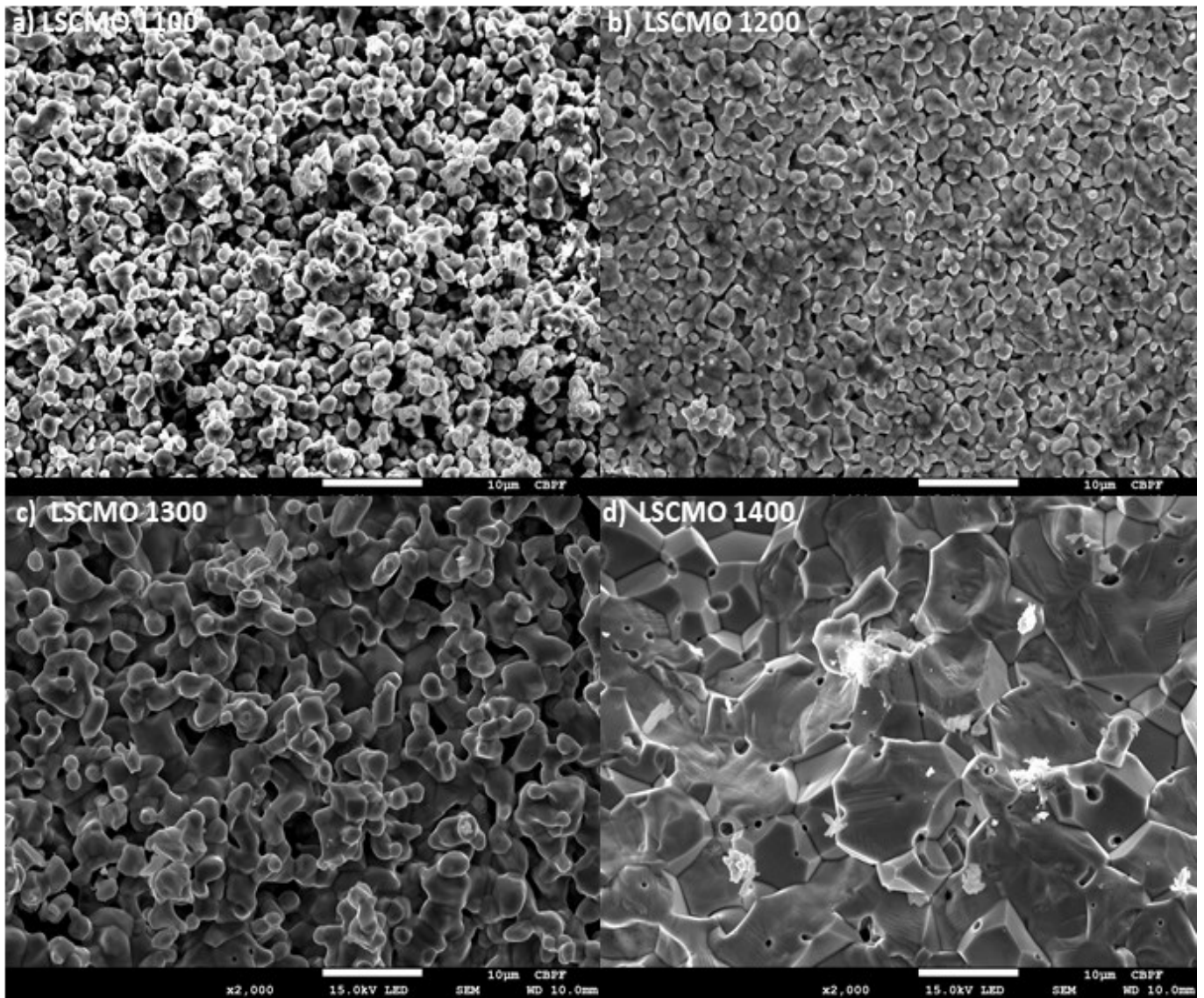


Figura 4.5: Imagens de MEV das microestruturas de a) LSCMO 1100, b) LSCMO 1200, c) LSCMO 1300 e d) LSCMO 1400.

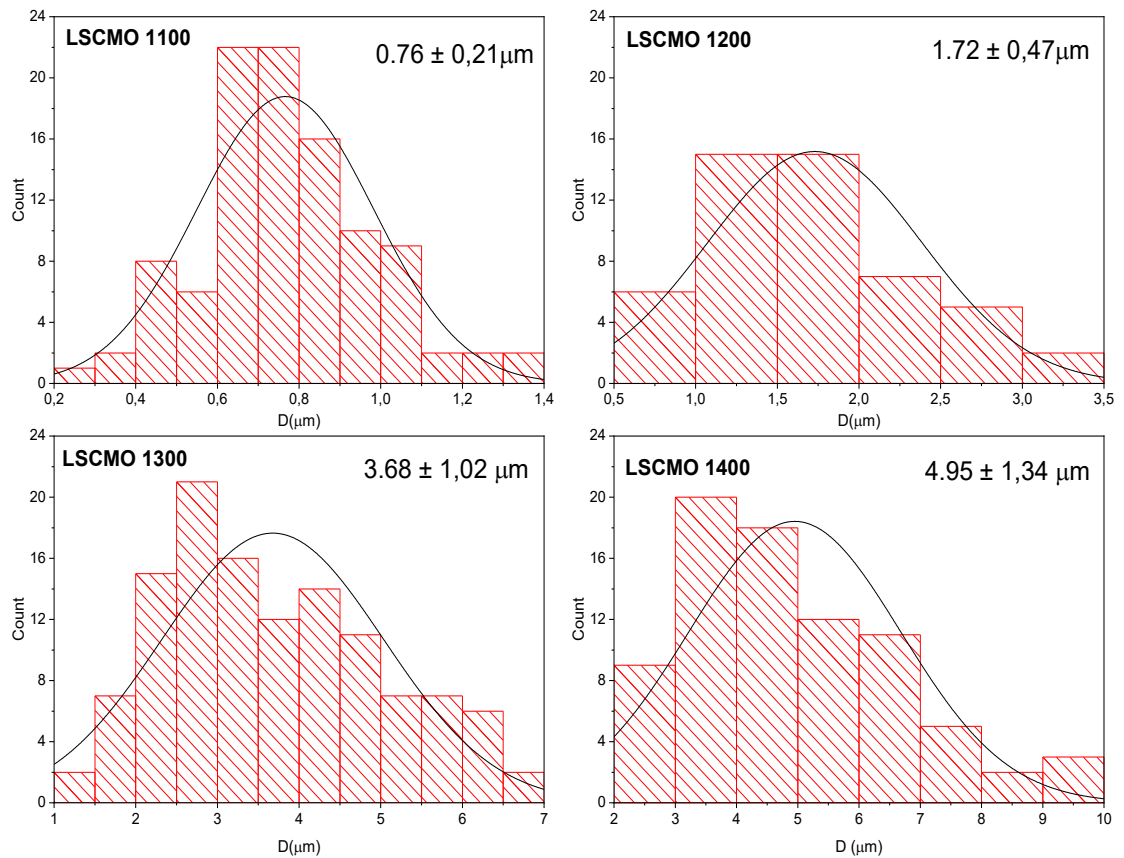


Figura 4.6: Histograma obtido através das medidas de tamanho de particulado, no *inset* está o valor médio e o erro associado.

Vale a pena mencionar que na literatura há poucas evidências apresentando a microestrutura das perovskita por imagem de microscopia, o que é ainda mais incomum quando se trata dos compostos aqui estudados. Consequentemente, existem poucas referências que permitam a comparação detalhada do conjunto de caracterizações físicas e microestrutural. Ainda assim, existem trabalhos, como o de Liu *et al.* [83], que também observaram o aumento de particulado com T_s , de uma escala da ordem de nanômetros, em 600 °C, para micrômetros, em 1300 °C em amostras de $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$. Analisando o mesmo composto, Murthy *et al.* [84] relata que os particulados atingiram o tamanho de 3 a 5 microns, estes, estavam separados por fronteiras de grãos com ordem inferior a 100 nm e que essa teria sido a causa do efeito magnetodielétrico observado. Karimunnesa *et al.* [27] mostra que nos compostos de $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoMnO}_6$ e $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiMnO}_6$ também há o

aumento do volume do particulado em diferentes temperaturas. Além disso, ele demonstra que a dopagem de estrôncio induziria uma mudança na microestrutura. Logo abaixo, todas as imagens desses trabalhos foram reunidas na Figura 4.7.

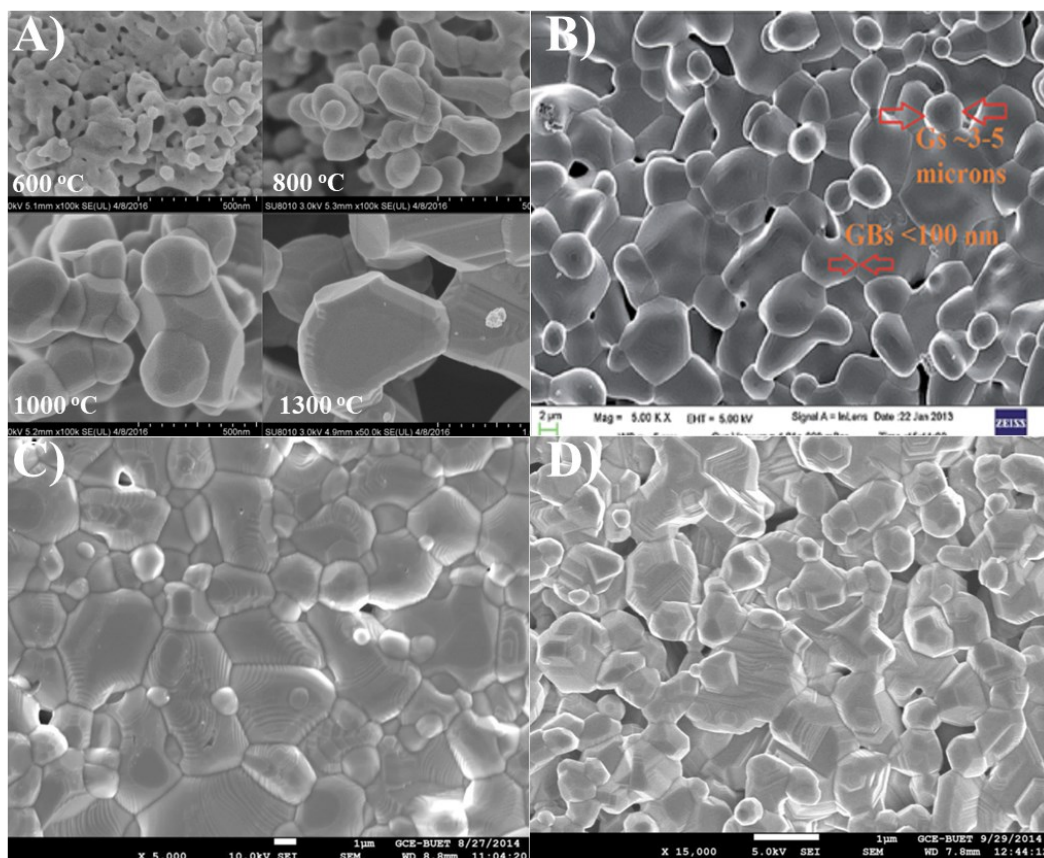


Figura 4.7: Imagens de microscopia retirada da literatura, dos respectivos compostos a) $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ [83], b) $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ em que GB significa *grain boundary*, [85] c) $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiMnO}_6$ e d) $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoMnO}_6$ [27].

4.3 Resultado da difração de Nêutrons

Analisar materiais em que elementos como cobalto e manganês estão simultaneamente presentes na estrutura cristalográfica é uma tarefa complicada, principalmente utilizando a técnica de DRX. A proximidade dos valores de seus fatores de espalhamento é o principal responsável por essa dificuldade. Por outro lado, a grande discrepância nos comprimentos de espalhamento coerente de nêutrons entre o Mn e o Co (-3.73 fm e 2.49 fm) [86], torna possível a utilização de DN para compreender a distribuição espacial desses metais de transição na estrutura cristalina.

Os dados de DN obtidos foram analisados pelos softwares EXPGUI/GSAS e TOPAS [87,88]], em conjunto com o pacote de software CMPR [89]. A metodologia

adotada na condução do refinamento desses dados foi a partir de um novo refinamento dos dados do padrão de difração de raios-X de pó (PXRD). Em seguida, foram conduzidos ajustes simultâneos nos padrões de DNP e DRX, como pode ser visto nas Figuras 4.8 – 4.11.

Na Figura 4.8, há dois difratogramas. No topo da figura está o refinamento da difração de raios X em pó e na parte de baixo dela está o refinamento do padrão de difração de nêutrons da amostra de LSCMO 1100. Na imagem inserida, nota-se a qualidade do refinamento ao observar a curva de diferença entre o padrão experimental e o refinado. A linha cinza representa a curva da diferença do modelo para o experimento. Quanto menores as variações, mais próximo o modelo está do experimental.

Os parâmetros estatísticos obtidos com o ajuste são de $R_{wp} = 5.239 \%$, $R_p = 3.379 \%$, $R_{exp} = 1.944 \%$ e $GOF = 2.695$ para o LSCMO1100. Já na amostra LSCMO1200 (Fig. 4.9), que está exposta da mesma forma que a Figura 4.8, os parâmetros estatísticos foram de $R_{wp} = 4.824 \%$, $R_p = 3.620 \%$, $R_{exp} = 1.759 \%$ e $GOF = 2.743$. Para a amostra LSCMO 1300, na Fig. 4.10, os parâmetros estatísticos obtidos foram de $R_{wp} = 6.739\%$, $R_p = 4.237 \%$, $R_{exp} = 2.290 \%$ e $GOF = 2.943$. Por fim, na Figura 4.11 é apresentado DNP da amostra LSCMO 1400, em que os parâmetros estatísticos obtidos foram de $R_{wp} = 3.449 \%$, $R_p = 3.154 \%$, $R_{exp} = 1.693 \%$ e $GOF = 2.038$.

O resultado dos parâmetros de rede, por difração de nêutrons, encontra-se na Tabela 4.3. Percebe-se, na tabela, que os valores obtidos são próximos aos valores apresentados anteriormente pela DRX. Outro ponto a notar nessa mesma tabela é que a diferença entre o maior e o menor volume da estrutura é em torno de 4%, o que pode ser considerado um comportamento análogo ao observado por meio da DRX.

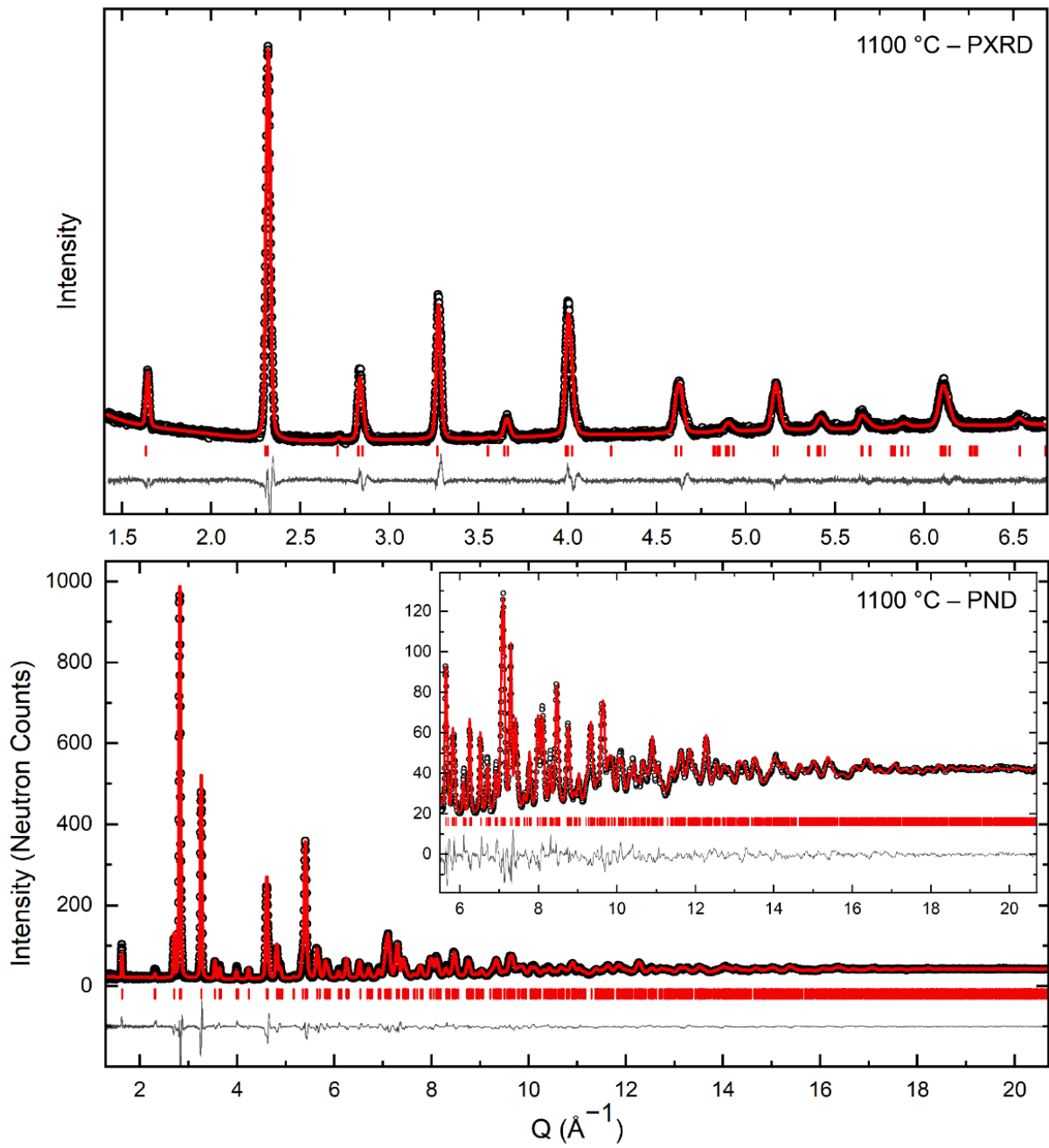


Figura 4.8: Refinamento do padrão de difração de raios X no segmento superior e o refinamento de difração de nêutrons no segmento inferior, da amostra LSCMO1100

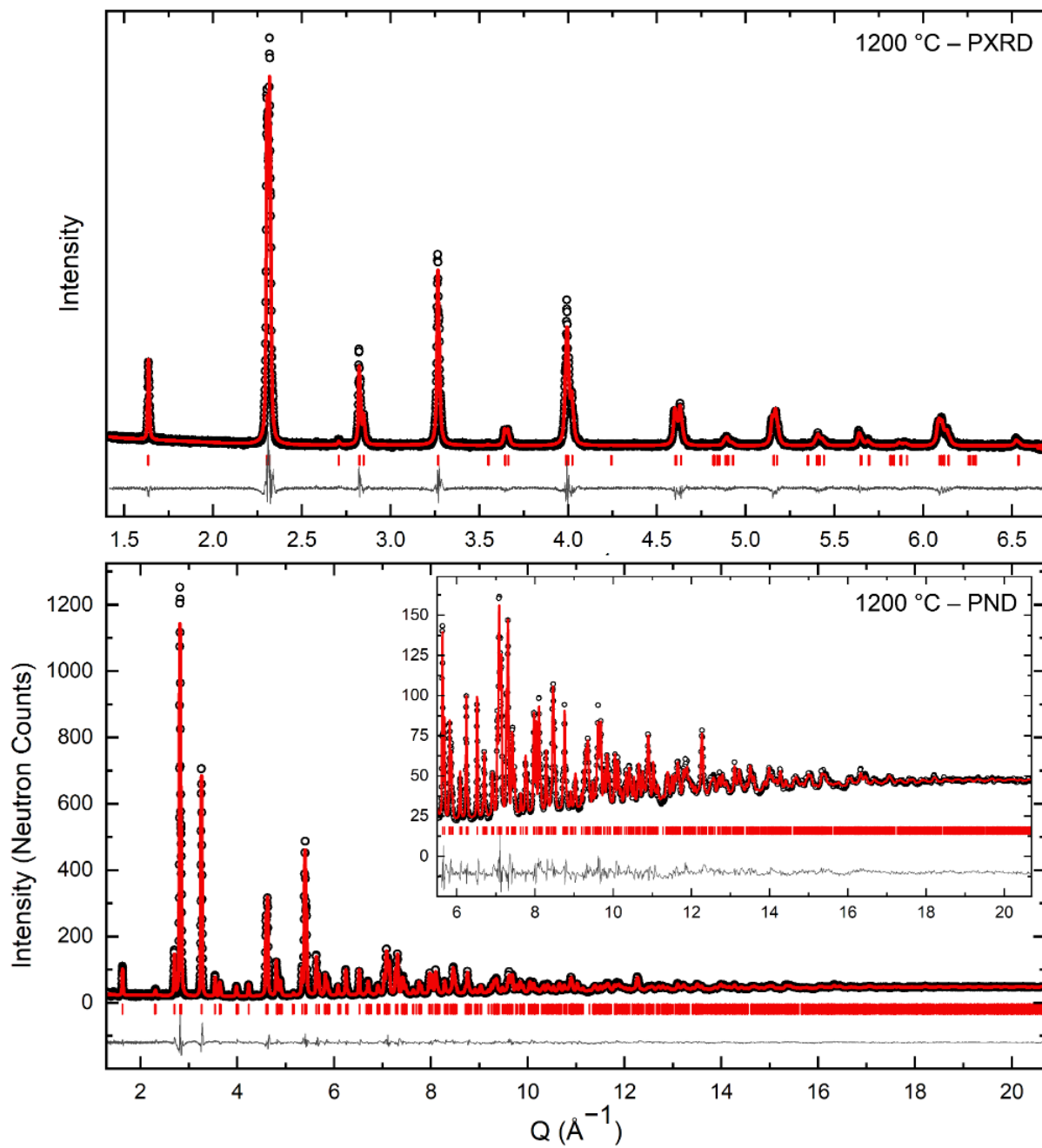


Figura 4.9: Refinamento do padrão de difração de raios X no segmento superior e o refinamento de difração de nêutrons no segmento inferior, da amostra LSCMO1200.

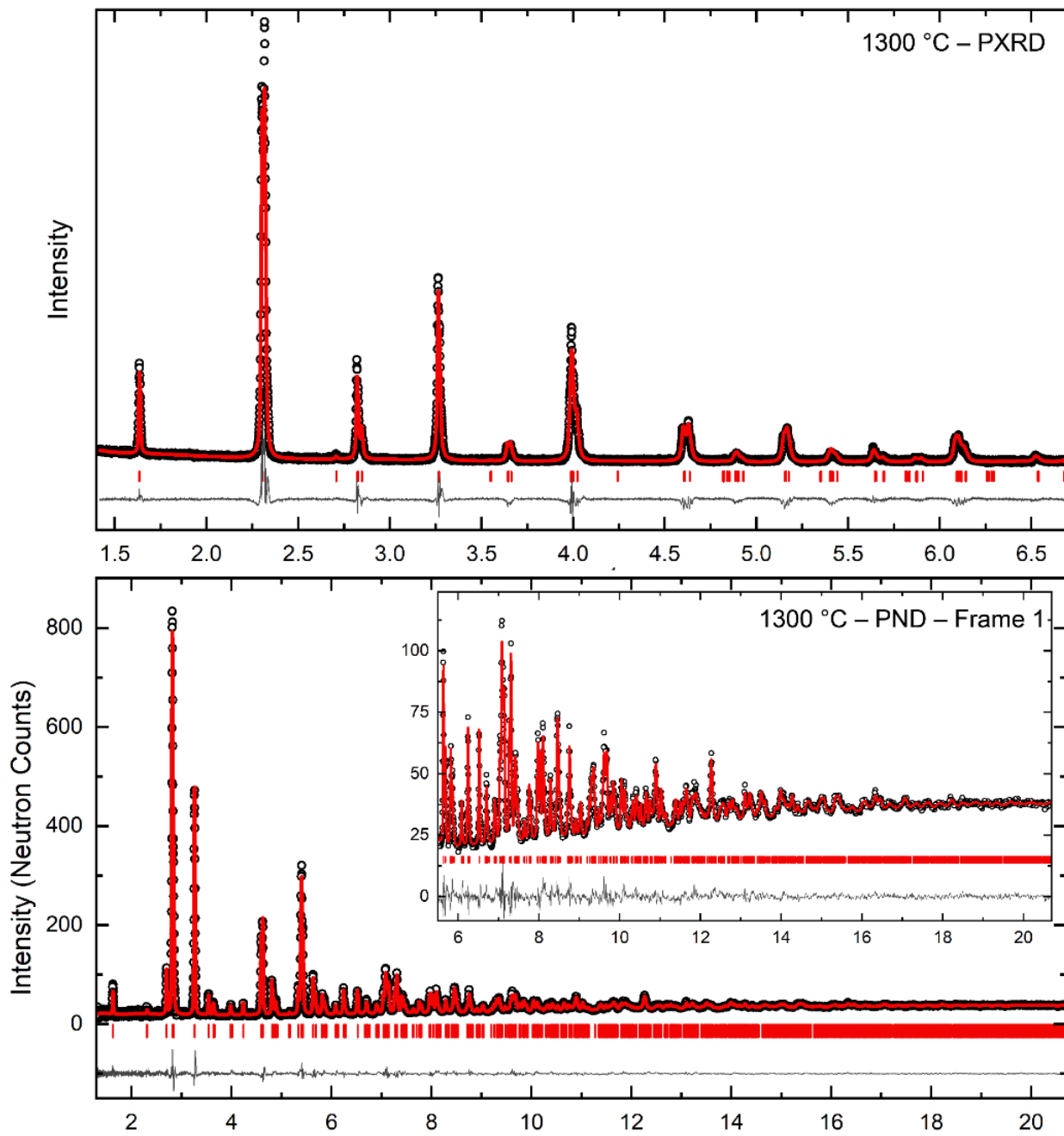


Figura 4.10: Refinamento do padrão de difração de raios X no segmento superior e o refinamento de difração de nêutrons no segmento inferior, da amostra LSCMO1300

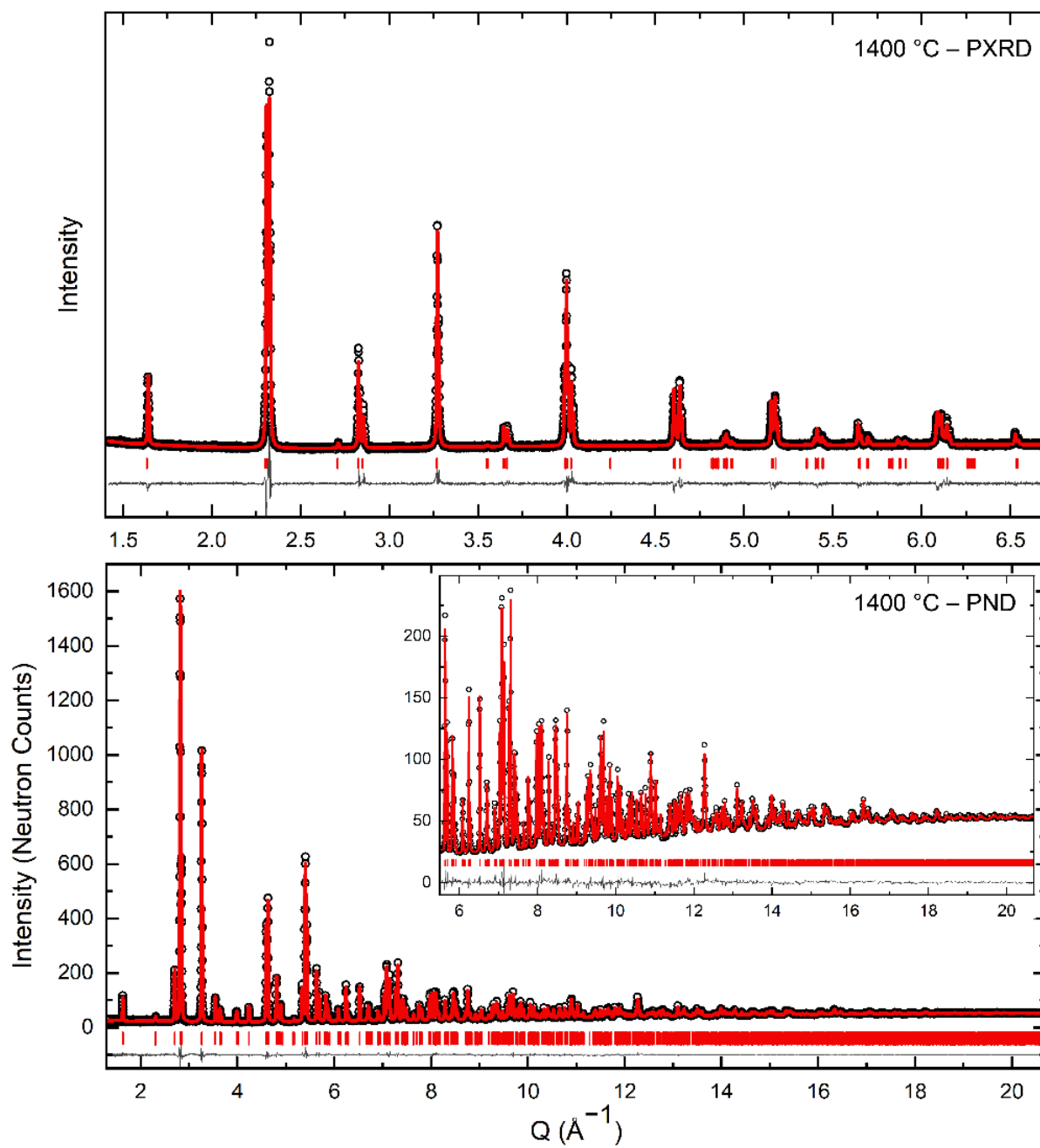


Figura 4.11: Refinamento do padrão de difração de raios X no segmento superior e o refinamento de difração de nêutrons no segmento inferior, da amostra LSCMO1400.

Tabela 4.3: Parâmetros de rede obtido através do refinamento simultâneo de Rietveld da DRXP e DNP.

Amostras	Grupo espacial	a (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
LSCMO 1100	$R\bar{3}c$	5.46306(7)	13.2830(4)	343.320(9)
LSCMO 1200	$R\bar{3}c$	5.46809(4)	13.2638(2)	343.455(5)
LSCMO 1300	$R\bar{3}c$	5.46788(3)	13.2636(1)	343.423(3)
LSCMO 1400	$R\bar{3}c$	5.46910(4)	13.2523(2)	343.284(4)

A Tabela 4.4 apresenta os parâmetros térmicos, B_{eq} (em que $B_{eq} = 8\pi^2U$), e de ocupação, no caso B_{eq} representa o deslocamento térmico isotrópico de um átomo que se relaciona com U como forma de um fator de deslocamento. Embora o primeiro parâmetro térmico obtido não seja semelhante quando comparadas as outras amostras analisadas, no segundo já é possível observar similaridade. Isso ocorre principalmente nos valores de ocupação dos íons de Co e Mn, que estão dentro do erro em quase todas as amostras - exceto na amostra LSCMO1100, em que a soma dos valores de ocupação não resulta em um valor próximo de 1.

Tabela 4.4: Parâmetros de ocupação e térmicos do refinamento de Rietveld da DNP.

Amostras LSCMO	Ocupação					B_{eq} (Å ²)		
	La	Sr	Co	Mn	O	La & Sr	Co & Mn	O
1100	0.739(5)	0.250(5)	0.483(2)	0.493(2)	1.000(1)	0.450(3)	0.08(4)	0.651(3)
1200	0.749(4)	0.250(4)	0.490(2)	0.509(2)	1.000(1)	0.586(4)	0.68(3)	0.916(3)
1300	0.749(4)	0.251(4)	0.491(2)	0.509(2)	0.997(1)	0.497(4)	0.89(3)	0.749(5)
1400	0.744(3)	0.256(3)	0.499(1)	0.501(1)	0.9976(8)	0.469(2)	0.35(2)	0.787(2)

Ainda sobre a mesma tabela, deve-se levar em conta que os valores de ocupação são uma poderosa informação para especificar a fórmula química, resultando em $La_{1.477}Sr_{0.500}Co_{0.967}Mn_{0.987}O_{6.000}$ para a amostra LSCMO 1100, $La_{1.500}Sr_{0.498}Co_{0.978}Mn_{1.02}O_{6.00}$, para a LSCMO 1200, $La_{1.500}Sr_{0.504}Co_{0.984}Mn_{1.02}O_{5.982}$ para a LSCMO1300 e $La_{1.488}Sr_{0.510}Co_{0.996}Mn_{1.002}O_{5.988}$ para a LSCMO1400. Importante se atentar também que às informações de ocupação estão correlacionadas com o desordenamento por substituição dos sítios e, devido à presença de metais de transição,

que são conhecidos por governar as propriedades físicas nas perovskitas, a estrutura cristalográfica das amostras de LSCMO possuem uma razão entre cobalto e manganês de ≈ 0.98 , ≈ 0.96 , ≈ 0.96 , e $\approx 0.99\%$. Vale ressaltar que foram testados outros refinamentos nos padrões de DN, como, por exemplo, a utilização de uma estrutura $R-3c$ modificada, na qual era possível separar os íons de Mn e Co em sítios distintos. Essa modificação gerou resultados de qualidade inferior, o que reforça a hipótese de que os dados provavelmente são melhor representados pelo modelo $R-3c$ - uma estrutura desordenada, na qual Co e Mn compartilham o mesmo sítio cristalográfico. Portanto, sugere-se que, devido à razão entre cobalto e manganês ser muito próxima de 1, implica que a probabilidade de desordem em ambas as amostras é similar apontando que a desordem química é similar entre todas as amostras.

Capítulo 5 - Magnetostática

Neste capítulo de magnetostática, o estudo será voltado para os fenômenos magnéticos em um regime em que as variáveis (parâmetros físicos) são independentes da dimensão temporal. Essa abordagem traz uma análise detalhada das propriedades intrínsecas dos sistemas magnéticos e se resume a experimentos de variação da magnetização em função da temperatura (M vs. T) e da resposta da magnetização sob o campo magnético (M vs. H). Dessa forma, serão apresentados os resultados da magnetometria e das transições de fases magnéticas, das interações entre momentos magnéticos e dos fenômenos de efeito SEB e CEB.

5.1 Magnetização por temperatura

De acordo com o exposto na fundamentação teórica, os efeitos *convencional* e *spontaneous* do *exchange bias* eram esperados como resultados das análises realizadas em PD de $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMnO}_6$. Isso se dá devido à coexistência de múltiplas interações magnéticas. A investigação dessas amostras é bastante interessante, quando realizadas medidas de magnetização em função da temperatura – que nesse trabalho variaram entre 395 a 5 K, mediante resfriamento sem aplicação de campo magnético inicial (sigla em inglês ZFC) e resfriamento sob campo aplicado (FC). Os resultados estão representados nos painéis da Figura 5.1 e 5.2. Em preto, está a curva ZFC e, em azul, a FC, ambas sob um campo magnético aplicado $H_{dc} = 100$ Oe e de $H_{dc} = 2500$ Oe.

Inicialmente, observa-se na Figura 5.1 que a magnetização da curva FC diminui o seu valor máximo conforme a evolução da temperatura de sinterização. Essa mesma diminuição também é constatada com o campo magnético aplicado de 2500 Oe. Além disso, identificam-se nas duas curvas (ZFC e FC) da Fig. 5.1 certas anomalias, que indicam variações significativas nas tendências das curvas. Conforme discutido nos capítulos anteriores, tais variações apontam para possíveis transições magnéticas que ocorrem em função da temperatura. Portanto, fica perceptível que esse comportamento ocorre em torno de 160 K e 180 K. Sob o regime de um campo ainda mais intenso (2500 Oe), observa-se novas regiões anômalas nas curvas ZFC e FC, conforme apresentado na

Fig. 5.2. Entende-se, aqui, que essa outra anomalia denota uma transição magnética em torno de 75 K para todas as amostras LSCMO.

A interpretação desses resultados, como a tendência de redução da magnetização máxima em relação ao tamanho da amostra, é bem descrita por Andrade *et al.* [90] em nanopartículas de manganitas $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$, com variações de 45 a 225 nm; por Huang *et al.* [91], em manganitas $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$, com tamanhos variando de 40 a 1000 nm; e de cobaltitas $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CoO}_3$, com dimensões entre 135 e 240 nm, obtidas em temperaturas de 800 e 1000 °C [92]. Isso é justificado pelos autores como uma presença da fase antiferromagnética, que se intensificaria com o aumento do tamanho da partícula, ou pelo surgimento de camadas de SG nas interfaces superficiais das cobaltitas. Relevante trazer também resultados que analisaram amostras mais semelhantes às do presente trabalho, como aqueles que tratam de nanopartículas de $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$. Esses resultados indicam magnetização crescente com o aumento da temperatura de sinterização, como 600 a 1000 °C [83] e 700 a 1000 °C [93]. Entretanto, em temperaturas mais elevadas, como 1300 °C, Liu *et al.* [83] notam uma diminuição na magnetização devido à formação de agregados de desordem de antifase. Por fim, em nanopartículas de $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiMnO}_6$, com diferentes tamanhos (32 a 150 nm), os resultados de Wenjie *et al.* [94] apontaram a mesma tendência observada aqui. Um outro ponto sobre o material $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ é que a formação de uma segunda fase ferromagnética, em mais baixa temperatura, próxima a 90 K, acontece por conta da presença de vacâncias de oxigênio na estrutura [95].

Deve-se notar também que, com o aumento da temperatura de sinterização das amostras, a sobreposição das curvas FC e ZFC tornam-se mais evidente, bem como a anomalia em 180 K. Nesse ponto, a bifurcação destas curvas se desloca para um valor mais baixo da temperatura. Esse comportamento tem sido visto em sistemas frustrados com competição de fases magnéticas [96,97], o que significa que a frustração de *spin* tem grande possibilidade de ser observada neste sistema. Além disso, é esperado que comportamento *spin glass* esteja no sistema, como mostram os estudos dos compostos de $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ e $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ [14,85,98].

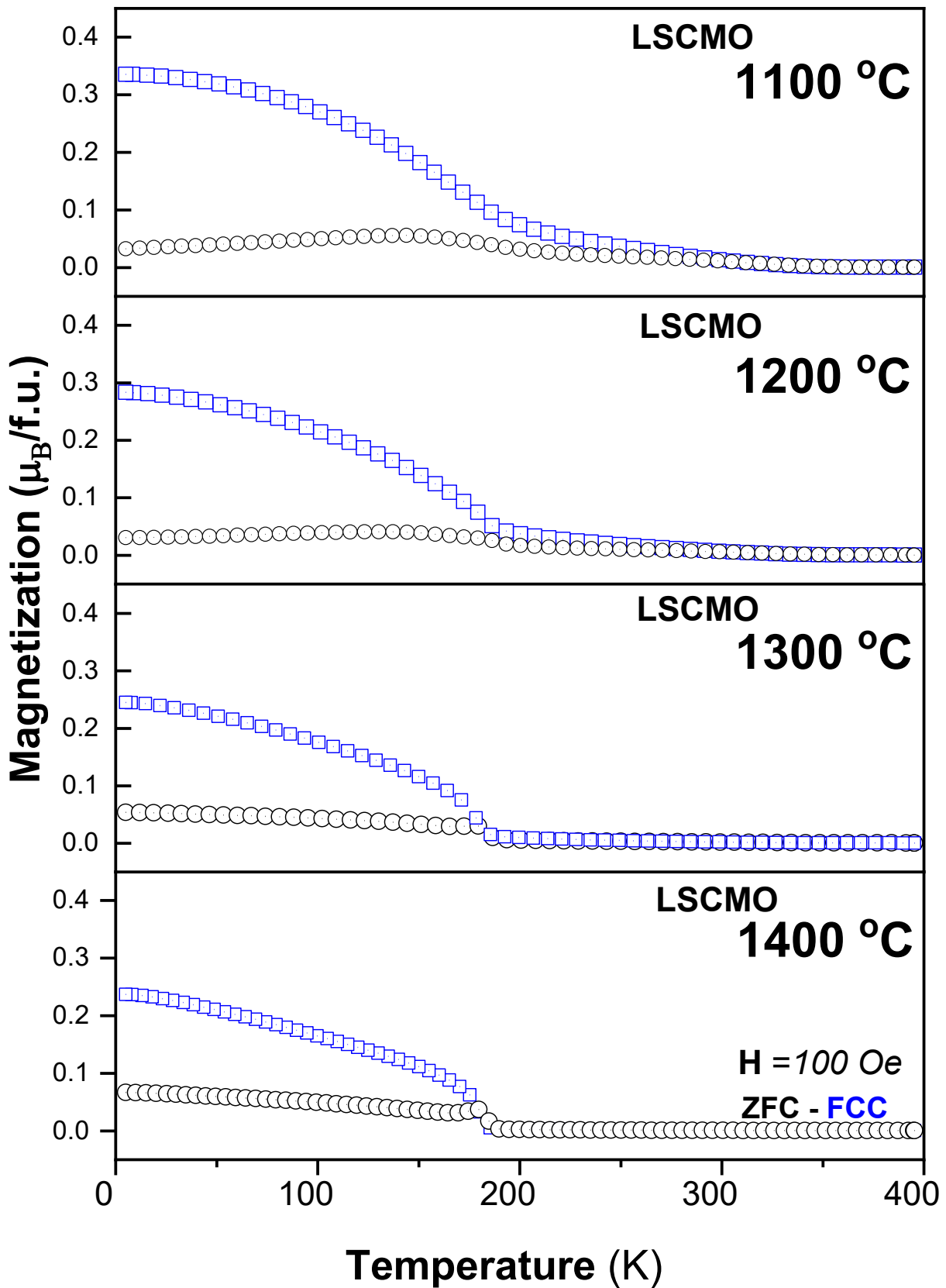


Figura 5.1: Magnetização em função da temperatura *zero field cooling* (preto) e *field cooling cooled* (azul) das amostras de LSCMO sob o campo de 100 Oe.

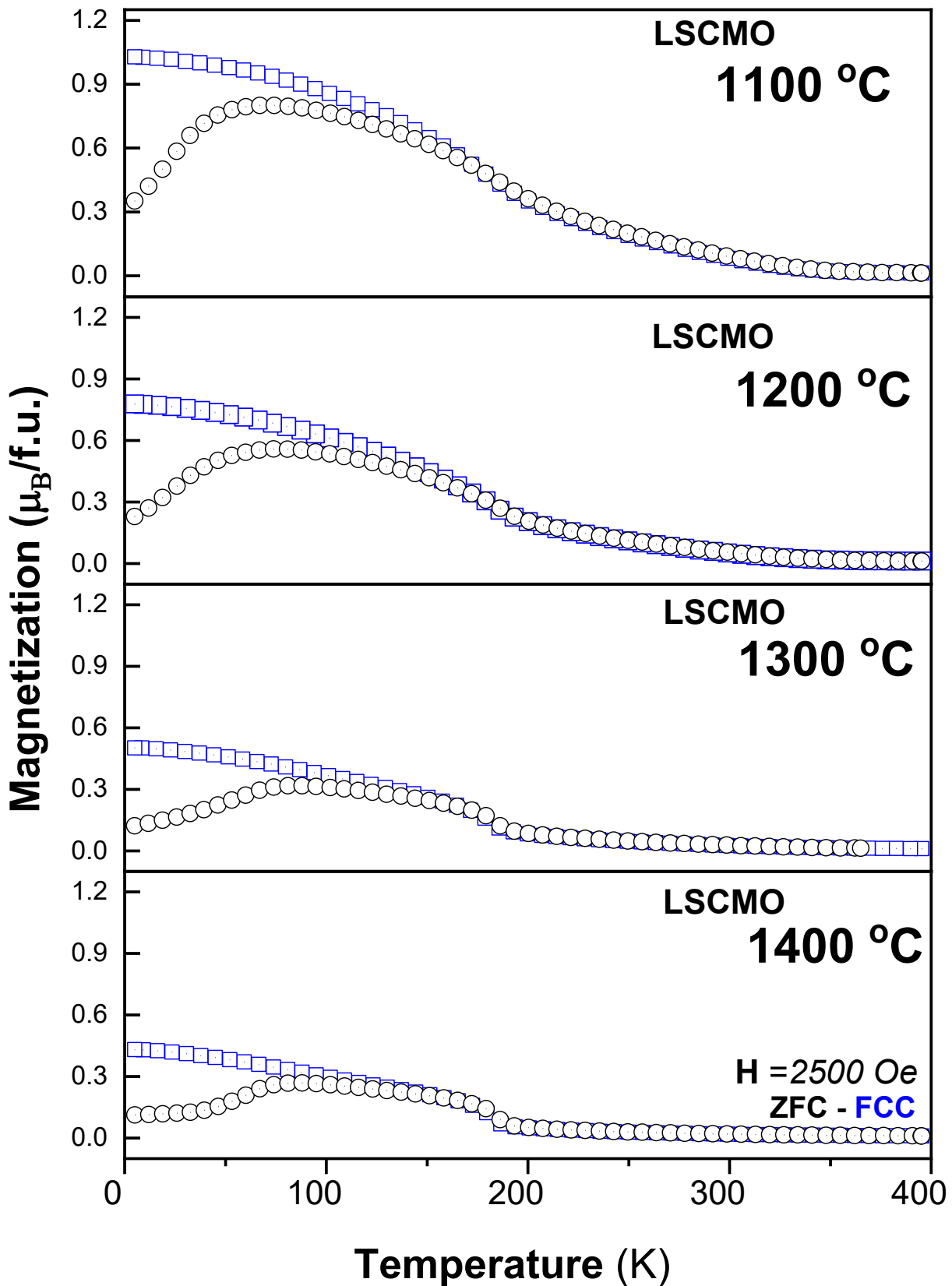


Figura 5.2: Magnetização em função da temperatura para *zero field cooling* (preto) e *field cooling cooled* (azul) das amostras de LSCMO 1100, 1200, 1300 e 1400 sob o campo de 2500 Oe.

Ainda sobre a bifurcação das curvas ZFC e FC, no gráfico de campo magnético aplicado a 2500 Oe, observa-se a diminuição da magnetização em torno de 75 K que, comparado a curva de campo aplicado de 100 Oe, parece intensificar a anomalia com o campo magnético. *A priori*, isso só reforça a possível presença da frustração de *spin*, visto que esse sistema é caracterizado por *spins* magnéticos que interagem entre si de forma desordenada e aleatória. Sendo assim, a referida transição, que ocorre em temperatura mais baixa (75 K) foi observada neste composto como uma possível temperatura de transição vítrea e tal fenômeno já foi observado em perovskita de LaSrFeCoO₆ [99,100]. Nesse trabalho, esse comportamento é abordado como uma desordem de antisítio, que promove a dinâmica de domínio pelas interações FM e AFM.

Com o intuito de compreender com precisão as temperaturas de transições magnéticas descritas até agora, utilizou-se a curva ZFC, normalizada pelo campo magnético aplicado (100 Oe). Através dessa nova curva, procedeu-se ao cálculo da derivada da susceptibilidade magnética. Essa abordagem permite a identificação com mais exatidão das temperaturas de transição magnética nos materiais. Conforme mostra a Figura 5.3, todas as amostras exibem um mínimo global em torno de 185 K e um mínimo local em torno de 160 K (marcados pelas linhas tracejadas) pouco evidente. No entanto, é importante salientar que a derivada da magnetização em função da temperatura não foi categórica para confirmar outras anomalias em mais baixas temperatura dos gráficos de *M vs. T*. Apesar da técnica de magnetometria por amostra vibrante não especificar o tipo de interação magnética em determinada temperatura, aqui se observa que o comportamento manifestado nas amostras desse trabalho assemelha-se com às investigadas por Coutrim *et al.* [14], que também identificaram uma transição em mais baixa temperatura e outra em temperatura mais alta, que se aproximam dos valores das transições apresentadas neste trabalho. A origem destas transições encontra explicação no fenômeno da temperatura de ordem ferromagnética (T_C), que é resultado de interações de íons $\text{Co}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$ (~185 K) e $\text{Co}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$ (~160 K). Dessa forma, tais interações, referidas como acoplamentos ferromagnéticos T_{C1} e T_{C2} , contribuem para o cenário observado com os gráficos de magnetização por temperatura.

Por fim, já foi reportado na literatura que o composto La₂CoMnO₆ é caracterizado em grande parte por configurações de Co^{2+} e Mn^{4+} . Essa configuração forma uma interação de *superexchange*, categorizada como uma transição ferromagnética de $\text{Co}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$ [26]. O desbalanceamento de cargas promovido pela ocupação de Sr^{2+} nos sítios

de La^{3+} induz alterações nas valências dos íons de cobalto e/ou manganês, levando a valências mistas nos metais de transição. Consequentemente, espera-se mais de uma transição magnética, devido às diferentes interações magnéticas presentes no sistema. Observa-se, também, que a literatura descreve que o composto sem dopante (LCMO) pode ter valências mistas, como $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ e $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ - algo que é incomum, mas foi justificado por conta do tratamento térmico, que induziu a formação de fronteiras de antifase [101].

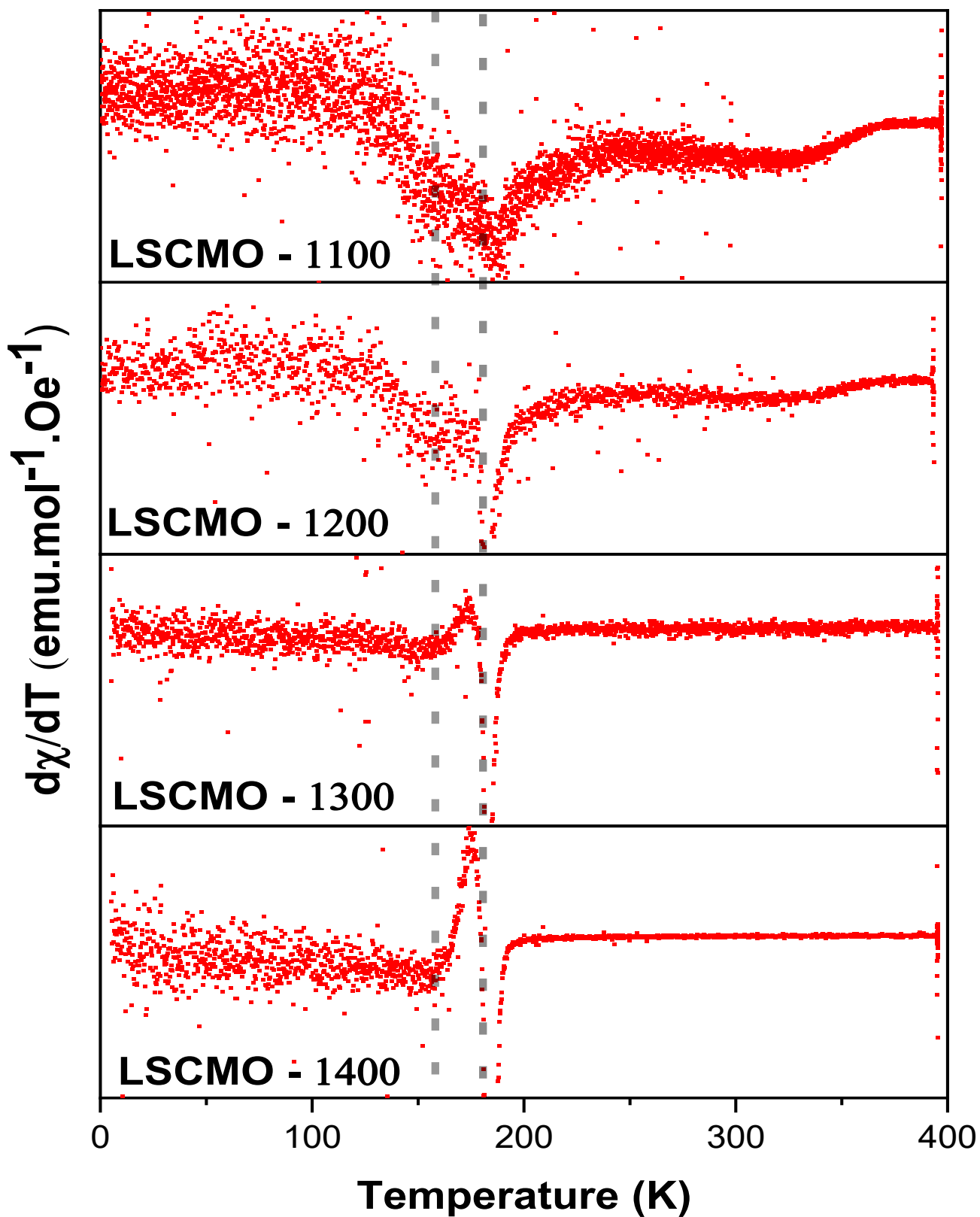


Figura 5.3: Gráfico da derivada de χ pela temperatura dos dados de *zero field cooling* a 100 Oe.

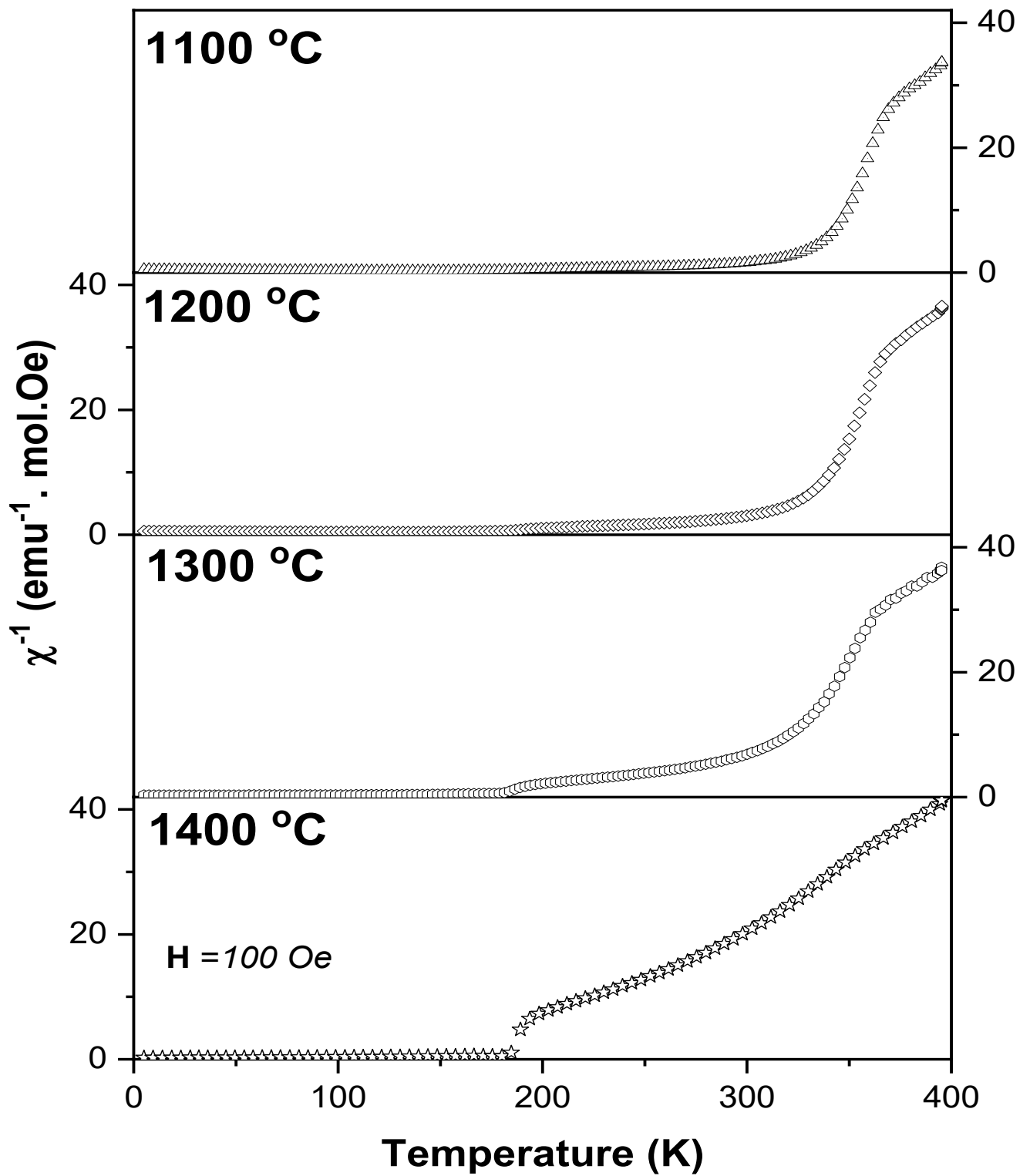


Figura 5.4: Painéis da curva do inverso da susceptibilidade magnética a um campo aplicado de 100 Oe respectivos as amostras de $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$.

A figura 5.4 mostra o gráfico do inverso da susceptibilidade magnética (χ^{-1}) da curva ZFC em função da temperatura (T). Como foi visto na revisão bibliográfica, espera-se, para um sistema paramagnético, uma tendência linear acima da temperatura de transição de fase ferromagnética, conforme a lei de Curie-Weiss (CW) [39]. Nesse contexto, a tendência se expressa por um ajuste linear na região de alta temperatura, no qual o coeficiente linear se relaciona à constante $\theta_{\text{Curie-Weiss}}$, e o coeficiente angular ao inverso da constante de Curie. Contudo, a análise dos dados entre 300 e 400 K não apresenta a tendência linear esperada para o modelo Curie-Weiss no estado paramagnético. O comportamento observado nessa faixa de temperatura pode ser interpretado a partir de uma possível presença de fase de Griffiths entre a T_{C1} e um ponto em mais alta temperatura. Para elucidar essa investigação, aplicam-se diferentes campos magnéticos para que seja possível obter o expoente de Griffiths, conforme mostra a Figura 5.5.

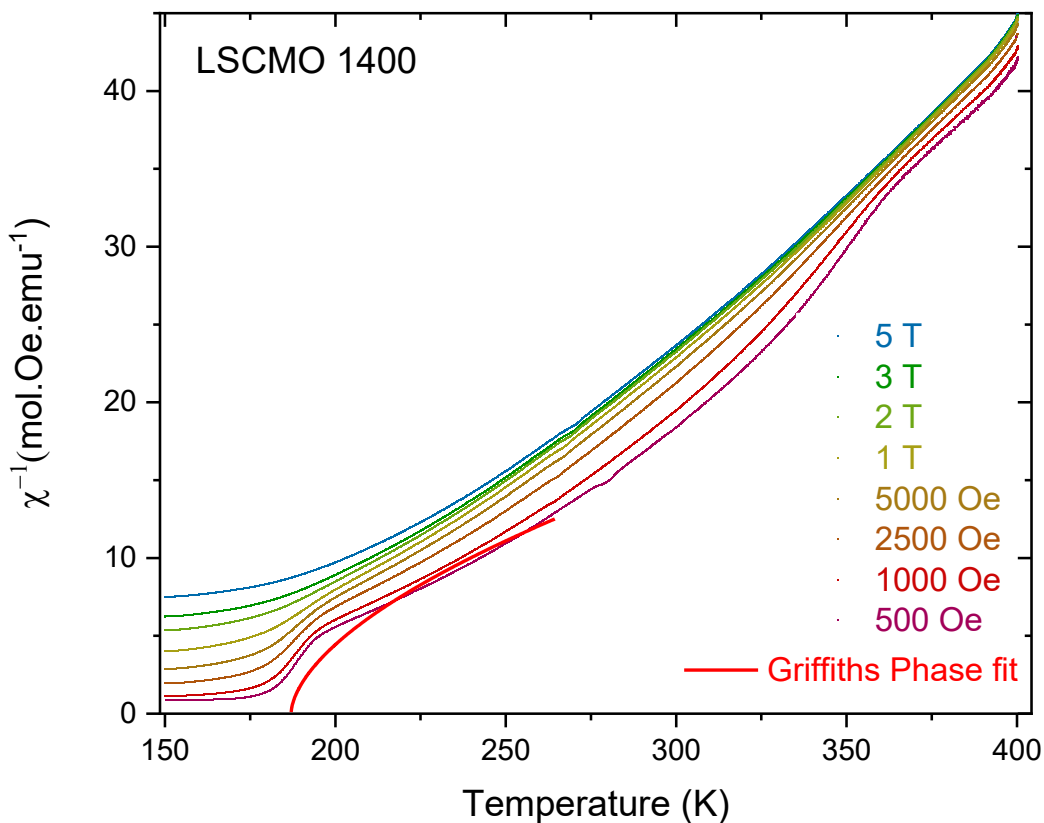


Figura 5.5: Curva do inverso da susceptibilidade magnética sob diferentes campos magnéticos para amostra LSCMO1400, variando de 500 Oe a 5 Tesla. Em vermelho está o ajuste da fase de Griffiths para curva de campo de 500 Oe.

Na seção de fundamentação teórica, foi abordado que a fase de Griffiths geralmente pode ser explicada através da seguinte relação de potência: $\chi - 1 \propto (T - T_{CR})^{1-\lambda}$. Essencialmente, esta equação representa uma versão adaptada da lei de Curie-Weiss, com um expoente menor do que um. O valor do expoente λ é altamente sensível à escolha do valor de T_{CR} . Em uma situação convencional, esse valor deveria ser próximo da temperatura de Curie, ou seja, $T_{CR} = T_C$. Ao tentar ajustar a curva com os valores obtidos para T_C , observou-se que não era possível encontrar um modelo que a representasse adequadamente. Isso sugere a necessidade de considerar outros valores para o parâmetro T_{CR} . Portanto, a utilização de diferentes valores para esse parâmetro implica na exploração de uma fase de Griffiths não convencional. Especialmente neste trabalho, essa abordagem pode requerer outras formas de caracterização que ainda não foram realizadas.

É fundamental identificar regiões que se ajustem adequadamente à estritamente paramagnética pois, com base na modelagem dessa fase, determina-se os valores do momento efetivo (μ_{eff}) das amostras, que são cruciais para investigação da valência dos cátions. Mediante leitura do trabalho de Goodenough [26], percebeu-se que o estado paramagnético se encontra em temperaturas que excedem o limite do módulo do equipamento (acima de 400 K). Para explorar isso, recorreu-se ao módulo *Oven* do instrumento experimental *Dynacool*, capaz de alcançar temperaturas de até 1000 K. Contudo, vale ressaltar que as medições utilizando este módulo devem começar a partir de 300 K, como é mostrado nos gráficos das amostras de LSCMO 1100, 1200, 1300 e 1400 na Figura 5.6. Adicionalmente, observa-se que o inverso da susceptibilidade, no intervalo de 300 a 1000 K, está sob dois campos magnéticos aplicados, 9 T e 4 T, e em todos eles a tendência linear parece estar acima de 600 K.

O ajuste linear nesta região de mais alta temperatura prevê, pela equação 2.11, os valores dos coeficientes θ_{CW} e C . Já com a equação 2.7 obtém-se o valor do momento magnético efetivo associado aos íons MT presentes em cada amostra. Com este método, a análise torna-se mais precisa em relação aos resultados dos valores de contribuição magnética dos íons. Portanto, os valores observados do ajuste das curvas foram de 4.7(1), 5.5(1), 5.5(2) e 5.5(1) μ_B para as amostras LSCMO1100, LSCMO1200, LSCMO1300 e LSCMO1400, respectivamente. Todas essas informações mencionadas foram reunidas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Resultados obtidos a partir das curvas de magnetização versus temperatura e do ajuste do inverso da susceptibilidade.

	LSCMO 1100	LSCMO 1200	LSCMO 1300	LSCMO 1400
T_{C1} (K)	~185	~185	~185	~185
T_{C2} (K)	~150	~150	~150	~150
T^* (K)	60	66	74	74
θ_{CW} (K)	301	298	282	268
C	2.82	3.78	3.86	3.72
μ_{eff} (μ_B)	4.7	5.5	5.5	5.5

De forma intrigante, as temperaturas de Curie-Weiss (θ_{CW}) apresentam valores positivos maiores que a T_{C1} e seguem uma tendência decrescente com a evolução da temperatura do tratamento térmico. Esta evidência conduz à confirmação de que as amostras possuem comportamento ferromagnético devido ao valor positivo. A interpretação para a tendência decrescente pode ser dada pela diminuição da probabilidade de interações ferromagnéticas por conta da presença de fases antiferromagnéticas. Essa ideia é embasada pelo trabalho de Nguyen *et al.*[102], que apresentam um sistema de competição de interações de troca FM e AFM em uma simulação de Monte Carlo. Segundo ela, conforme a probabilidade de interações FM aumenta, o valor de θ_{CW} desloca para maiores temperaturas.

As amostras de LSCMO 1200, 1300 e 1400 resultaram um mesmo valor de momento magnético efetivo, diferentemente da amostra LSCMO 1100, que apresenta o menor valor. Uma possibilidade de resposta para isso está no fato de uma maior vacância dos metais de transição (Co e Mn) culminar em diminuição da parcela da contribuição de algum momento magnético de um dos cátions. Frise-se que a vacância é uma observação dos resultados do fatos de ocupação. Isso reduziria o valor do momento magnético efetivo. Para chegar a tal conclusão, foi necessária uma análise por meio de difração de nêutrons.

Para caracterizar a valência em cada amostra, com o valor do momento magnético efetivo, deve se levar em conta a soma dos momentos magnéticos possíveis e a presença das principais interações apontadas pela investigação da magnetização por temperatura. Sendo assim, a soma se dá pela equação 5.1 e, através dela, pode se calcular os valores

teóricos da configuração de *high spin* e *low spin*, conforme mostra a tabela 5.2, que diferencia os valores do momento efetivo de cada um dos metais de transição e valência.

$$\mu_{\mu_{eff}} = \sqrt{\mu_{\beta}^2 g^2 ([cS(S+1)_{Co} + S(S+1)_{Mn}])} . \quad (5.1)$$

Tabela 5.2 – Momento magnético efetivo teórico de cada configuração eletrônica.

Metal de transição	$\mu_{eff} (\mu_B)$					
	Co ²⁺	Co ³⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	Co ²⁺ e Mn ⁴⁺	Co ³⁺ e Mn ³⁺
<i>High spin</i>	3.873	4.898	4.898	3.873	5.47	6.91
<i>Inter. spin</i>	-	1.732	-	-	-	5.67
<i>low spin</i>	1.732	0	2.823	3.873	4.23	4.07

Neste ponto, torna-se relevante mencionar que as configurações eletrônicas de cada cátion metálico possibilitam estimar a proporção de cada valência em relação à configuração de *spin*. Esse resultado é um valor numérico, chamado de momento efetivo experimental, que pode ser comparado com os valores teóricos para estimar a proporção de cada identidade magnética. Essa abordagem fundamenta-se na aplicação da Equação 5.2, na qual 'x' representa a porcentagem inicial para Co²⁺ e 'y' a de Mn⁴⁺. Se espera que essas configurações eletrônicas estejam em maior quantidade nesses compostos devido à T_{c1} observada em temperatura mais elevada. Para conciliar essas estimativas, torna-se necessário assumir condições iniciais, sendo a primeira delas que as porções de Co²⁺ e Mn⁴⁺ sejam superiores a 50%. Como isso leva a inúmeros resultados possíveis, segue-se a análise para assegurar melhores condições de cálculos. A continuidade desse raciocínio ocorrerá após a interpretação das curvas de XAS a seguir.

$$\mu_{eff} = \sqrt{x \cdot \mu_{Co_{HS/LS}^{2+}}^2 + (1-x) \mu_{Co_{HS/LS}^{3+}}^2 + y \cdot \mu_{Mn_{HS/LS}^{4+}}^2 + (1-y) \mu_{Mn_{HS/LS}^{3+}}^2} . \quad (5.2)$$

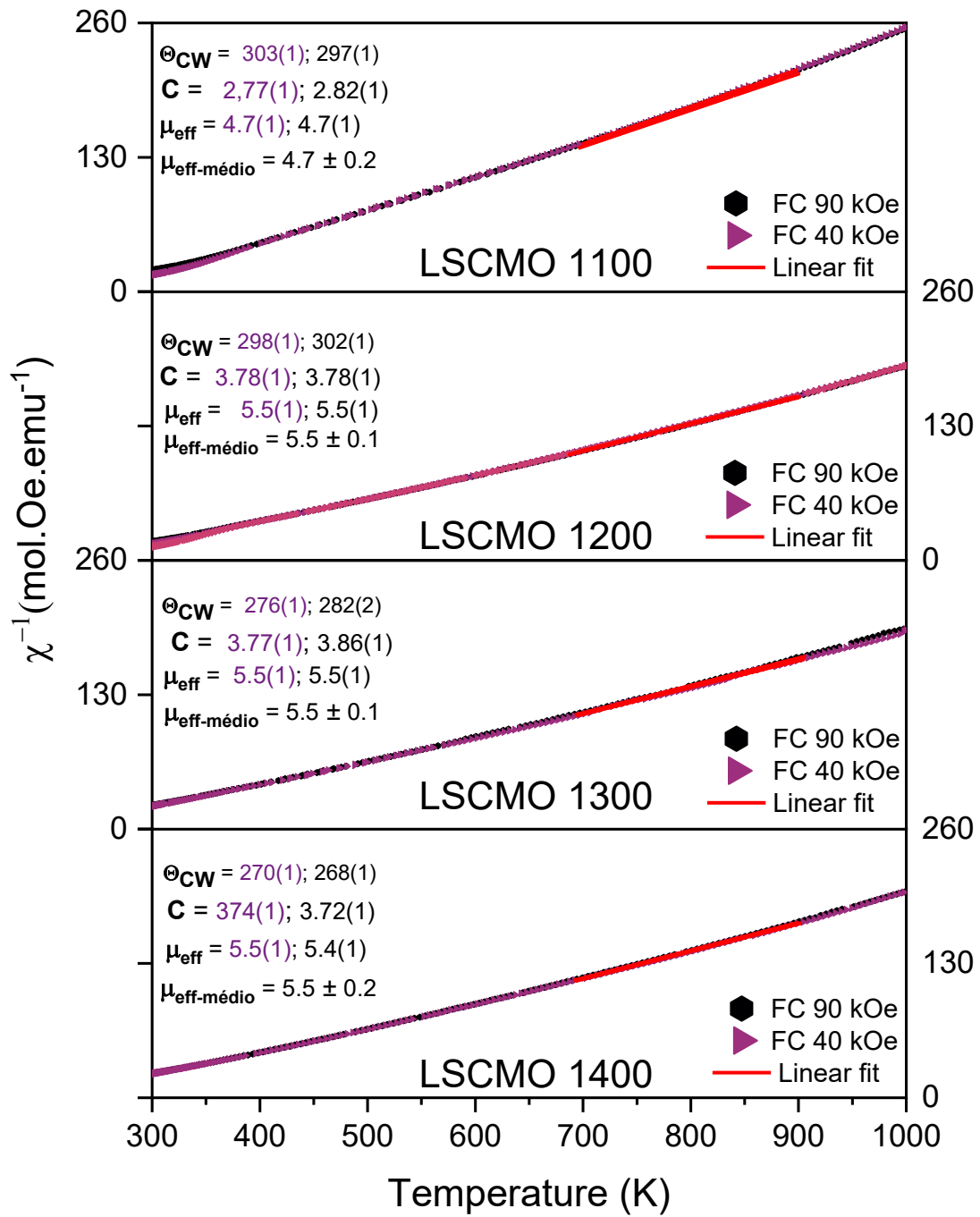


Figura 5.6: Curvas do inverso de χ sob 3 diferentes campos magn\u00e9ticas aplicado, como 90 kOe, 40 kOe e 10 kOe. No canto superior esquerdo, encontram-se os par\u00e2metros obtidos do ajuste de cada curva correlacionado pela cor da legenda \u00e0 direita.

5.2 Absorção de raios-X (XAS)

A fim de conduzir uma análise minuciosa dos estados de valência dos íons de Cobalto (Co) e Manganês (Mn) presentes nas amostras, foram feitos experimentos de Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS) no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), pelo colaborador Ricardo Reis. Mais especificamente, as medidas feitas foram de XANES (Espectroscopia de Absorção de Raios-X de Borda Próxima) nas regiões das bordas K, em faixas de energia que englobam tanto o Co quanto o Mn, em temperatura ambiente. Nas medidas referentes ao cobalto (Co), estabeleceu-se um intervalo de energia que se estendeu de 7740 a 7860 eV. Como forma de observar o padrão formado, foram também medidas amostras de CoO, como um padrão de valência de Co^{2+} , e Co_2O_3 como um padrão de Co^{3+} . Quanto ao manganês (Mn), as medições na borda K abrangeram uma faixa de energia que variou de 6556 a 6652 eV. Para avaliar as valências do Mn nas amostras, utilizou como referências o Mn_3O_4 , que indica o estado misto de Mn^{2+} e Mn^{3+} , e o MnSO_4 que é uma referência para o estado Mn^{2+} .

Na Figura 5.7, nota-se a curva de XANES referente a todas as amostras deste estudo, e os padrões de comparação. Nessa curva, fica evidente que os saltos são equivalentes em todas as amostras de LSCMO. Ao compará-los com o padrão de referência de CoO, observa-se uma notável semelhança, bem como com o padrão Co_2O_3 , em que a similaridade é mais evidente em torno de 7.80 keV e 7.84 keV. Nota-se que o salto de absorção das amostras de interesse se inicia com a curva de Co_2O_3 e coincide com o pico de CoO indicando valência mista (Co^{2+} e Co^{3+}) em todas as amostras.

Quanto à borda de Mn, conforme mostrado na Figura 5.8, todas as amostras exibem um padrão semelhante, indicando que possuem a mesma valência de manganês. O fato dos saltos, observados na curvas de absorção das amostras de interesse, estarem em posições energéticas significativamente maiores do que o salto do padrão MnSO_4 , indicam que a valência das amostras LSCMO é maior que +2. Ao mesmo tempo, a comparação com o padrão Mn_3O_4 indica a presença da valência mista $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

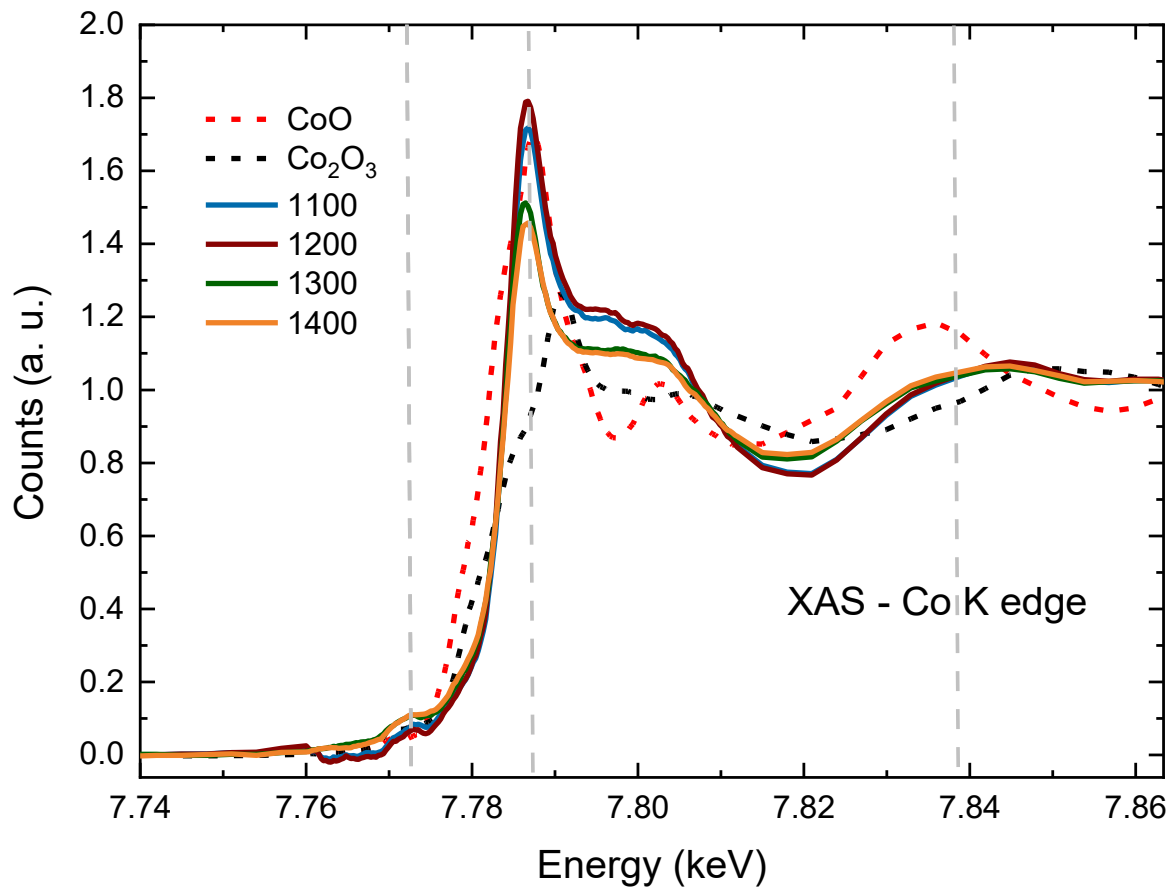


Figura 5.7: Espectro de absorção de raios-X na borda K do elemento de Cobalto das amostras de LSCMO 1100, 1200, 1300 e 1400.

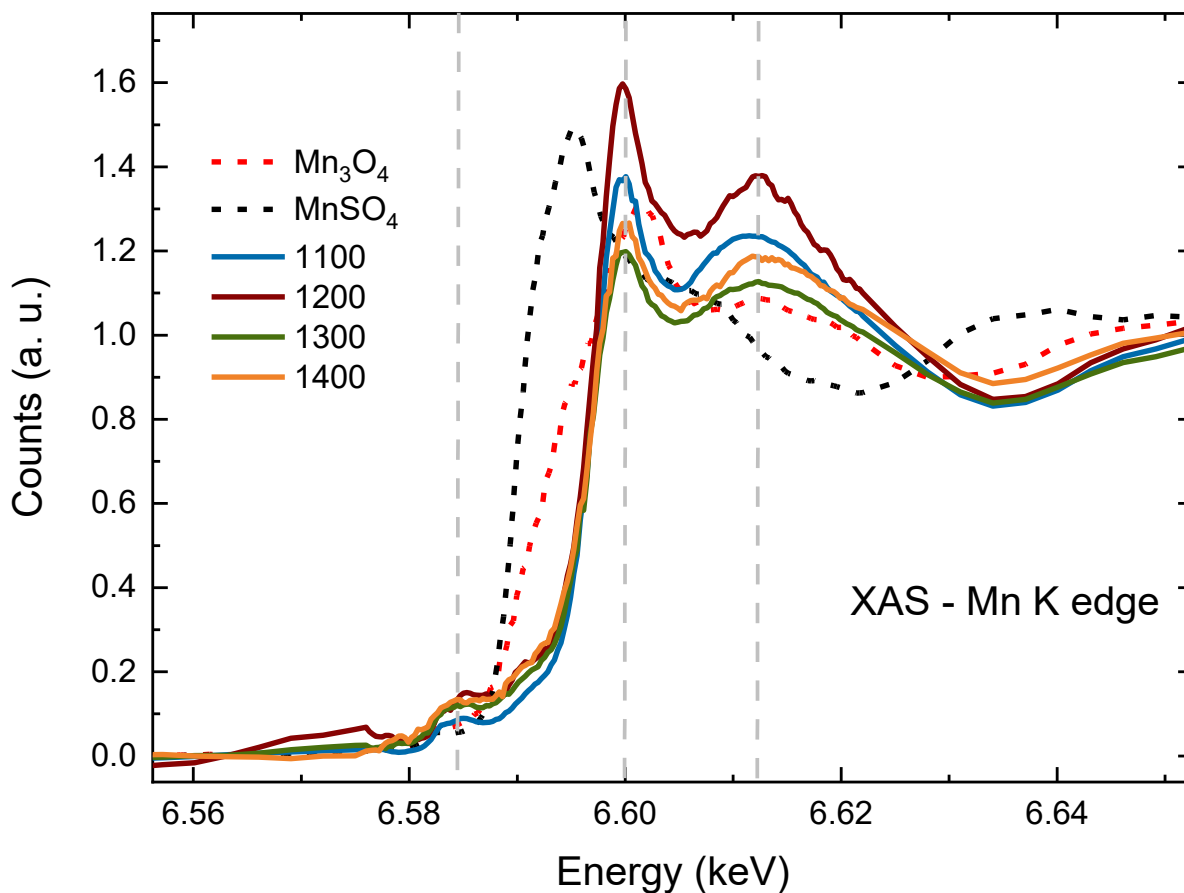


Figura 5.8: Espectro de absorção de raios-X na borda K do elemento de Cobalto das amostras de LSCMO 1100, 1200, 1300 e 1400.

As medidas de XANES servem como um indicador qualitativo para entender o comportamento conforme aumenta a temperatura de sinterização. Portanto, elas indicam que não há mudança no comportamento das curvas entre as amostras, indicando que não há mudança na valência entre as amostras. Ao confrontar essa informação com os dados anteriores do inverso da susceptibilidade, há uma divergência em relação à amostra LSCMO 1100, que será discutida a seguir. Para recapitular, as condições de contorno têm como cálculo os pesos das valências dos metais transição, que é igual para todas as amostras, e os termos ‘x’ e ‘y’ devem ser maiores do que 0.5 conforme apresenta Equação 5.2. Com um código numérico em *python* (em anexo neste trabalho), cria-se um *loop* para repetir diversas combinações de valores na equação 5.2, obtendo como condição que μ_{eff} calculado tenha no máximo uma diferença de 0.1% do experimental.

De forma específica, usa-se o valor do momento efetivo experimental das amostras LSCMO 1200, 1300 e 1400 ($5.5 \mu_B$), testa-se diferentes pesos nos parâmetros 'x' e 'y', que varia de 0.50 a 0.90 a um passo de 0.01. Com n laços, o código devolve como resposta vários valores com a combinação de diferentes estados de valência de cada MT, de tal forma que a diferença entre o valor do momento efetivo calculado e experimental seja menor que 0.1%. Diante dos resultados, percebe-se que a melhor combinação possível é de Co^{2+} *LS*, Co^{3+} *HS*, Mn^{3+} *HS* e Mn^{4+} , resultando em valores de $x = 0.50$, $y = 0.80$ e $\mu_{eff} = 5.50$. No caso do LSCMO1100, repete-se o mesmo protocolo, levando em conta o valor de $4.7 \mu_B$. Sob as condições especificadas, era esperado que a amostra LSCMO 1100 resultasse em valores de 'x' e 'y' similares ao das anteriores. A única possibilidade de ser alcançado um valor próximo de 4.7 seria se o Co^{3+} e o Mn^{3+} estivessem em *low spin*, na proporção de $x = 0.50$, $y = 0.93$ e $\mu_{eff} = 4.69$. Portanto, as informações obtidas até o momento sustentam a ideia de que ambas as amostras apresentam proporções de aproximadamente 50% de Co^{2+} , 50% Co^{3+} , 80 a 93% de Mn^{4+} e 7 a 20% de Mn^{3+} . Assim, formam-se interações ferromagnéticas majoritárias de Co^{2+} -O- Mn^{4+} e Co^{3+} -O- Mn^{3+} , justificando as transições magnéticas observadas na magnetização contra temperatura. O significado físico deste cálculo numérico leva em conta configurações de *spin* pouco prováveis em octaedros de uma estrutura de perovskita, como por exemplo, o Co^{2+} em *low spin* e Mn^{3+} em *low spin*.

O cálculo feito até aqui se baseia nos valores teóricos, que podem estar sujeitos a imprecisão devido à discrepância em relação ao valor do momento efetivo experimental. Em artigo da *Nature Communications*, Mugiraneza et al. [103] apresentam os valores de cada momento efetivo experimentalmente obtido, como Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} que em *HS* seriam aproximadamente de 4.8, 5.4, 5 e $4 \mu_B$, e para Mn^{3+} em *LS* é de $3.2 \mu_B$. Com essas informações, os novos cálculos seguiriam os pesos em uma proporção acima de 50% de Co^{2+} e Mn^{4+} , o que resultaria em um valor de momento efetivo de, pelo menos, $5.75 \mu_B/\text{f.u.}$ Esses valores não representam bem o sistema desse trabalho para as amostras de alto T_s (temperatura de sinterização).

Para obter uma interpretação física que seja fiel ao sistema estudado, é interessante comparar com o que já tenha sido observado na literatura; nesse contexto, vale a pena mencionar que o comportamento das curvas de XANES desse trabalho assemelha-se com o artigo feito por Coutrim et al. [14]. Nesse sentido, além do perfil de curva similar, o trabalho de Coutrim et al. [14] traz evidências da presença de Co^{3+} em

low spin ($0 \mu_B$). Com esta nova informação, o cálculo do momento efetivo resultaria na proporção de 0.6/0.4 de $\text{Co}^{2+} HS / \text{Co}^{3+} LS$ e 0.1/0.9 $\text{Mn}^{3+} HS / \text{Mn}^{4+}$ para LSCMO 1200/1300/1400, com o valor do momento efetivo em torno de $5.54 \mu_B$. Adotando esse raciocínio para LSCMO 1100, não são encontrados resultados equivalentes. Sendo assim, há maior probabilidade de que a proporção dos cátions na referida amostra seja de 0.3/0.7 para $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, 0.05 de Mn^{3+} em *LS* e 0.95 de Mn^{4+} , resultando em $4.84 \mu_B$, com 3% de diferença do valor experimental. Por fim, ao comparar essa nova análise com a previamente feita com os cálculos teóricos, os valores de “x” e “y” não divergem nas amostras de alto T_s . Devido à precisão dos métodos experimentais do artigo de Coutrim *et al.* [14], considerou-se pertinente determinar que essa análise seria a interpretação final. Vale a pena lembrar que a valência mista, promovida pela desordem eletrônica combinada à desordem catiônica, poderia ser intensificada pelo fenômeno da coalescência de grãos, induzindo a fase antiferromagnética das interações restantes de $\text{Co}^{3+}\text{-O- Co}^{3+}$, $\text{Mn}^{4+}\text{-O- Mn}^{4+}$ e $\text{Co}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$.

5.3 Magnetização por campo magnético

Dado o foco desse estudo, na investigação dos efeitos de *exchange bias* espontâneo e convencional, os dados obtidos das medições de magnetização em função do campo magnético foram submetidos a um protocolo de ciclos de resfriamento (ZFC) e aquecimento (FC) como descrito na parte experimental. Esse protocolo foi adotado para assegurar a reprodução das mesmas condições previamente reportadas na literatura para materiais policristalinos [13,14,59].

A sistemática realizada teve como parâmetros a temperatura em 5 K, e um campo máximo de 9 T, com variação (passos) de campo de 100 Oe/s. Essas medidas foram realizadas utilizando o mesmo aparato da Quantum Design que foi mencionado nas medidas de magnetização contra temperatura.

As Figuras 5.9 e 5.10 exibem as curvas de histerese correspondentes às amostras LSCMO 1100, 1200, 1300 e 1400, conforme ilustra a legenda dos gráficos. A Figura 5.9 representa a medida submetida à condição de resfriamento sem campo aplicado (ZFC) e a 5.10 com campo de 9 Tesla aplicado (FC). Observa-se nestes gráficos que alguns parâmetros do ciclo de histerese, como magnetização máxima (M_{max}) e magnetização remanente (M_{rem}), mudam para cada amostra, bem como o fenômeno de *exchange bias*.

Na Figura 5.8 é evidente que há o deslocamento da curva de histerese para a esquerda para todas as amostras. Isso significa que o efeito de *spontaneous exchange bias* (SEB), também chamado de *zero-field-cooled exchange bias* (ZEB), é observável. Os resultados da magnitude H_{SEB} , tais como magnetização máxima (M_{max}), magnetização de remanência (M_{rem}) e campo coercitivo (H_{coerc}), estão expostos na Tabela 5.3.

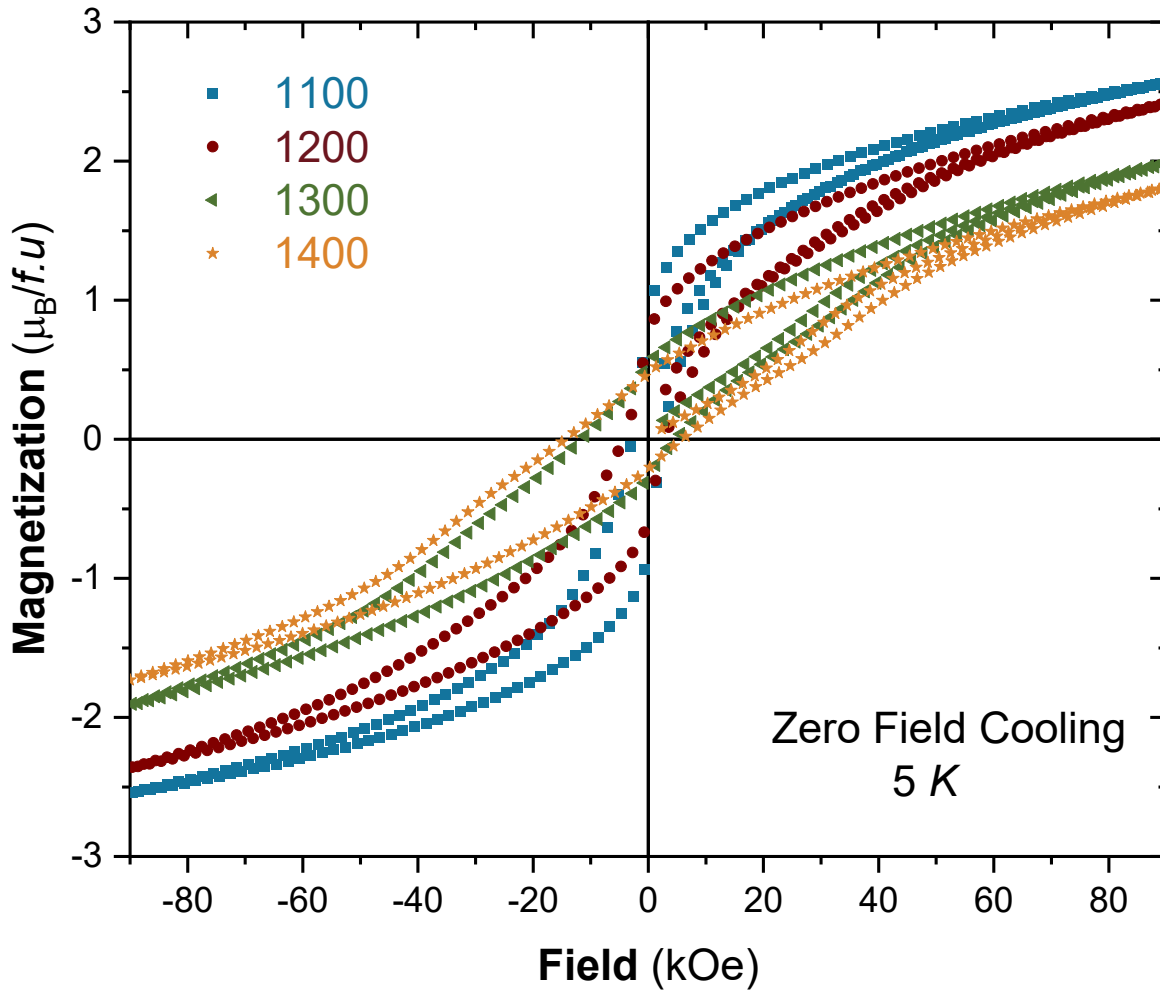


Figura 5.9: Magnetização por campo magnético aplicado no modo ZFC para as diferentes amostras de LSCMO. Os símbolos quadrado, círculo, triângulo e estrela representam as amostras LSCMO 1100, 1200, 1300 e 1400.

Tabela 5.3 - Principais resultados das curvas $\mathbf{M(H)}$ resfriado sob campo nulo das amostras de $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMnO}_6$ em diferentes temperaturas de sinterização.

	LSCMO 1100	LSCMO 1200	LSCMO 1300	LSCMO 1400
\mathbf{M}_{\max} ($\mu_B/\text{f.u}$)	2,55	2,41	1,97	1,81
\mathbf{M}_{rem} ($\mu_B/\text{f.u}$)	0,88	0,73	0,53	0,47
\mathbf{H}_{SEB} (Oe)	278,5	783	3544,5	4270,5
$\mathbf{H}_{\text{Coerc}}$ (Oe)	2695,5	3719	8001,5	10244,5

Conforme mostra a Tabela 5.3, os campos de *exchange bias* e coercitivo, em ambos os protocolos, seguem uma tendência crescente, diferente da magnetização positiva de saturação e remanente, que seguem uma linha decrescente.

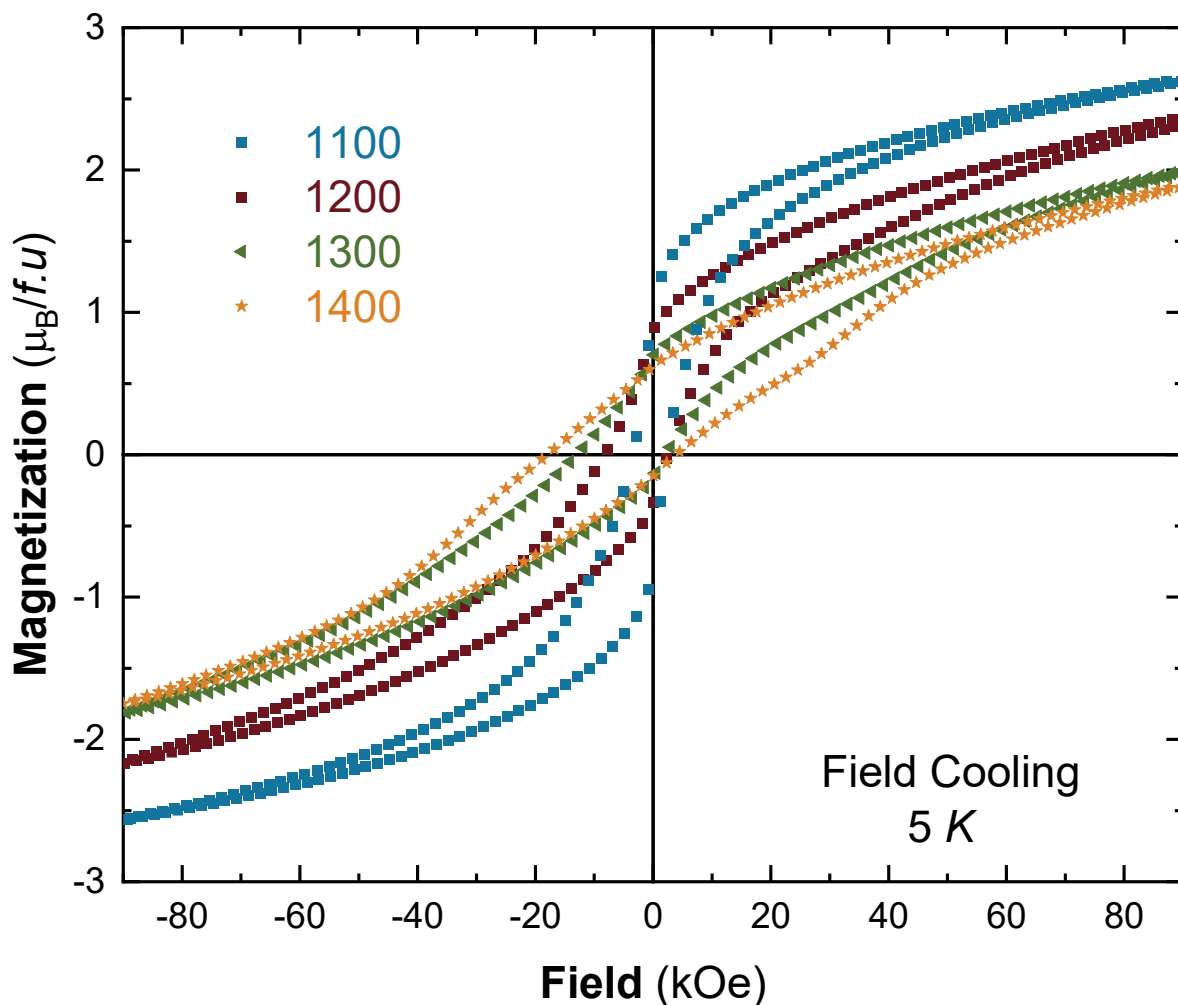


Figura 5.10: Magnetização por campo magnético aplicado no modo FC para as diferentes amostras de LSCMO. Os símbolos quadrado, círculo, triângulo e estrela representam as amostras 1100, 1200, 1300 e 1400.

O efeito de *convencional exchange bias* também está evidente com o deslocamento da curva de histerese para a esquerda. Os principais resultados derivados das curvas, tais como M_{\max} , M_{rem} , H_{CEB} e H_{coerc} foram compilados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Principais resultados das curvas $M(H)$ resfriado sob campo aplicado das amostras de $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMnO}_6$ em diferentes temperaturas de sinterização.

	LSCMO 1100	LSCMO 1200	LSCMO 1300	LSCMO 1400
M_{\max} ($\mu_B/f.u$)	2,61	2,38	1,98	1,87
M_{rem} ($\mu_B/f.u$)	1,04	0,8	0,68	0,62
H_{CEB} (Oe)	1391	2931,5	5160	7021
H_{Coerc} (Oe)	2939,5	5242,5	7546	10907

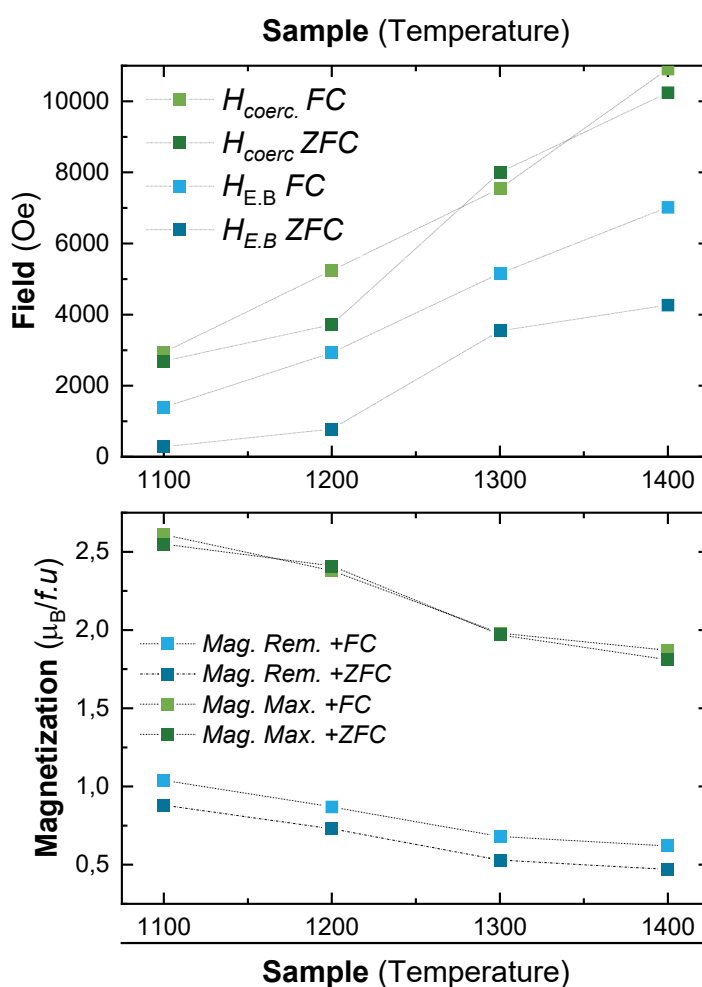


Figura 5.11: Panorama geral dos parâmetros da curva de histerese em função da temperatura de sinterização.

Com a finalidade de entender como estes comportamentos se correlacionam com a variação da temperatura de sinterização, foi feito um gráfico que reporta o campo de H_{ZEB} e H_{CEB} em função de T_s bem como a magnetização positiva de saturação e remanência localizado na Figura 5.11.

Dessa forma, evidencia-se que, nas Figuras 5.9, 5.10 e 5.11, a magnitude do fenômeno do *exchange bias* espontâneo e convencional seguem uma mesma tendência crescente à medida que a temperatura de síntese evolui. A relação observada em ambos os procedimentos está diretamente ligada à anisotropia de troca nas interfaces entre as fases ferromagnética (FM) e antiferromagnética (AFM). Portanto, especialmente no contexto do efeito SEB, as interfaces ativas podem ser compostas por uma combinação de FM/AFM/SG, como discutido anteriormente na fundamentação teórica e conforme observado previamente por Coutrim *et al.*[13,14,59] e Murthy *et al.* [98].

Um outro ponto a notar é que, com o aumento da temperatura de sinterização, há uma diminuição significativa do momento magnético máximo a 90 kOe, sem que se observe a saturação em nenhum dos casos. Esse comportamento indica que, em um campo aplicado de 90 kOe, os momentos magnéticos necessitam de um campo ainda mais intenso para serem alinhados e, por fim, saturarem o valor máximo da curva. A principal justificativa para isso é mencionada no início, em que reside na inserção de Sr nos sítios de La; estes promovem desordem eletrônica, possibilitando interações AFM que reduzem o valor da magnetização máxima. Estas possibilidades já foram apontadas acima com os cálculos do momento efetivo na curva do inverso da susceptibilidade magnética em alta temperatura, porém observa-se que a magnetização máxima ainda diminui com T_s . A diminuição da magnetização máxima e de remanescência é bem observada em amostras de $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ e $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$, e associa-se ao efeito de fronteiras de antifase que é um defeito cristalográfico de domínio [25,26,101]. Então, o aumento dos particulados parece intensificar significativamente a construção dos defeitos e dessas interações AFM, refletindo na tendência decrescente do valor de magnetização máxima e de remanência.

Quanto ao efeito SEB, além do aumento das interações AFM, também será visto que há a presença da fase *spin glass*, que justificaria a magnitude do *exchange bias* espontâneo [13,59]. Acredita-se que a coalescência dos grãos favoreça a formação de diversas interfaces que induzem a formação de regiões vítreas de *spin* nelas ou próximo. Para que essa ideia fique um pouco mais clara, vale lembrar que o fenômeno da coalescência leva em consideração que cada grão possui uma orientação específica que,

em conjunto da energia térmica da sinterização, esta favorece a união de diferentes grãos em diferentes orientações e domínios. Combinada à desordem catiônica, a coalescência parece promover o efeito de fronteira de antifase que, nessa interpretação, estaria formando a frustração de *spin* entre as regiões FM e AFM, justificando um comportamento reentrante. A investigação detalhada da fase vítrea será feita no próximo capítulo e nele espera-se um comportamento dinâmico na magnetização.

Por fim, com os ingredientes necessários para a criação de interfaces magnéticas, é visto que há uma certa facilidade na formação de diferentes valências, como mostrado pelos cálculos do momento efetivo e das temperaturas de transição magnética. O ponto chave desses resultados até aqui, foi o fato do efeito CEB/SEB não se relacionar só com as variações estruturais como em outros casos da literatura e nem por conta dos diferentes dopantes no sítio do lantânio, como também apresenta na literatura [76,98,104,105].

Capítulo 6 - Magnetodinâmica

Neste capítulo, será investigada a magnetização do composto de LSCMO sob diferentes técnicas experimentais que sondam a dinâmica da magnetização nesses compostos. Um dos principais focos será a observação do comportamento dinâmico que tem como a relação de resposta em diferentes frequências de oscilação de campo AC obtido na susceptibilidade AC. O comportamento dinâmico também será visto na relaxação magnética por um protocolo de campo magnético aplicado com tempo de espera, observando somente a variação da magnetização.

6.1 Susceptibilidade magnética AC

Como mencionado no capítulo de técnicas experimentais, a medida de susceptibilidade AC é feita por indução magnética por um campo alternado induzido. Com essa interação, cria-se um comportamento dinâmico entre o campo excitador e a magnetização oscilante. Importante esclarecer que as medidas apresentadas aqui foram obtidas com um campo alternado de 5 Oe em frequências de 100 Hz, 333 Hz, 1000 Hz, 3333 Hz e 10000 Hz.

Nas Figuras 6.1 e 6.2, são apresentadas, respectivamente, as curvas da componente real (χ') e imaginária (χ'') da susceptibilidade AC em função da temperatura. Em relação à primeira figura, observa-se dois picos que estão progressivamente mais aparentes com o aumento da temperatura de sinterização das amostras, exceto para a amostra LSCMO1100. Nesses gráficos, os máximos se encontram bem próximos a regiões que foram previamente identificadas nas curvas de magnetização por temperatura como transições ferromagnéticas. Para entender isso, deve-se lembrar que, na susceptibilidade magnética, a variação da temperatura faz com que o material passe por uma transição de paramagnética a ferromagnética. Neste caso, a medida que a temperatura aumenta, a susceptibilidade magnética do material atinge um valor máximo, marcando a transição magnética. Por outro lado, a susceptibilidade pode ser caracterizada pela presença de flutuações críticas do comportamento magnético, que está em um estado metaestável antes de atingir seu estado magnético final e, assim, a susceptibilidade atinge um pico à medida que as flutuações tornam-se mais intensas.

No segundo caso, há um comportamento análogo do efeito Hopkinson[106], pois a dinâmica entre a intensidade do campo magnético AC (H_{AC}), a magnetização (M) e o movimento dos domínios magnéticos se alinham em resposta ao campo magnético externo, produzindo o aumento abrupto da susceptibilidade em regiões próximas da temperatura de Curie. Dessa maneira, a energia térmica tende a agitar os momentos magnéticos e aumentar a mobilidade das paredes de domínio na amostra, aumentando o valor da susceptibilidade magnética, seguido de decréscimo[107,108]. Vale notar que este efeito tem sido relatado com a desordem de antisítio e competição magnética de diferentes fases, corroborando para que a ausência do pico para a amostra LSCMO 1100 seja devido a uma presença menor destes fenômenos magnéticos [108,109]. Portanto, aqui neste trabalho não se investiga mais a fundo algum comportamento associado a este efeito com diferentes valores de campos aplicados e, sim, associa-se apenas como uma região de transição de fase magnética.

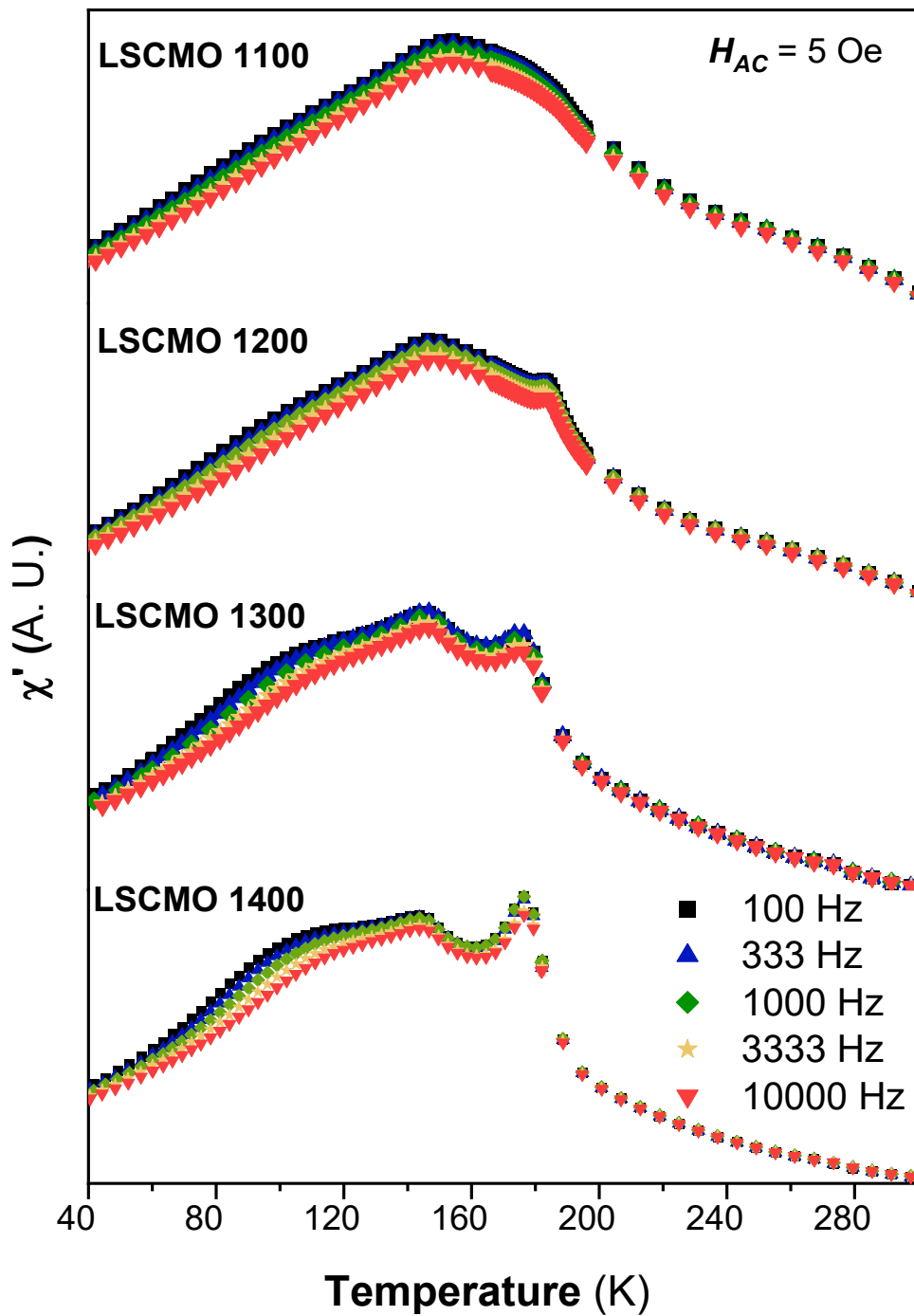


Figura 6.1: Dependência da temperatura com a parte real χ'_{ac} da suscetibilidade magnética AC, medida em diferentes frequências para a amostra $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ em diferentes temperaturas de sinterização.

Entende-se os picos como regiões de transição ferromagnética e isso fica claro, também, no trabalho publicado por Coutrim *et al.* [14], pois observa-se que o LSCMO apresenta dois picos acentuados correspondentes a transições ferromagnéticas (a 150 K e 175 K) nos mesmo gráficos de susceptibilidade magnética. Murthy *et al.* [98], que observou pela primeira vez o efeito espontâneo de EB, constatou apenas uma transição ferromagnética visível, ocorrendo a aproximadamente 174 K, também no gráfico da susceptibilidade magnética AC.

Deve-se notar que, no gráfico da curva imaginária (Fig. 6.2), na região de baixa temperatura (40 a 120 K), observa-se anomalias que demonstram dependência com a frequência. Estas deslocam-se para valores mais altos de temperatura à medida que aumenta a frequência, esse comportamento que varia com uma pequena diferença de temperatura indica um sistema magnético do tipo *spin glass*. Nesse caso, cada máximo associado às curvas em diferentes frequências é denominado temperatura de congelamento (T_f).

Complementarmente, já foi observado que o comportamento vítreo neste sistema seria esperado a temperatura de congelamento em torno de 100 K por Murthy *et al.* [110]. Já Coutrim *et al.* [14] obtêm que a temperatura de congelamento seja ~ 73 K e sugerem que esse material LSCMO tem um comportamento do tipo *cluster glass*, diferente de Murthy, que reportou comportamento *spin glass*. Além disso, foi constatado que as amostras de LCMO apresentam comportamento de *cluster glass* em conjunto com fases FM, devido à desordem de antisítio, que promove interações AFM de curto alcance entre íons de Co^{2+} -O- Co^{2+} ou Mn^{4+} -O- Mn^{4+} , classificadas como tipo I de *cluster*, e tipo II de *cluster* AFM com interações entre Co^{3+} -O- Co^{3+} ou Mn^{3+} -O- Mn^{3+} [101]. Portanto, ambos os autores [14,101] explicam que o magnetismo desses materiais tem forte correlação com a microestrutura[91,93,94,98,101,111–114].

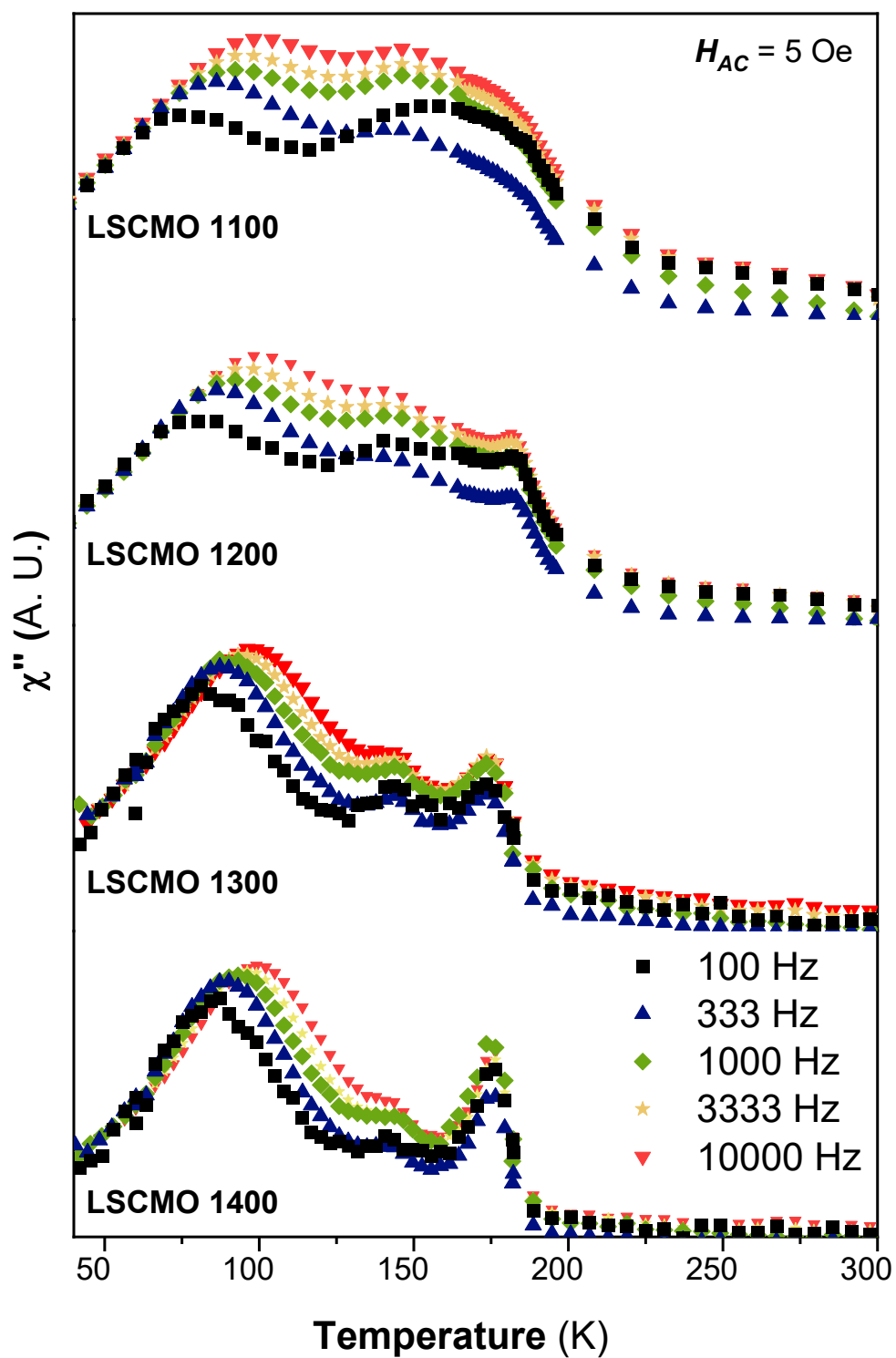


Figura 6.2: Dependência da temperatura com a parte imaginária χ''_{ac} da suscetibilidade magnética AC, medida em diferentes frequências para a amostra $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ em diferentes temperaturas de sinterização.

Encontra-se na literatura [46] uma metodologia que categoriza um material como vidro de *spin* (SG), *cluster glass* (CG) ou superparamagnético (SP). O método envolve a dependência da temperatura de congelamento (T_f) quando associada à diferentes frequências, nas quais o autor Mydosh [46] descreve empiricamente diferentes parâmetros de diferentes materiais vítreos e, assim, os categoriza pelo cálculo do deslocamento relativo da temperatura de congelamento pelo logaritmo da frequência:

$$\delta T_f = \frac{\Delta T_f}{T_f \cdot \Delta(\log_{10} f)} \quad (6.1)$$

Com a Equação 6.1, o comportamento vítreo pode ser distinguido entre ordens de *spins* e, para isso, leva-se em conta a diferença entre dois valores de máximo nas diferentes frequências utilizadas no experimento, representado por $\Delta T_f = T_{f1} - T_{f2}$ e $\Delta \log_{10}(f) = \log_{10}(f_1) - \log_{10}(f_2)$. Com isso, a temperatura de congelamento utilizada foi respectiva aos conjuntos de frequência de 100 Hz e 10.000 Hz, que tem como resultado δT_f . Este é caracterizado por valores na faixa de $0.01 \leq \delta T_f \leq 0.1$, associado a sistemas do tipo *cluster glass*; o valor típico de $\delta T_f \leq 0.01$ é para o SG canônico, enquanto para superparamagnetismo é de $\delta T_f \geq 0.1$. Os valores de δT_f obtidos para os sistemas LSCMO 1100, 1200, 1300 e 1400 são de respectivamente, 0.095, 0.081, 0.071 e 0.065 conforme apresentado na Tabela 6.1.

Embora esse critério seja simples e independente de modelo, ele é baseado em sistema vítreos observados por Mydosh [46] e aqui sugere-se fortemente a possibilidade da existência de aglomerados de *spin* (CG) nas amostras de LSCMO. Para aprofundar a interpretação do comportamento vítreo das amostras deste estudo, serão analisados diferentes modelos que levam em consideração a dinâmica de relaxação dos *spins*. Em outras palavras, a observação sob diferentes frequências com o campo alternado aplicado é uma observação em diferentes janelas de tempo de magnetização. Assim, diferentes frequências de medição dimensionam o comportamento dinâmico de *spin*. Este pode ser interpretado por dois modelos diferentes: o escalonamento dinâmico (ED)[48,115] (Equação 6.2) e o modelo Vogel-Fulcher (VF) [48](Equação 6.3).

Equação de escalonamento dinâmico:

$$\tau = \tau_o \left(\frac{T_f}{T_g} - 1 \right)^{-zv} \quad (6.2)$$

Em que τ é o inverso da frequência; τ_o é o tempo de relaxação de mudança de *spin*, T_f é a temperatura de congelamento obtida para cada frequência e T_g é a temperatura de congelamento extrapolada para quando $f = 0$, e zv é o expoente de escalonamento dinâmico.

Equação de Vogel-Fulcher

$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{E_a/K_B}{T_f - T_o}\right), \quad (6.3)$$

em que E_a é a barreira de energia resultante da anisotropia e K_B é a constante de Boltzmann ($8,6173324 \times 10^{-5}$ eV/K), e T_o é a temperatura de congelamento extrapolada para quando $f = 0$.

Para explorar consistentemente o comportamento dinâmico, coletaram-se os valores da temperatura máxima de cada ponto de frequência anômala no gráfico de χ'' , que são os mesmos dados utilizados no parâmetro de Mydosh. Nesses mesmos dados, realizou-se uma extrapolação pela lei de potência para uma frequência de 0 Hz, em que os valores obtidos representam a temperatura T_{SG} , como mostra na Tabela 6.1 Dessa forma, foi possível o ajuste pela lei do escalonamento de dinâmico porém, com uso do artifício do logaritmo na Equação 6.2 com a substituição de $t = (T_f - T_{SG})/T_{SG}$, foi obtida a Equação 6.4.

$$\log(\tau) = \log(\tau_o) - zv \log(t). \quad (6.4)$$

A relação linear da equação da lei do ED torna mais precisa a aquisição dos parâmetros de interesse (T_g , τ_o e zv) por meio do ajuste linear do gráfico de $\ln(\tau)$ versus $\ln(t)$, conforme demonstrado na Figura 6.3. Os resultados do ajuste linear estão na Tabela 6.1. Pode-se observar que os valores do expoente dinâmico zv variam entre 6 e 12 para todas as amostras, o que indica claramente que elas apresentam o comportamento de um sistema vítreo.

No caso do tempo de relaxação de mudança de orientação de *spin* τ_o , as amostras LSCMO 1100 a 1400 apresentaram valores da ordem de grandeza de 10^{-5} a 10^{-8} s, o que significa a possibilidade de dois sistemas vítreos diferentes. Para valores de aproximadamente 10^{-12} a 10^{-13} s entende-se como um sistema *canonical spin-glass* [33,46]. Já para valores de 10^{-5} a 10^{-9} s, classifica-se como um sistema *cluster-glass* (CG) [47,48,92,96,110,116]. Então, com os valores de τ_o , fica claro que as amostras LSCMO

1300 e LSCMO 1400 são classificadas como um sistema CG, em particular os valores observados para as amostras 1100 e 1200 são típicos de sistemas CG reentrantes [117].

Para obter os parâmetros da lei de Vogel-Fulcher de forma consistente utilizou-se o mesmo parâmetro de tempo de relaxação τ_o obtido da lei de ED e, para o ajuste do modelo de VF, foi empregado similarmente o uso do logaritmo na equação 6.3 obtendo a equação 6.5:

$$T_f = -\frac{E_a/K_B}{\ln(\tau) - \ln(\tau_o)} + T_o. \quad (6.5)$$

O gráfico relativo à Equação 6.5 encontra-se representado na Figura 6.4, acompanhado do ajuste linear, e os parâmetros E_a/K_B e T_o que foram obtidos por meio desse ajuste e estão dispostos na Tabela 6.1. Como pode ser observado no gráfico correspondente, a tendência linear não corresponde bem com a amostra LSCMO 1100 e isso implica em dizer que não segue adequadamente o modelo VF. Portanto, sugere-se aqui que esta amostra específica não demonstra um comportamento consistente com o regime *cluster glass* interagente, conforme descrito pelo modelo de VF [48,118] e nem também com o regime de *spin glass* canônico no modelo do ED, e sim como *reentrant cluster glass* que já foi observado no composto de LaCaCoMnO₆ [46,118,119].

O parâmetro T_o apresentou um ajuste com um valor não nulo para todas as amostras, indicando assim a presença de interação na dinâmica dos *spins* no aglomerado [120]. A exceção a essa tendência foi observada na amostra LSCMO 1100, onde houve previamente uma divergência nesse modelo. É entendido na literatura que o parâmetro E_a/K_B está relacionado à barreira de ativação de um grupo de *spins* frustrados conectados e condicionados uns aos outros [121]. Nos dados obtidos do ajuste notou-se uma tendência crescente em seu valor, conforme a temperatura de sinterização aumentava como ilustra a Tabela 6.1. Assim, é possível compreender que esse comportamento pode estar associado a uma crescente dificuldade de formar uma ordem magnética nos aglomerados de *spins* frustrados. Vale a pena frisar que a reorientação desses *spins* frustrados implica nas interações de interface, que são o mecanismo fundamental do efeito de exchange bias, e este comportamento pode estar correlacionado diretamente com a tendência crescente do H_{EB} .

Ainda sobre o trabalho comparativo de Madhogaria *et al.*, o composto de La₂CoMnO₆ que apresentou o maior tamanho de partícula, exibiu parâmetros do ajuste de Vogel-Fulcher de $\tau_o = 3,06 \cdot 10^{-7}$ s, $T_o = 67$ K e $E_a/K_B = 400$ K. Este resultado,

comparado aos apresentados aqui, se assemelha bem à amostra LSCMO 1300. Além disso, foi revelado que o fenômeno que justificaria o sistema magnético observado seria por conta do aumento de fronteiras de grão e a densidade de fronteiras de antifase [101].

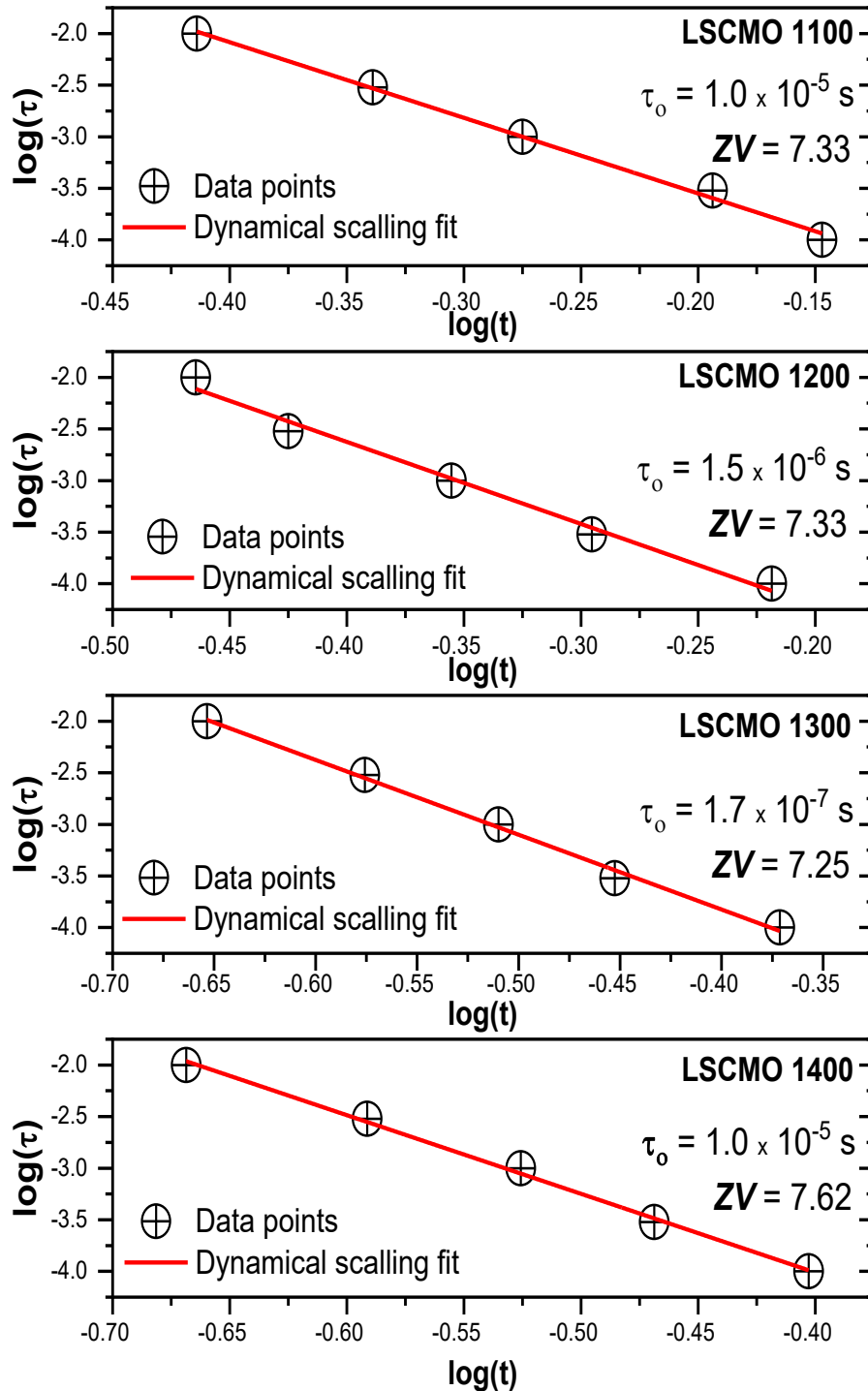


Figura 6.3: Painéis dispostos em ordem de temperatura de sinterização de cada amostra e representa-se com a linha vermelha o ajuste linear pela equação do escalonamento dinâmico em que t representa $(T_f - T_{SG})/T_{SG}$.

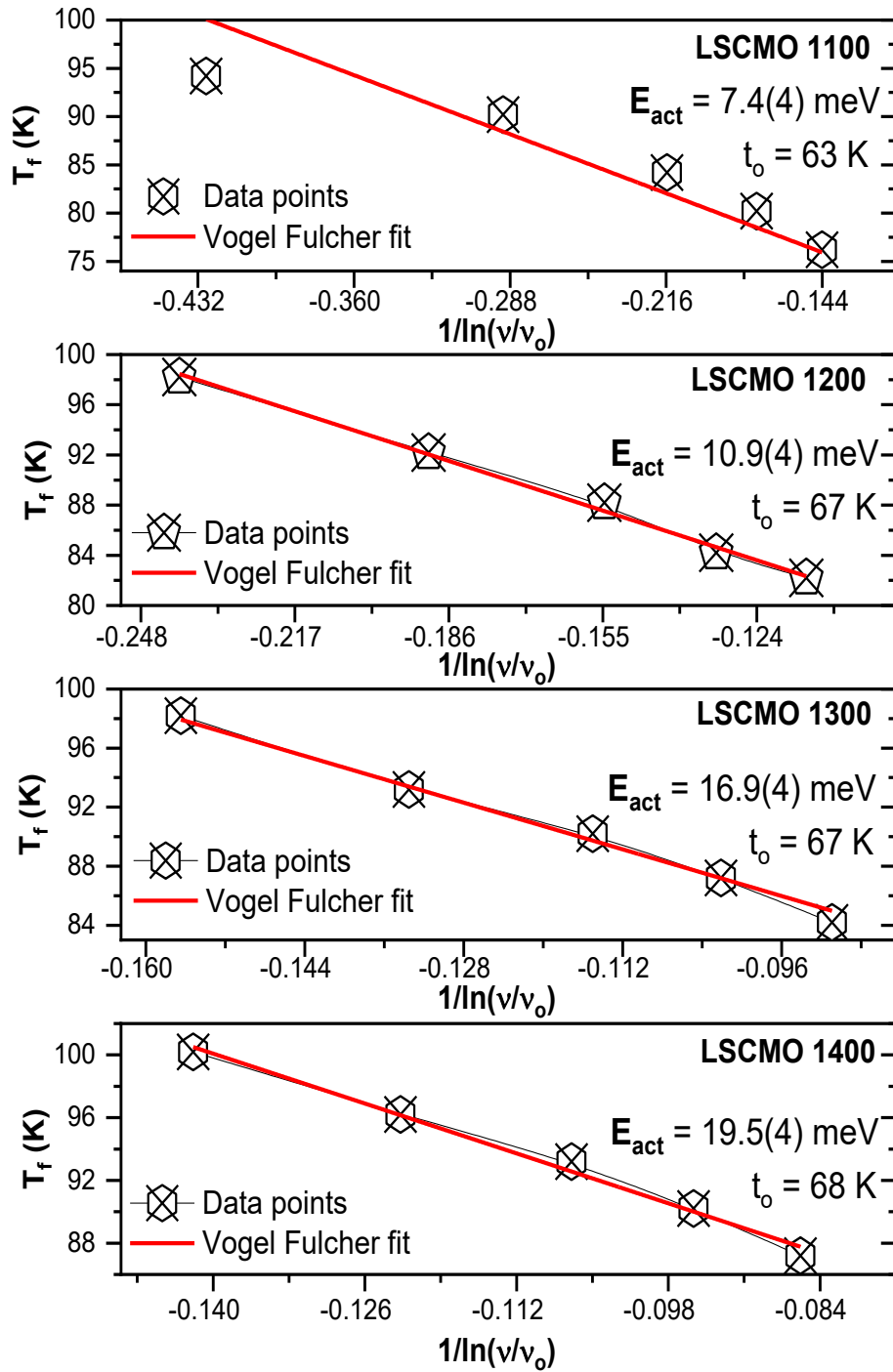


Figura 6.4: Painéis dispostos em ordem de temperatura de sinterização de cada amostra, e representa-se com a linha vermelha o ajuste linear pela equação de Vogel-Fulcher, E_{act} é o valor de E_a multiplicado pela constante de Boltzman.

Tabela 6.1: Parâmetros obtidos pelo fator de Mydosh, ajuste linear do ED e Vogel Fulcher.

LSCMO	Mydosh			Escalonamento dinâmico			Vogel Fulcher	
	Tmax(f)	Tmin(f)	δT_f	T _{SG}	τ_0	zv	To	Ea
1100	94.2 K	76.2 K	0.095	55 K	1,0.10-5 s	7.3(3)	63 K	7.4(4) meV
1200	98.2 K	82.2 K	0.081	61 K	1,5.10-6 s	7.6(5)	67 K	10.9(4) meV
1300	98.2 K	84.2 K	0.071	69 K	1,7.10-7 s	7.2(5)	67 K	16.9(4) meV
1400	100.2 K	87.2 K	0.065	72 K	8,6.10-8 s	7.6(3)	68 K	19.5(4) meV

Por fim, Madhogaria *et al.* [101] relatam que as observações vítreas nas amostras de LCMO são devido à formação de fronteiras de antifase com interações de curto alcance, tais como $\text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{2+}$ ou $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$, antiferromagnéticas, e interações ferromagnéticas de $\text{Co}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$. Portanto, a frustração magnética decorrente da competição entre essas fases resultaria na formação de aglomerados magnéticos isolados por regiões de fronteiras de antifase.

6.2 Relaxação magnética

A magnetização em sistemas vítreos pode exibir dinâmicas de evolução temporal, em que a magnetização remanescente diminui ao longo de um período bastante longo - após ser submetida a um campo magnético aplicado positivo por um determinado intervalo temporal. Esse comportamento é conhecido como relaxação magnética e pode indicar fenômenos como efeito de memória, envelhecimento e rejuvenescimento [46,122]. A investigação dessa dinâmica segue um protocolo semelhante ao da curva de magnetização em função do campo magnético aplicado, apresentada no capítulo anterior. A definição da taxa de variação do campo magnético externo aplicado estabelece uma correlação entre o campo magnético aplicado e o tempo, permitindo, assim, um estudo da magnetização em relação ao tempo.

Este tipo de protocolo já foi explorado na literatura [46,122], sendo uma condição fundamental para a execução do protocolo submeter material com campo nulo a um resfriamento até uma temperatura inferior a T_f . Em uma medida de $M(H)$, o campo aplicado varia a incrementos de um segundo, o que pode ser considerado como uma medida de magnetização em função do tempo $M(t)$. Além disso, nesse protocolo, acrescenta-se um tempo de espera de 3600s após o campo magnético aplicado atingir o valor zero, conforme ilustrado na Figura 6.5. Como resultado, durante esse intervalo, no qual a magnetização varia com o tempo, as amostras exibem o fenômeno de relaxação

magnética com diferentes decaimentos. É importante ressaltar que a taxa de variação do campo foi de 100 Oe/s nessas medidas, a mesma utilizada no protocolo de $M(H)$ do capítulo anterior, mantendo a temperatura constante em 5 K.

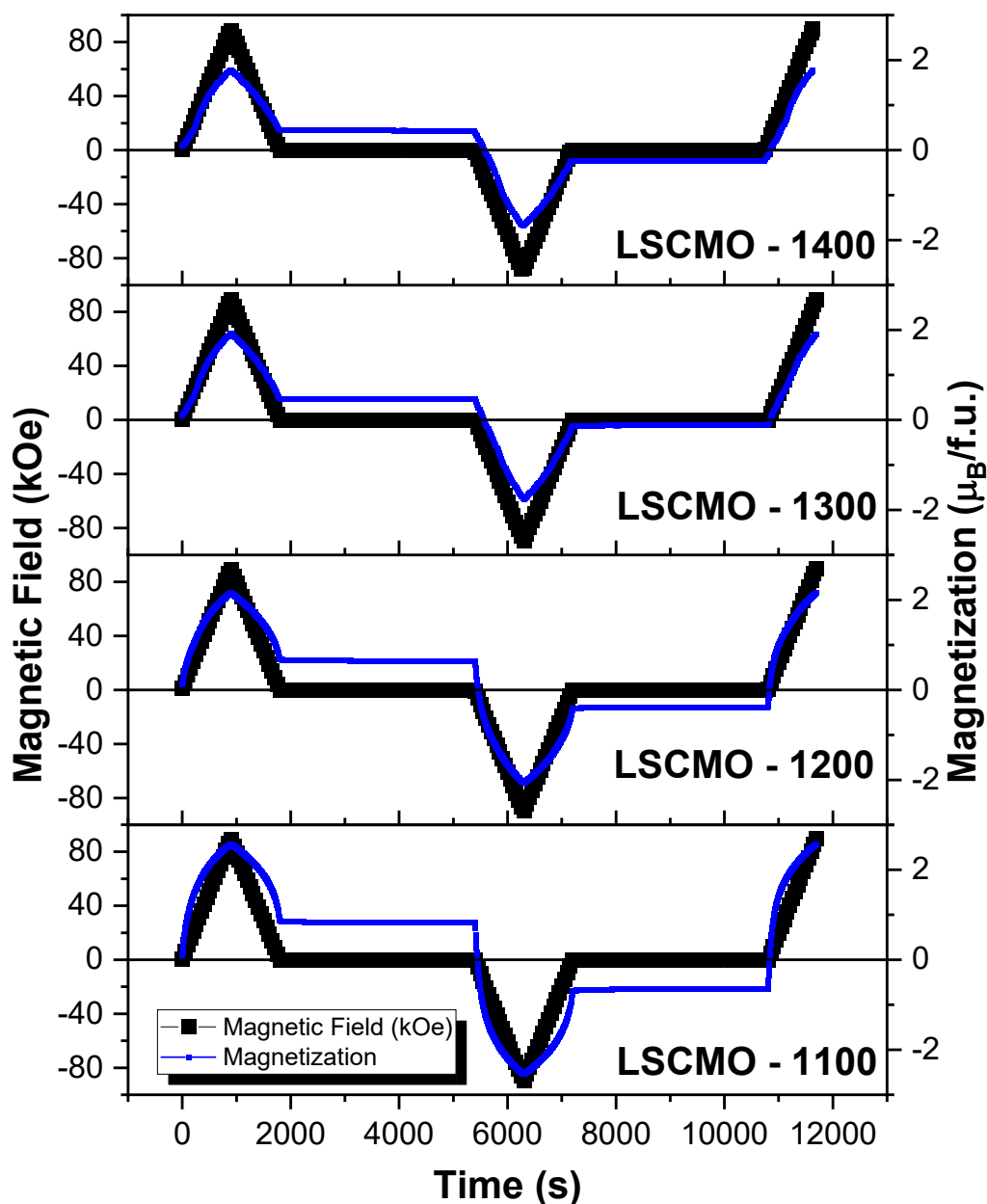


Figura 6.5: Curvas IRM(t) em azul das amostras de $La_{1.5}Sr_{0.5}CoMnO_6$ em diferentes temperaturas de sinterização, estas curvas foram sobre o protocolo descrito anteriormente com pausas em $H = 0$, por intervalos de tempo de $t = 3600$ s em 5 K.

Neste trabalho, foi segmentada parte da curva da Fig. 6.5. a partir do ponto em que o campo magnético aplicado se torna nulo, de aproximadamente 1793 segundos, até 5393 s, totalizando o tempo de 3600 s de espera. Além disso, os valores de magnetização foram normalizados pelo valor máximo em 1793 s de cada amostra dos painéis da Fig. 6.5. Dessa maneira, com os dados tratados das curvas de $M(t)$ foram feitos dois tipos de ajuste de curva de relaxação magnética, como é ilustrado nas Figuras 6.6 e 6.7.

A ideia é entender qual o melhor modelo que descreve a dinâmica do estado vítreo (SG) em um caso de relaxação isotérmica da magnetização remanente [IRM(t)]. Na literatura, há uma ampla discussão sobre qual modelo é mais adequado para este tipo de estudo, podendo ser uma dependência logarítmica (Equação 6.6) ou a equação frequentemente utilizada (Equação 6.7), conhecida como equação exponencial estendida (*stretched exponential equation*)[46,122], expressa abaixo:

$$M(t) = M_o - S \ln(t), \quad (6.6)$$

Em que M_o é a magnetização espontânea e S é a constante que dimensiona a viscosidade magnética.

$$M(t) = M_{sp} - M_o \exp^{(-t/\tau)^n} \quad (6.7)$$

Em que M_{sp} também representa a magnetização espontânea, M_o é a componente vítreo da magnetização, τ é tempo de relaxação característico e n é um parâmetro que dimensiona o “alongamento” da curva e está correlacionado com as barreiras de energia envolvidas no processo de relaxação.

O primeiro passo consistiu em realizar um ajuste com a curva logarítmica, na qual foi utilizado o perfil de um decaimento logarítmico, conforme a Equação 6.6. Nesse contexto, o termo M_o foi assumido com um valor de 1, uma vez que todas as amostras estão normalizadas, sendo, portanto, o valor máximo 1. No entanto, ao analisar a Figura 6.6, observa-se que o modelo não descreve adequadamente as curvas de relaxação isotérmica da magnetização remanente, pois o decaimento da curva logarítmica torna-se mais acentuado com o tempo.

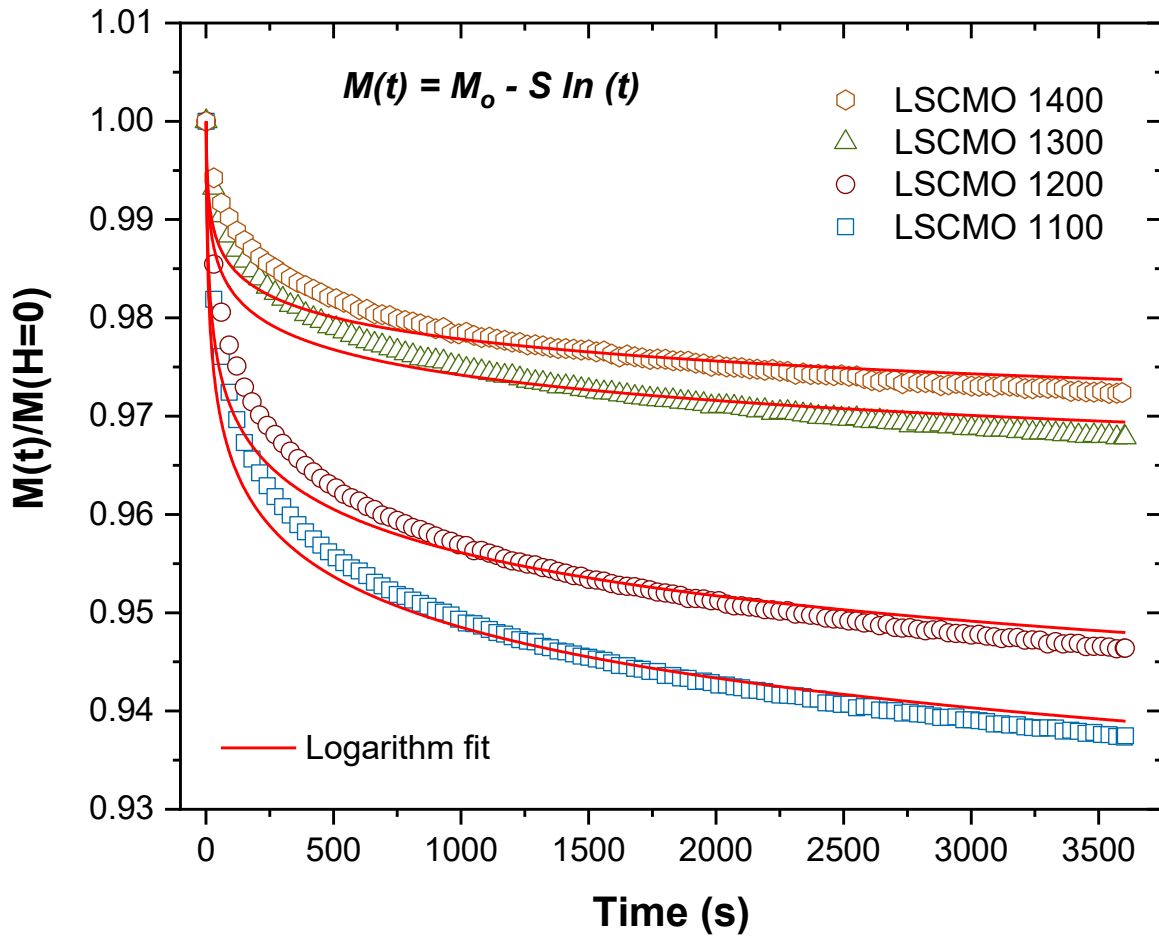


Figura 6.6: Dependência temporal da magnetização normalizada $M(t)/M(0)$ e o ajuste logarítmico da curva de relaxação isotérmica da magnetização remanente das amostras de LSCMO em diferentes temperaturas de sinterização.

É interessante mencionar que os autores Pradhan, S. K. *et al.* [123] atribuíram a função logarítmica para caracterizar o fenômeno de vidro de *spin nos compostos spinel* $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, obtendo valores para o termo "S" em torno de 0.041, 0.054 e 0.077. No entanto, quando esses valores são confrontados com os obtidos por meio do ajuste da curva da Fig. 6.6, que estão apresentados na Tabela 6.2, observam-se diferenças significativas nas ordens de grandeza em relação aos resultados deste estudo. Por outro lado, Dvoretzkaya, E. V. *et al.* [124] descreve que essa função clássica como característica para relaxação em sistemas puramente ferromagnéticos com a presença de barreiras de paredes de domínio. Portanto, a análise por este método torna-se inconclusiva, uma vez

que este modelo não é abordado em perovskitas e, com base nos parâmetros observados nas curvas de susceptibilidade AC, espera-se como parte do resultado um comportamento vítreo.

No modelo *Stretched Exponencial*, realizou-se inicialmente um ajuste da curva com parâmetros livres, a fim de encontrar os parâmetros que melhor representassem as curvas de IRM(t). Conforme demonstrado na Figura 6.7, as curvas convergem bem com o ajuste da curva (linha vermelha) para todas as amostras. Os respectivos valores obtidos encontram-se na Tabela 6.2. Por conseguinte, pode ser observado que a magnetização da componente vítreo apresenta uma tendência decrescente, enquanto os valores do tempo de relaxação aumentam com a temperatura de sinterização, bem como o parâmetro "n" de alongamento da curva.

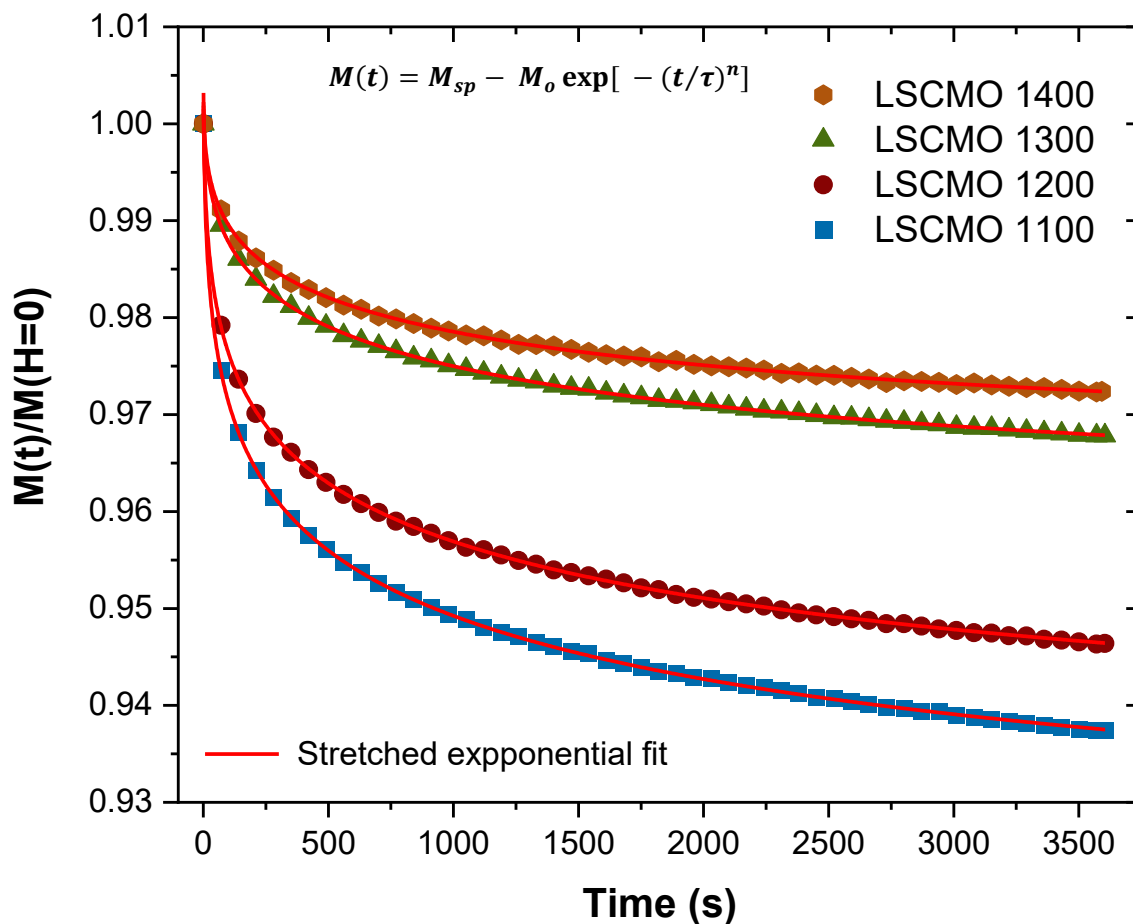


Figura 6.7: Dependência temporal da magnetização normalizada $M(t)/M(0)$ amostras de $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ em diferentes temperaturas de sinterização e o ajuste da curva de exponencial alongada.

Tabela 6.2: coeficientes de ajuste da curva de relaxação magnética.

	Logarithm fit	Stretched Exponential fit			
	S	M_{sp}	M_o	τ	n
LSCMO 1100	0.007	0.906	0.108 (10)	499	0.246
LSCMO 1200	0.006	0.920	0.086 (10)	595	0.274
LSCMO 1300	0.004	0.959	0.048 (10)	765	0.336
LSCMO 1400	0.003	0.965	0.041 (10)	792	0.339

A contextualização física dos parâmetros da Tabela 6.2 começa com uma análise prévia do comportamento das curvas de relaxação magnética. Conforme observado por Coutrim *et al.* [13], em sistemas como o desta perovskita, mesmo tempos de espera prolongados não são suficientes para observar uma magnetização constante ao longo do tempo. A justificativa para esse fenômeno está associada à presença de uma fase tipo SG (*Spin Glass*), pois em sistemas que não exibem comportamento de RSG (*Reentrant Spin Glass*), como o $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ [85,125,126], o ferromagnetismo presente não apresenta um decaimento temporal da magnetização. Esse fenômeno é particularmente significativo, uma vez que amostras de $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ e $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoMnO}_6$, que possuem características de RSG, exibem o mesmo comportamento descrito para as amostras desta pesquisa [13]. Adicionalmente, os valores do coeficiente n foram entre 0 e 1, isso implica que o limite em que n é nulo, não há relaxamento e logo a magnetização é constante; enquanto n é igual a 1, o sistema relaxa uniformemente com uma única constante de tempo. Os valores obtidos tendem aumentar com a temperatura de sinterização,

O tempo característico τ , tem um comportamento dependente por amostra, o que pode significar que os *spins* frustrados têm diferentes comportamento de aprisionamento (*pinning*) por amostra, em que a amostra de LSCMO 1100 estaria com os *spins* menos “aprisionado” [46,122]. Embora os valores estejam crescentes, pode ser muito significativo a precisão deste parâmetro para interpretar o comportamento vítreo nessas amostras. Para isso, um outro modo de atestar pode ser feito, que é controlar o parâmetro de magnetização espontânea M_{sp} em que agora será utilizado o mesmo valor da amostra

LSCMO 1100 para todas as amostras, assim obtendo novos ajustes como mostra a Figura 6.8 e são descritos na Tabela 6.3.

Tabela 6.3: coeficientes do segundo ajuste da curva de relaxação magnética utilizando o mesmo valor de M_{sp} da amostra LSCMO 1100.

	2nd Stretched Exponential fit			
	M_{sp}	M_o	τ	n
LSCMO 1100	0.900	0.108(10)	499	0.246
LSCMO 1200	0.900	0.113(10)	902	0.205
LSCMO 1300	0.900	0.112(10)	18800	0.152
LSCMO 1400	0.900	0.110(10)	59547	0.109

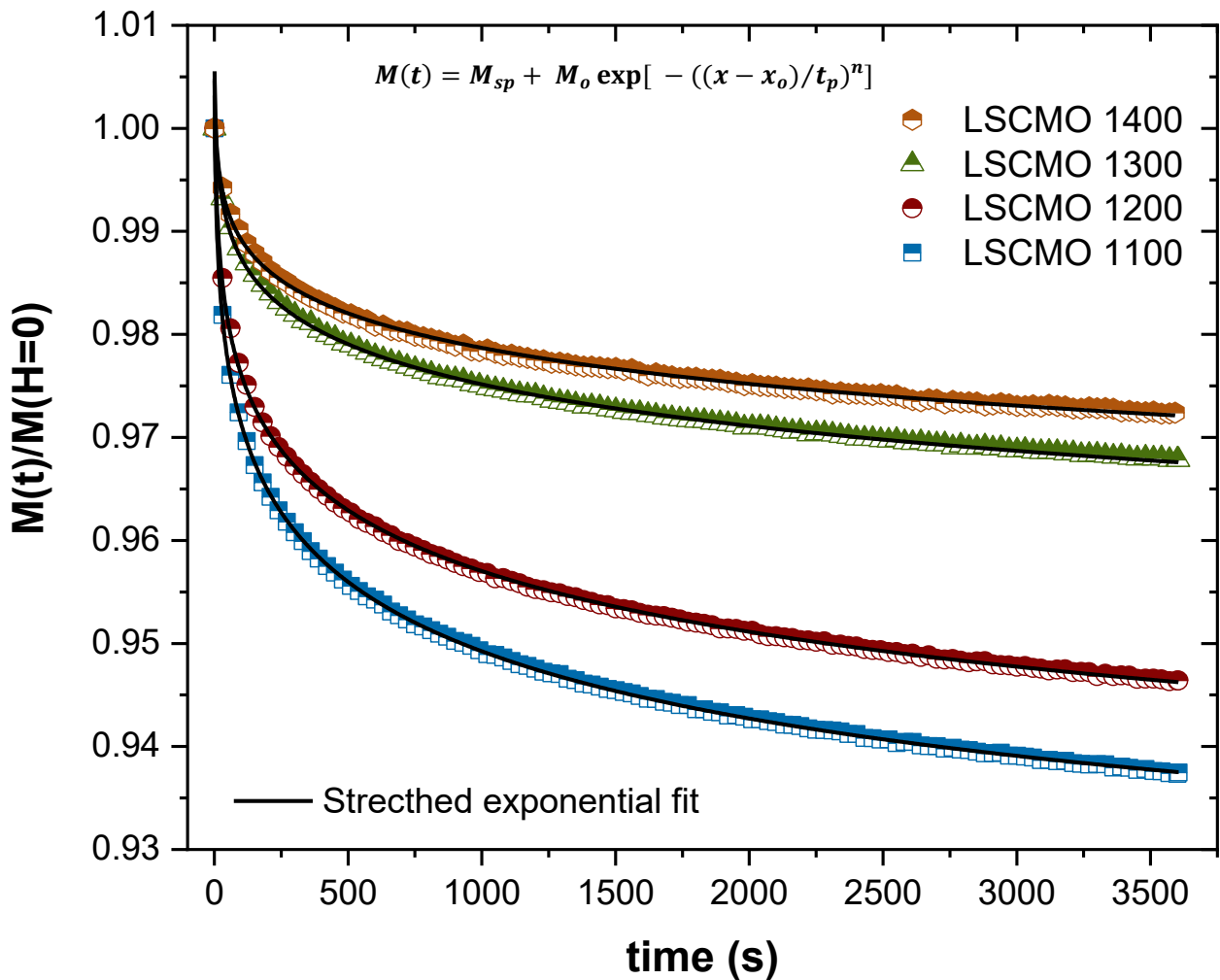


Figura 6.8: Dependência temporal da magnetização normalizada $M(t)/M(0)$ amostras de $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ em diferentes temperaturas de sinterização e o ajuste da curva de exponencial sob condições fixas de magnetização espontânea

Os resultados obtidos com este segundo ajuste evidenciam a variação do tempo característico em relação ao tamanho das partículas de LSCMO. Esse comportamento é notável devido às diferenças quantitativas entre as amostras. Como observado por Coutrim *et al.* [13], os materiais que exibem SEB são conhecidos como RSG. Essa fase influencia diretamente no efeito de SEB. Tal comportamento foi elucidado por meio de curvas de relaxamento magnético, utilizando um modelo fenomenológico. Dessa forma, as amostras que exibem tempo característicos de relaxação mais longos estão associadas a um efeito de memória mais antigo e, conseqüentemente, a um maior efeito de SEB [13].

Em última instância, os modelos discutidos no início do capítulo classificaram previamente o comportamento das amostras deste estudo como vítreo. A análise do decaimento da magnetização indica que todas as amostras exibem comportamentos vítreos distintos, caracterizados pelos tempos característicos de relaxação que estão indiretamente relacionados a diferentes aprisionamentos dos *spins* frustrados. Essas interações frustradas, decorrentes da competição entre as fases AFM (antiferromagnética) e FM (ferromagnética), tornam-se mais um componente diretamente ligado ao efeito de *exchange bias* espontâneo.

Capítulo 7 – Discussão dos resultados

Nessa última análise, vale a pena lembrar algumas informações importantes. Na difração de raios X em conjunto da difração de nêutrons, foram feitas tentativa para modelar com a estrutura de grupo espacial $R-3$ que é ordenada, e fica evidente que há somente uma fase estrutural $R-3c$, que é um modelo de estrutura perovskita desordenada. O refinamento apontou parâmetros de rede bem similares e indicando que não há variação significativa no volume da estrutura cristalográfica entre as amostras. Adicionalmente, os valores de ocupação atômica da rede mostram que as amostras estão com a composição estequiométrica similar e que há uma grande probabilidade de ocorrência de desordenamento por substituição de antisítio (ASD) para todas as amostras.

Nas medidas de magnetização por temperatura, fica claro que as temperaturas de transição ferromagnética são as mesmas entre as amostras e que uma das principais diferenças observadas é o valor absoluto de magnetização, que diminui com T_s . A diminuição de magnetização nestas medidas sugere a presença de uma fase AFM, de forma que estaria diminuindo as interações FM em virtude de T_s . Adicionalmente, os resultados do inverso da susceptibilidade magnética, em conjunto da espectroscopia XANES, deixam notório que há as mesmas entidades magnéticas em todas as amostras; assim como há a presença do íon não magnético Co^{3+} em todas elas, o que poderia estar desempenhando um papel fundamental nas interações de troca não compensadas.

Na magnetodinâmica, a interpretação de dados das medidas de susceptibilidade AC sugerem que as amostras apresentam fase vítrea e que a diminuição da ordem do tempo de relaxação por T_s indica que o comprimento de correlação estaria diminuindo. Pelo ajuste da equação de Vogel Fulcher, a energia de ativação está cada vez maior, sugerindo que, de alguma forma, as dinâmicas de *spins* demandam cada vez mais energia. Já nas curvas $IRM(T)$, o ajuste da curva pela exponencial alongada mostra que o termo de magnetização vítrea (M_o) tem um tendência decrescente, indicando diminuição na fração da fase vidro de *spin* (SG) à medida que T_s aumenta.

Na magnetostática, especificamente para o evento de deslocamento da curva de magnetização a campo aplicado, mostra que o efeito SEB aumenta cada vez mais sua magnitude com T_s . Adicionalmente, a magnetização máxima está cada vez menor com T_s , justificado previamente pelo aumento da fração AFM e pelas fronteiras de antifase.

É intrínseco de sistemas do tipo perovskita que as correlações entre propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas são fundamentais e, nas amostras deste trabalho, a

única mudança significativa foi o aumento do particulado, visto nas imagens de MEV, revelando o aumento do tamanho dos grãos com T_s , tal que a razão superfície-núcleo naturalmente diminui à medida que o diâmetro dos grãos aumentam. Esses resultados sugerem que os diferentes comportamentos magnéticos vistos são devido a modificação microestrutural com T_s . Outro ponto é que a fase semelhante a SG poderia estar nas superfícies dos grãos, como é frequentemente encontrado em sistemas EB policristalinos [127–130]. Esta interpretação é corroborada pelos estudos em amostra monocristalina de LSCMO, que não apresentou comportamento tipo SG nem efeito SEB [15]. Adicionalmente, os parâmetros morfológicos, como aumento dos grãos e mudança na forma dos particulados, são derivados do fenômeno da coalescência [131] e isto é evidenciado pela forma alongada na LSCMO 1200e de facetas cristalinas dos grão na LSCMO 1400. O processo de união de grão envolve a fusão superficial das partículas, orientação das redes cristalinas e, por fim, a união das células unitárias que, nesse sentido, são mecanismos que naturalmente constroem defeitos microestruturais e cristalográficos.

Portanto, uma vez que mudanças em T_s alteram concomitantemente os parâmetros magnéticos e microestruturais, sugere-se que a coalescência favoreceu o fortalecimento das interações de troca entre as superfícies dos grãos e a construção de diferentes domínios magnéticos. Justificando a presença de fronteiras de antifase [26,101,120], do qual domínios ferromagnéticos vizinhos se acoplariam antiparalelamente, e o surgimento da anisotropia unidirecional espontânea visto pelo efeito crescente de *exchange bias* espontâneo.

Além de tudo isso, as evidências do fenômeno microestrutural mostram que deve haver algum grau mínimo de acoplamento entre o arranjo magnético e as interfaces para que o SEB se torne perceptível. Este fato contribuiria significativamente para a literatura, pois é visto que nem todas as perovskitas que são *spin glass* reentrante exibem SEB [110,117,132,133]. Com isso, possibilitaria a elaboração de estratégias para induzir o fenômeno SEB com condições adequadas de sinterização.

Capítulo 8 – Considerações finais e perspectivas

Nesta tese, as quatro amostras de LSCMO policristalinas apresentaram diferentes tamanhos de grãos por meio de sinterização em diferentes temperaturas de sinterização (T_s). Também foi apresentado nos dados de XRD (Difração de Raios X) e DN (Difração de Nêutrons) que o aumento da T_s não promoveu mudanças significativas nos parâmetros de rede nem na ocupação dos sítios de Co/Mn. Fica evidente, portanto, que a evolução das propriedades magnéticas das amostras não ocorre devido a variações cristalográficas. As imagens de MEV mostram um aumento do tamanho médio dos grãos com o aumento de T_s , de forma que as amostras de maior tamanho de grão apresentam maior coalescência e proximidade entre os grãos.

Os resultados dos espectros XANES nas bordas K de Co e Mn indicam estados de valência iguais para os metais de transição em todas as amostras. Entretanto, as curvas de magnetização por temperatura indicam a presença de múltiplas fases magnéticas. Juntamente a isso, o desordenamento por substituição de sítios em Co/Mn levam ao comportamento de vidro de *spin* reentrante em baixas temperaturas.

As curvas de susceptibilidade magnética AC e IRM(t) indicaram que a fase semelhante a um vidro de *spin* está presente em todas as amostras sugerindo que se estabeleça nas fronteiras de grãos devido à coalescência. Embora a fração da fase magnética vítrea diminua com o aumento de T_s , as interações de troca entre as interfaces se fortalecem levando à desaceleração sistemática da relaxação magnética explicando o aumento do efeito SEB observado nas curvas M(H).

Contudo, os resultados demonstram um método eficaz para ajustar sistematicamente o efeito SEB na família de materiais LSCMO, de forma que esse controle possa ser generalizado a outros sistemas. O indício de que a proximidade e coalescência é um fator importante para alguns sistemas do tipo perovskita enriquece ainda mais a literatura, visto que há sistemas em que a presença da fase vítrea não é suficiente para o aparecimento do efeito SEB.

Como perspectivas futuras, contemplam-se possíveis abordagens alternativas para a síntese, cujo objetivo seria investigar a potencial intensificação das interações favorecidas pela coalescência. De certo que será a elaboração de uma metodologia que possivelmente envolverá grãos ainda menores, de modo que possa ser controlado o processo de coalescência com parâmetros de superfície-núcleo. Paralelamente, a

deposição destas amostras em substratos de filmes finos fundamentaria as relações magnéticas, morfológicas e volumétricas. A aplicação de outras técnicas experimentais de caracterização, como a tomografia de raios X e microscópio de força magnética em baixa temperatura, assumiria uma extrema importância na elucidação da questão microestrutural no interior dos grãos.

Capítulo 9 – Trabalhos realizados durante o doutorado

Durante o período de doutorado, o tempo foi segmentado na construção e caracterizações das amostras desta tese. Além disso, foram feitos trabalhos de caracterizações de outros sistemas e compostos em colaboração, resultando em publicações que serão apresentadas a seguir. Adicionalmente neste período, houve outros trabalhos de colaboração, envolvendo síntese de monocristais de óxidos, com a professora Geetah Balakrishnan na universidade Warwick e no CBPF. Estes trabalhos ainda estão em processo de caracterização para futuras publicações.

9.1 – Publicações relacionadas ao projeto do Doutorado:

- **Macchiutti, C.**; Jesus J. R., Carneiro F. B., Bufaiçal L., Klein R. A., Zhang Q., Kirkham M., Brown C. M., Reis R. D., Bittar, E. M. “Tuning the spontaneous exchange bias effect in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ with sintering temperature” Submetido para publicação na *Physical Review Materials*.
- **Macchiutti, C.**; Jesus J. R.; Carneiro, F. B.; Bufaiçal, L.; Ciomaga Hatnean, M.; Balakrishnan, G.; Bittar, E. M. Absence of zero-field-cooled exchange bias effect in single crystalline $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoMnO}_6$. *Physical Review Materials*, v. 5, p. 094402, 2021.

9.2 – Publicações em colaboração

- Coutrim, L. T.; Rigitano, D.; **Macchiutti, C.**; Mori, T. j. a.; Lora-Serrano, R.; Granada, E.; Sadrollahi, E.; Litterst, F. j.; Fontes, M. b.; Baggio-Saitovitch, E.; Bittar, E. m.; Bufaiçal, L. Zero-field-cooled exchange bias effect in phase-segregated $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoMnO}_6$. *Physical Review B*, v. 100, p. 054428, 2019.
- Boldrin, M.; Silva, A. G.; Coutrim, L. T.; Jesus, J. R.; **Macchiutti, C.**; Bittar, E. M.; Bufaiçal, L. Tuning the spontaneous exchange bias effect with Ba to Sr partial substitution in $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$. *Applied Physics Letters*, v. 117, p. 212402, 2020.

- Carneiro, F. B.; Veiga, L. S. I.; Mardegan, J. R. L.; Khan, R.; **Macchiutti, C.**; López, A.; Bittar, E. M. Unveiling charge density wave quantum phase transitions by x-ray diffraction. *Physical Review B*, v. 101, p. 1/1, 2020.
- Bufaiçal, L.; Heringer, M.A.V.; Jesus, J.R.; Caytuero, A.; **Macchiutti, C.**; Bittar, E. M.; Baggio-Saitovitch, E. Structural, electronic and magnetic properties of $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{IrO}_6$ double perovskite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 556, p. 169408, 2022.
- Mardegan, J. R.; Veiga, L. S. I.; Pohlmann, T.; Dhési, S. S.; Francoual, S.; Jesus, J. R.; **Macchiutti, C.**; Bittar, E. m. 3rd and 5th electronic structures and orbital hybridization in Ba- and Ca-doped $\text{La}_2\text{CoIrO}_6$. *Physical Review B*, v. 107, p. 214427, 2023.

9.3 – Trabalhos apresentados em conferências

- International Conference on Strongly Correlated electron Systems Proceedings. 2020. Absence of spontaneous exchange bias effect on $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoMnO}_6$ (A= Ca, Sr) single crystals grown by the floating zone technique. 2020.
- Encontro de outono da Sociedade Brasileira de Física 2021. Synthesis and characterization of $\text{La}_{(2-x)}(\text{Ca}, \text{Sr})_x\text{CoMnO}_6$ double perovskite single crystals. 2020.
- XX Brazil MRS Meeting. Absence of spontaneous and conventional exchange bias effect of single crystals grown by the floating zone technique. 2022.
- 6ª Escola Avançada de Física Experimental (6ª EAFExp) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Efeito do exchange bias em função do tamanho de grão. 2023.

```

import numpy as np
import pandas as pd

# Valores dos momentos magnéticos dos íons
Co2_plus = np.array([1.732, 3.873])
Co3_plus = np.array([0])
Mn3_plus = np.array([2.823, 4.898])
Mn4_plus = np.array([3.873])

def calcular_resultados(limite_min_a, limite_max_a, limite_min_b,
limite_max_b, valor_meff, erro_maximo):
    resultados = [] # lista para armazenar os resultados

    # Loop para realizar as combinações de valores de a e b
    for a in np.arange(limite_min_a, limite_max_a + 0.001, 0.001):
        for b in np.arange(limite_min_b, limite_max_b + 0.001, 0.001):
            for co2 in Co2_plus:
                for co3 in Co3_plus:
                    for mn3 in Mn3_plus:
                        for mn4 in Mn4_plus:
                            # Calcula o Meff para a combinação atual
                            meff = np.sqrt(a * co2**2 + (1 - a) * co3**2 + b *
mn4**2 + (1 - b) * mn3**2)
                            erro_percentual = np.abs((meff - valor_meff) /
valor_meff) * 100

                            # Aceita erro inferior ao limite especificado
                            if erro_percentual <= erro_maximo:
                                # Armazena a combinação, o erro e os valores
dos íons na lista de resultados
                                resultados.append([a, b, co2, co3, mn3, mn4,
meff, erro_percentual])

                            # Cria um DataFrame com os resultados
                            colunas = ['a', 'b', 'Co2+', 'Co3+', 'Mn3+', 'Mn4+', 'Meff', 'Erro']
                            df_resultados = pd.DataFrame(resultados, columns=colunas)

                            return df_resultados

# Define os parâmetros que foram modificados para cada caso
limite_min_a = 0.5 # Defina o limite mínimo para "a"
limite_max_a = 0.55 # Defina o limite máximo para "a"
limite_min_b = 0.5 # Defina o limite mínimo para "b"
limite_max_b = 0.95 # Defina o limite máximo para "b"
valor_meff = 5.5
erro_maximo = 0.1

# Calcula os resultados com os parâmetros especificados
df_resultados = calcular_resultados(limite_min_a, limite_max_a, limite_min_b,
limite_max_b, valor_meff, erro_maximo)

# Exibe os resultados
print("Resultados com erro inferior a {}%:".format(erro_maximo))
print(df_resultados)

```


Referências Bibliográficas

- [1] Pyatakov, A.P. and Zvezdin, A.K. Magnetolectric and multiferroic media. *Physics-Uspekhi*, **55**, 557–81 (2012). <https://doi.org/10.3367/UFNe.0182.201206b.0593>
- [2] Eerenstein, W., Mathur, N.D. and Scott, J.F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, **442**, 759–65 (2006). <https://doi.org/10.1038/nature05023>
- [3] Alvarez Baños, R., Cruz, A., Fernandez, L.A., Gil-Narvion, J.M., Gordillo-Guerrero, A., Guidetti, M. et al. Nature of the spin-glass phase at experimental length scales. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, **2010**, 06–026 (2010). <https://doi.org/10.1088/1742-5468/2010/06/P06026>
- [4] Billoire, A., Fernandez, L.A., Maiorano, A., Marinari, E., Martin-Mayor, V., Moreno-Gordo, J. et al. Dynamic variational study of chaos: spin glasses in three dimensions. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, **2018**, 033302 (2018). <https://doi.org/10.1088/1742-5468/aaa387>
- [5] Paga, I., Zhai, Q., Baity-Jesi, M., Calore, E., Cruz, A., Fernandez, L.A. et al. Spin-glass dynamics in the presence of a magnetic field: exploration of microscopic properties. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, **2021**, 033301 (2021). <https://doi.org/10.1088/1742-5468/abdfca>
- [6] Parkin, S.S.P., Roche, K.P., Samant, M.G., Rice, P.M., Beyers, R.B., Scheuerlein, R.E. et al. Exchange-biased magnetic tunnel junctions and application to nonvolatile magnetic random access memory (invited). *Journal of Applied Physics*, **85**, 5828–33 (1999). <https://doi.org/10.1063/1.369932>
- [7] Negulescu, B., Lacour, D., Montaigne, F., Gerken, A., Paul, J., Spetter, V. et al. Wide range and tunable linear magnetic tunnel junction sensor using two exchange pinned electrodes. *Applied Physics Letters*, **95**, 112502 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3226676>
- [8] Polenciuc, I., Vick, A.J., Allwood, D.A., Hayward, T.J., Vallejo-Fernandez, G., O’Grady, K. et al. Domain wall pinning for racetrack memory using exchange bias. *Applied Physics Letters*, **105** (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4899134>
- [9] Gasi, T., Nayak, A.K., Winterlik, J., Ksenofontov, V., Adler, P., Nicklas, M. et al. Exchange-spring like magnetic behavior of the tetragonal Heusler compound

- Mn₂FeGa as a candidate for spin-transfer torque. *Applied Physics Letters*, **102** (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4807427>
- [10] Ehresmann, A., Koch, I. and Holzinger, D. Manipulation of Superparamagnetic Beads on Patterned Exchange-Bias Layer Systems for Biosensing Applications. *Sensors*, **15**, 28854–88 (2015). <https://doi.org/10.3390/s151128854>
- [11] Krishna Murthy, J. and Venimadhav, A. Giant zero field cooled spontaneous exchange bias effect in phase separated La_{1.5}Sr_{0.5}CoMnO₆. *Applied Physics Letters*, **103** (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4855135>
- [12] Bufaiçal, L., Finkler, R., Coutrim, L.T., Pagliuso, P.G., Grossi, C., Stavale, F. et al. Training-induced inversion of spontaneous exchange bias field on La_{1.5}Ca_{0.5}CoMnO₆. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **433**, 271–7 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.03.017>
- [13] Coutrim, L.T., Bittar, E.M., Garcia, F. and Bufaiçal, L. Influence of spin glass-like magnetic relaxation on the zero-field-cooled exchange bias effect. *Physical Review B*, **98**, 064426 (2018). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.064426>
- [14] Coutrim, L.T., Rigitano, D., Macchiutti, C., Mori, T., Granado, E., Litterst, F.J. et al. The zero-field-cooled exchange bias effect in phase-segregated La_{2-x}A_xCoMnO₆ (A = Ba, Ca, Sr; x = 0, 0.5). *Physical Review B*, **100**, 54428 (2019).
- [15] Macchiutti, C., Jesus, J.R., Carneiro, F.B., Bufaiçal, L., Ciomaga Hatnean, M., Balakrishnan, G. et al. Absence of zero-field-cooled exchange bias effect in single crystalline La_{2-x}A_xCoMnO₆ (A=Ca,Sr) compounds. *Physical Review Materials*, **5**, 094402 (2021). <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.094402>
- [16] De Graef M. and Mcherry M. E. Structure of materials: an introduction to crystallography, diffraction and symmetry. 2nd ed. Cambridge University Press. (2010).
- [17] Katz, E.A. Perovskite: Name Puzzle and German-Russian Odyssey of Discovery. *Helvetica Chimica Acta*, **103** (2020). <https://doi.org/10.1002/hlca.202000061>
- [18] H. Thurnaurer and J. Deaderick. History of the First Ferroelectric Oxide, BaTiO₃. United States. p. 1–11 (2,429,588, 1941.).
- [19] Bednorz, J.G. and Müller, K.A. Perovskite-Type Oxides—the New Approach to High- T_c Superconductivity. Nobel Lecture. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **27**, 735–48 (1988). <https://doi.org/10.1002/anie.198807351>

- [20] J. Georg Bednorz and K. Alex Müller. The Nobel Prize in Physics 1987. Nobel Prize Outreach AB . (2023).
- [21] Moritomo, Y., Asamitsu, A., Kuwahara, H. and Tokura, Y. Giant magnetoresistance of manganese oxides with a layered perovskite structure. *Nature*, **380**, 141–4 (1996). <https://doi.org/10.1038/380141a0>
- [22] Vasala, S. and Karppinen, M. $A_2B'B''O_6$ perovskites: A review. *Progress in Solid State Chemistry*, **43**, 1 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2014.08.001>
- [23] Tilley, R.J.D. Perovskites. Wiley. (2016). <https://doi.org/10.1002/9781118935651>
- [24] Momma, K. and Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, **44**, 1272 (2011). <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- [25] Dass, R.I., Yan, J.-Q. and Goodenough, J.B. Oxygen stoichiometry, ferromagnetism, and transport properties of $La_{2-x}NiMnO_{6+\delta}$. *Physical Review B*, **68**, 064415 (2003). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.064415>
- [26] Dass, R.I. and Goodenough, J.B. Multiple magnetic phases of $La_2CoMnO_{6-\delta}$ ($0 < \delta < 0.05$). *Physical Review B*, **67**, 014401–99 (2003). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.014401>
- [27] Karimunnesa, S., Ahmmad, B. and Basith, M.A. Effect of strontium substitution on the structural and magnetic properties of $La_{1.8}Sr_{0.2}MMnO_6$ (M = Ni, Co)-layered manganites. *Phase Transitions*, **90**, 677–86 (2017). <https://doi.org/10.1080/01411594.2016.1260723>
- [28] Troyanchuk, I.O., Sazonov, A.P., Szymczak, H., Többens, D.M. and Gamari-Seale, H. Phase separation in $La_{2-x}A_xCoMnO_6$ (A=Ca and Sr) perovskites. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, **99**, 363–9 (2004). <https://doi.org/10.1134/1.1800193>
- [29] Androulakis, J., Katsarakis, N., Giapintzakis, J., Vouroutzis, N., Pavlidou, E., Chrissafis, K. et al. $LaSrMnCoO_6$: a new cubic double perovskite oxide. *Journal of Solid State Chemistry*, **173**, 350–4 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00109-9](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00109-9)
- [30] Mandal, P.R. and Nath, T.K. Evolution of Griffith phase in hole doped double perovskite $La_{2-x}SrxCoMnO_6$ (x = 0.0, 0.5, and 1.0). *Materials Research Express*, (2015). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/2/6/066101>

- [31] Zhang, H.G., Xie, L., Liu, X.C., Xiong, M.X., Cao, L.L. and Li, Y.T. The reversal of the spontaneous exchange bias effect and zero-field-cooling magnetization in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$: the effect of Fe doping. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **19**, 25186–96 (2017). <https://doi.org/10.1039/C7CP04773H>
- [32] Khan, A., Chatterjee, S., Mandal, P.R. and Nath, T.K. Effect of Sr-doping on electronic and magnetic properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoMnO}_6$. p. 090041 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5028956>
- [33] Mandal, P.R., Khan, A. and Nath, T.K. Antisite disorder driven magnetodielectric and magnetocaloric effect in double perovskite $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoMnO}_6$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0$). *Journal of Applied Physics*, **128**, 024104 (2020). <https://doi.org/10.1063/1.5135305>
- [34] Zhang, H., Wang, Z., Xie, L., Ma, Z., Li, H. and He, X. Extrinsic negative magnetization and exchange bias: Impact of the SmCrO_3 particle size. *Solid State Sciences*, **125**, 106832 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106832>
- [35] Magray, M.A. and Ikram, M. Dielectric and Raman spectroscopy study of structural phase transformation of Sr-doped $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ double perovskite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **30**, 8655–66 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01188-1>
- [36] Xing, L., Li, Q. and Xu, M. Exchange bias and magnetoresistance effects in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoMnO}_6$ ($0.05 \leq x \leq 0.5$). *Journal of Alloys and Compounds*, **774**, 646–50 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.005>
- [37] Atkins, P.W., Overton, T., Rourke, J., Weller, M., Armstrong, F. and Hagerman, M. Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry. 5th ed. Shriver and Atkin's inorganic chemistry. W. K. Freeman, New York. (2010). <https://doi.org/978-0-19-926463-6>
- [38] Buschow, K.H.J. and de Boer, F.R. Physics of Magnetism and Magnetic Materials. 1st ed. Springer US, Boston, MA. (2004). <https://doi.org/10.1007/b100503>
- [39] B. D. Cullity and Graham, C.D. Introduction to Magnetic Materials (2nd Edition) [Internet]. IEEE Press. Welch S, and Audino J, editors. Piscataway. (2009).
- [40] Vít Procházka. Study of Cobaltites and Manganites by NMR and EXAFS . Charles University , [Prague]. (2009).
- [41] Blundell 1967-, S. Magnetism in condensed matter [Internet]. Oxford ; New York : Oxford University Press, 2001. (2001).

- [42] B. D. Cullity and Graham, C.D. Introduction to Magnetic Materials. IEEE Press. Welch S, and Audino J, editors. Piscataway. (2009).
- [43] Goodenough, J.B. Magnetism and the Chemical Bond. Interscience Monographs on Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd. (1963).
- [44] Rivadulla, F., López-Quintela, M.A. and Rivas, J. Origin of the glassy magnetic behavior of the phase segregated state of the perovskites. *Physical Review Letters*, **93**, 167206 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.167206>
- [45] Moessner, R. Magnets with strong geometric frustration. *Canadian Journal of Physics*, **79**, 11 (2001). <https://doi.org/10.1139/p01-123>
- [46] Mydosh, J.A. Spin Glasses: An Experimental Introduction. Taylor & Francis. London. (1993).
- [47] Souletie, J. and Tholence, J.L. Critical slowing down in spin glasses and other glasses: Fulcher versus power law. *Physical Review B*, **32**, 516–9 (1985). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.516>
- [48] Anand, V.K., Adroja, D.T. and Hillier, A.D. Ferromagnetic cluster spin-glass behavior in PrRhSn₃. *Physical Review B*, **85**, 014418 (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.014418>
- [49] Griffiths, R.B. Nonanalytic Behavior Above the Critical Point in a Random Ising Ferromagnet. *Physical Review Letters*, **23**, 17–9 (1969). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.23.17>
- [50] Jiang, W., Zhou, X. and Williams, G. Correlation between phase competition and the nucleation of a Griffiths-like phase in (La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}Mn^{16/18}O₃. *EPL (Europhysics Letters)*, **84**, 47009 (2008). <https://doi.org/10.1209/0295-5075/84/47009>
- [51] Jiang, W., Zhou, X., Williams, G., Mukovskii, Y. and Glazyrin, K. Is a Griffiths Phase a Prerequisite for Colossal Magnetoresistance? *Physical Review Letters*, **99**, 177203 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.177203>
- [52] Randeria, M., Sethna, J.P. and Palmer, R.G. Low-Frequency Relaxation in Ising Spin-Glasses. *Physical Review Letters*, **54**, 1321–4 (1985). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.1321>
- [53] Burgy, J., Mayr, M., Martin-Mayor, V., Moreo, A. and Dagotto, E. Colossal Effects in Transition Metal Oxides Caused by Intrinsic Inhomogeneities. *Physical*

- Review Letters*, **87**, 277202 (2001).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.277202>
- [54] Lazaro Luis de Lima Sousa. Estudo da dupla perovskita de $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$ preparada por reação de estado sólido. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Física, [Natal]. (2018).
- [55] Meiklejohn, W.H. and Bean, C.P. New magnetic anisotropy. *Physical Review*, **105**, 904 (1957). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.105.904>
- [56] Usadel, K.D. and Nowak, U. Exchange bias for a ferromagnetic film coupled to a spin glass. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **80**, 014418 (2009). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.014418>
- [57] Albisetti, E. and Petti, D. Domain wall engineering through exchange bias. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **400**, 230 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.07.009>
- [58] Nayak, A.K., Nicklas, M., Chadov, S., Shekhar, C., Skourski, Y., Winterlik, J. et al. Large Zero-Field Cooled Exchange-Bias in Bulk Mn_2PtGa . *Physical Review Letters*, **110**, 127204 (2013). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.127204>
- [59] Bufaiçal, L., Coutrim, L.T., Bittar, E.M. and Garcia, F. A phenomenological model for the spontaneous exchange bias effect. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier B.V. **512**, 167048 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167048>
- [60] Phan, M.-H., Alonso, J., Khurshid, H., Lampen-Kelley, P., Chandra, S., Stojak Repa, K. et al. Exchange Bias Effects in Iron Oxide-Based Nanoparticle Systems. *Nanomaterials*, **6**, 221 (2016). <https://doi.org/10.3390/nano6110221>
- [61] Phan, M.-H., Alonso, J., Khurshid, H., Lampen-Kelley, P., Chandra, S., Stojak Repa, K. et al. Exchange Bias Effects in Iron Oxide-Based Nanoparticle Systems. *Nanomaterials*, **6**, 221 (2016). <https://doi.org/10.3390/nano6110221>
- [62] Malozemoff, A.P. Random-field model of exchange anisotropy at rough ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces. *Physical Review B*, **35**, 3679–82 (1987). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.3679>
- [63] Malozemoff, A.P. Heisenberg-to-Ising crossover in a random-field model with uniaxial anisotropy. *Physical Review B*, **37**, 7673–9 (1988). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.7673>
- [64] Nicholas Kurti. Selected works of Louis Néel. 1st ed. CRC Press. (1988).

- [65] Takano, K., Kodama, R.H., Berkowitz, A.E., Cao, W. and Thomas, G. Interfacial Uncompensated Antiferromagnetic Spins: Role in Unidirectional Anisotropy in Polycrystalline Ni₈Fe₁₉ / CoO Bilayers. *Physical Review Letters*, **79**, 1130–3 (1997). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1130>
- [66] Takano, K., Kodama, R.H., Berkowitz, A.E., Cao, W. and Thomas, G. Role of interfacial uncompensated antiferromagnetic spins in unidirectional anisotropy in Ni₈₁Fe₁₉/CoO bilayers (invited). *Journal of Applied Physics*, **83**, 6888–92 (1998). <https://doi.org/10.1063/1.367721>
- [67] Stiles, M.D. and McMichael, R.D. Model for exchange bias in polycrystalline ferromagnet-antiferromagnet bilayers. *Physical Review B*, **59**, 3722–33 (1999). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.3722>
- [68] Stiles, M.D. and McMichael, R.D. Coercivity in exchange-bias bilayers. *Physical Review B*, **63**, 064405 (2001). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.064405>
- [69] Vallejo-Fernandez, G., Fernandez-Outon, L.E. and O’Grady, K. Antiferromagnetic grain volume effects in metallic polycrystalline exchange bias systems. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **41**, 112001 (2008). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/11/112001>
- [70] O’Grady, K., Fernandez-Outon, L.E. and Vallejo-Fernandez, G. A new paradigm for exchange bias in polycrystalline thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **322**, 883–99 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.12.011>
- [71] BD Cullity and Stock, S.R. Elements of X-Ray Diffraction. 3rd ed. Pearson Education Limited. (2001).
- [72] Runčevski, T. and Brown, C.M. The Rietveld Refinement Method: Half of a Century Anniversary. *Crystal Growth & Design*, **21**, 4821–2 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00854>
- [73] Madeleine Han. New nanoparticles for electrocatalysis applied to energy conversion: synthesis and operando X-ray absorption analysis. Sorbonne Université, [Paris]. (2020).
- [74] Quantum Design. Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User ’s Manual. 122 (2011).
- [75] Martien, D. 21. Introduction to: Cc susceptibility. *Quantum Design*, 4 (1994).

- [76] Bufaiçal, L., Finkler, R., Coutrim, L.T., Pagliuso, P.G., Grossi, C., Stavale, F. 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*, **433**, 271–7 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.03.017>
- [77] Gražulis, S., Daškevič, A., Merkys, A., Chateigner, D., Lutterotti, L., Quirós, M. et al. Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic Acids Research*, **40**, D420–7 (2012). <https://doi.org/10.1093/nar/gkr900>
- [78] Zagorac, D., Müller, H., Ruehl, S., Zagorac, J. and Rehme, S. Recent developments in the Inorganic Crystal Structure Database: theoretical crystal structure data and related features. *Journal of Applied Crystallography*, **52**, 918–25 (2019). <https://doi.org/10.1107/S160057671900997X>
- [79] Toby, B.H. and Von Dreele, R.B. GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography*, **46**, 544 (2013). <https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>
- [80] Ginell, K.M., Horn, C., Von Dreele, R.B. and Toby, B.H. Materials for learning use of GSAS-II. *Powder Diffraction*, **34** (2019). <https://doi.org/10.1017/S0885715619000241>
- [81] Zhang, H., Chen, W., Xie, L., Zhao, H. and Li, Q. Tunable exchange bias in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ double perovskite doped with nonmagnetic Ga ions. *Current Applied Physics*, **35**, 58–66 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cap.2021.12.011>
- [82] Holzwarth, U. and Gibson, N. The Scherrer equation versus the “Debye-Scherrer equation.” *Nature Nanotechnology*, **6**, 534–534 (2011). <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.145>
- [83] Liu, F., Gao, Y., Chang, H., Liu, Y. and Yun, Y. Control of magnetic properties and band gap by Co/Mn ordering and oxygen distributions of $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **435**, 217–22 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.03.040>
- [84] Murthy, J.K., Chandrasekhar, K.D., Murugavel, S. and Venimadhav, A. Investigation of the intrinsic magnetodielectric effect in $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$: role of magnetic disorder. *Journal of Materials Chemistry C*, **3**, 836–43 (2015). <https://doi.org/10.1039/C4TC01920B>

- [85] Murthy, J.K., Chandrasekhar, K.D., Murugavel, S. and Venimadhav, A. Investigation of the intrinsic magnetodielectric effect in $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$: role of magnetic disorder. *Journal of Materials Chemistry C*, **3**, 836–43 (2015). <https://doi.org/10.1039/C4TC01920B>
- [86] Sears, V.F. Neutron scattering lengths and cross sections. *Neutron News*, **3**, 26–37 (1992). <https://doi.org/10.1080/10448639208218770>
- [87] Toby, B.H. *EXPGUI*, a graphical user interface for *GSAS*. *Journal of Applied Crystallography*, **34**, 210–3 (2001). <https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>
- [88] Coelho, A.A. *TOPAS* and *TOPAS-Academic*: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++. *Journal of Applied Crystallography*, **51**, 210–8 (2018). <https://doi.org/10.1107/S1600576718000183>
- [89] Toby, B.H. *CMPR* – a powder diffraction toolkit. *Journal of Applied Crystallography*, **38**, 1040–1 (2005). <https://doi.org/10.1107/S0021889805030232>
- [90] Andrade, V.M., Vivas, R.J.C., Pedro, S.S., Tedesco, J.C.G., Rossi, A.L., Coelho, A.A. et al. Magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ tunable by particle size and dimensionality. *Acta Materialia*, **102**, 49–55 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.080>
- [91] Huang, X.H., Ding, J.F., Zhang, G.Q., Hou, Y., Yao, Y.P. and Li, X.G. Size-dependent exchange bias in $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ nanoparticles. *Physical Review B*, **78**, 224408 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.224408>
- [92] Patra, M., Majumdar, S. and Giri, S. Grain size effect on the magnetic cluster-glass properties of $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CoO}_3$. *Journal of Physics Condensed Matter*, **22** (2010). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/11/116001>
- [93] Silva, R.X., De Menezes, A.S., Almeida, R.M., Moreira, R.L., Paniago, R., Marti, X. et al. Structural order, magnetic and intrinsic dielectric properties of magnetoelectric $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$. *Journal of Alloys and Compounds*, **661**, 541–52 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.097>
- [94] Liu, W., Shi, L., Zhou, S., Zhao, J., Li, Y. and Guo, Y. Size-dependent multiple magnetic phases and exchange bias effect in hole-doped double perovskite $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiMnO}_6$. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **47**, 485003 (2014). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/48/485003>

- [95] Guo, H.Z., Gupta, A., Zhang, J., Varela, M. and Pennycook, S.J. Effect of oxygen concentration on the magnetic properties of La₂CoMnO₆ thin films. *Applied Physics Letters*, **91** (2007).<https://doi.org/10.1063/1.2814919>
- [96] Chakravarty, S., Fjellvåg, Ø.S., Bhattacharyya, A., Keller, L. and Nair, S. Disorder-driven cluster glass state in a geometrically frustrated hexagonal perovskite. *Physical Review B*, **107**, 134414 (2023).<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.134414>
- [97] Madhogaria, R.P., Clements, E.M., Kalappattil, V., Phan, M.H., Srikanth, H., Das, R. et al. Metamagnetism and kinetic arrest in a long-range ferromagnetically ordered multicaloric double perovskite Y₂CoMnO₆. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **507**, 166821 (2020).<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166821>
- [98] Krishna Murthy, J. and Venimadhav, A. Giant zero field cooled spontaneous exchange bias effect in phase separated La_{1.5}Sr_{0.5}CoMnO₆. *Applied Physics Letters*, **103**, 252410 (2013).<https://doi.org/10.1063/1.4855135>
- [99] Sahoo, R.C., Takeuchi, Y., Ohtomo, A. and Hossain, Z. Exchange bias and spin glass states driven by antisite disorder in the double perovskite compound LaSrCoFeO₆. *Physical Review B*, American Physical Society. **100**, 1–9 (2019).<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.214436>
- [100] Pradheesh, R., Nair, H.S., HariPriya, G.R., Senyshyn, A., Chatterji, T., Sankaranarayanan, V. et al. Magnetic glass state and magnetoresistance in SrLaFeCoO₆ double perovskite. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **29**, 095801 (2017).<https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa5470>
- [101] Madhogaria, R.P., Das, R., Clements, E.M., Kalappattil, V., Bingham, N.S., Phan, M.H. et al. Effect of antiphase boundaries on the magnetic properties of La₂CoMnO₆. *AIP Advances*, **9**, 035142 (2019).<https://doi.org/10.1063/1.5080103>
- [102] Nguyen, O.K.T., Nguyen, P.H., Nguyen, N.T., Bach, C.T., Nguyen, H.D. and Bach, G.H. Monte Carlo investigation for an Ising model with competitive magnetic interactions in the dominant ferromagnetic-interaction regime. *Communications in Physics*, **33** (2023).<https://doi.org/10.15625/0868-3166/18109>
- [103] Mugiraneza, S. and Hallas, A.M. Tutorial: a beginner's guide to interpreting magnetic susceptibility data with the Curie-Weiss law. *Communications Physics*, **5**, 95 (2022).<https://doi.org/10.1038/s42005-022-00853-y>

- [104] Saha, J. and Victora, R.H. Spontaneous exchange bias: Unidirectional anisotropy in an otherwise isotropic system. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **76**, 100405 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.100405>
- [105] Migliorini, A., Kuerbanjiang, B., Huminiuc, T., Kepaptsoglou, D., Muñoz, M., Cuñado, J.L.F. et al. Spontaneous exchange bias formation driven by a structural phase transition in the antiferromagnetic material. *Nature Materials*, **17**, 28–34 (2018). <https://doi.org/10.1038/NMAT5030>
- [106] Hopkinson, J. XIV. Magnetic and other physical properties of iron at a high temperature. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London (A)*, **180**, 443–65 (1889). <https://doi.org/10.1098/rsta.1889.0014>
- [107] Zhukova, V., Ipatov, M., Talaat, A. and Zhukov, A. Hopkinson effect in Co-rich glass-coated microwires. *Physica Status Solidi c*, **11**, 1130–2 (2014). <https://doi.org/10.1002/pssc.201300715>
- [108] Murthy, J.K. and Venimadhav, A. 4 f -3 d exchange coupling induced exchange bias and field induced Hopkinson peak effects in Gd₂CoMnO₆. *Journal of Alloys and Compounds*, **719**, 341–6 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.203>
- [109] Anand, K., Alam, M., Pal, A., Singh, P., Kumari, S., Joshi, A.G. et al. Existence of Griffiths phase and unusual spin dynamics in double perovskite Tb₂CoMnO₆. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **528**, 167697 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167697>
- [110] Krishna Murthy, J., Chandrasekhar, K.D., Wu, H.C., Yang, H.D., Lin, J.Y. and Venimadhav, A. Antisite disorder driven spontaneous exchange bias effect in La_{2-x}Sr_xCoMnO₆ (0 ≤ x ≤ 1). *Journal of Physics: Condensed Matter*, **28**, 086003 (2016). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/8/086003>
- [111] Silva, R.X., Santos, C.C., Reichlova, H., Marti, X., Paniago, R. and Paschoal, C.W.A. Short-range antiferromagnetic interaction and spin-phonon coupling in La₂CoMnO₆ double perovskite. *Vibrational Spectroscopy*, **123**, 103426 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2022.103426>
- [112] Yang, D., Yang, T., Chen, Y., Liang, Y. and Liu, Y. Ferromagnetism, structure transitions, and strain coupling of magnetoelastic double perovskite La₂CoMnO₆. *Journal of Materials Science*, **54**, 6027–37 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03306-6>

- [113] Murthy, J.K. and Venimadhav, A. Size dependent magnetic properties of double perovskite La₂CoMnO₆ nanoparticles. *AIP Conference Proceedings*, **1536**, 1053–4 (2013).<https://doi.org/10.1063/1.4810596>
- [114] Duong, N.P., Nguyet, D.T.T., Loan, T.T., Man, N.K. and Anh, L.N. Domain structure and finite-size effects in Sr₂-La FeMoO₆ nanoparticles: A study by magnetic measurements. *Current Applied Physics*, **49**, 45–54 (2023).<https://doi.org/10.1016/j.cap.2023.02.006>
- [115] Bontemps, N., Rajchenbach, J., Chamberlin, R. V. and Orbach, R. Dynamic scaling in the Eu_{0.4}Sr_{0.6}S spin-glass. *Physical Review B*, **30** (1984).<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.6514>
- [116] Malinowski, A., Bezusyy, V.L., Minikayev, R., Dziawa, P., Syryanyy, Y. and Sawicki, M. Comportamento de vidro de spin em Ni-doped La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄. *Physical Review B*, **84**, 024409 (2011).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.024409>
- [117] Krishna Murthy, J. and Venimadhav, A. Reentrant cluster glass behavior in La₂CoMnO₆ nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, **113** (2013).
<https://doi.org/10.1063/1.4802658>
- [118] Sahoo, R.C., Das, S., Daw, D., Singh, R., Das, A. and Nath, T.K. Tuning of multi-magnetic phase and exchange bias effect by antisite disorder in Ca-doped La₂CoMnO₆ double perovskites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **33**, 215804 (2021).<https://doi.org/10.1088/1361-648X/abead0>
- [119] Binder, K. and Young, A.P. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. *Reviews of Modern Physics*, **58**, 801–976 (1986).
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.58.801>
- [120] Zhang, Y.J., Zeng, Q.Q., Wei, Z.Y., Hou, Z.P., Liu, Z.H., Liu, E.K. et al. Cluster spin glass state caused by antiphase boundaries in NiFeGa alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **749**, 134–9 (2018).<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.161>
- [121] McCloy, J.S. Spin and Ferroic Glasses. p. 687–718 (2019).
https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1_20
- [122] Fischer, K.H. and Hertz, J.A. Dynamics on many time scales. *Spin Glasses*, Cambridge University Press, Copenhagen. (1991).
<https://doi.org/10.1017/cbo9780511628771.010>

- [123] Pradhan, S.K., Dalal, B., Sarkar, A. and De, S.K. Spectroscopic and magnetic investigations of a spin-frustrated Mn-doped CoAl₂O₄ spinel. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **21**, 842 (2019). <https://doi.org/10.1039/c8cp07140c>
- [124] Dvoretckaya E. V., Korolev D. V., Koplak O. V. and Morgunov R. B. Analysis of the approximation to saturation magnetization and dynamics of demagnetization of PrDyCoFeB amorphous spin glass. *Physics of the Solid State*, **63**, 2171 (2022). <https://doi.org/10.21883/PSS.2022.13.52314.158>
- [125] Singh, M.P., Truong, K.D. and Fournier, P. Magnetodielectric effect in double perovskite La₂CoMnO₆ thin films. *Applied Physics Letters*, **91** (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2762292>
- [126] López-Mir, L., Galceran, R., Herrero-Martín, J., Bozzo, B., Cisneros-Fernández, J., Pannunzio Miner, E. V. et al. Magnetic anisotropy and valence states in La₂Co_{1-x}Mn_{1+x}O₆ ($x \approx 0.23$) thin films studied by x-ray absorption spectroscopy techniques. *Physical Review B*, **95**, 224434 (2017). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.224434>
- [127] Nogués, J. and Schuller, I.K. Exchange bias. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **192**, 203–32 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00266-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00266-2)
- [128] Maity, T., Goswami, S., Bhattacharya, D. and Roy, S. Superspin Glass Mediated Giant Spontaneous Exchange Bias in a Nanocomposite of BiFeO₃–Bi₂Fe₄O₉. *Physical Review Letters*, **110**, 107201 (2013).
- [129] Kodama, R.H. and Berkowitz, A.E. Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles. *Physical Review B*, **59**, 6321–36 (1999). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.6321>
- [130] Nayak, S., Manna, P.K., Vijayabaskaran, T., Singh, B.B., Chelvane, J.A. and Bedanta, S. Exchange bias in Fe/Ir₂₀Mn₈₀ bilayers: Role of spin-glass like interface and ‘bulk’ antiferromagnet spins. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **499**, 166267 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166267>
- [131] Mu, Z., Tang, R. and Liu, Z. Construction of Inorganic Bulks through Coalescence of Particle Precursors. *Nanomaterials*, **11**, 241 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11010241>
- [132] Sahoo, R.C., Giri, S.K., Paladhi, D., Das, A. and Nath, T.K. Evidence of cluster-glass-like state at low temperature in anti-site disordered La_{1.5}Ca_{0.5}CoMnO₆

- double perovskite. *Journal of Applied Physics*, **120** (2016).
<https://doi.org/10.1063/1.4958980>
- [133] Dho, J., Kim, W.S. and Hur, N.H. Reentrant Spin Glass Behavior in Cr-Doped Perovskite Manganite. *Physical Review Letters*, **89**, 027202 (2002).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.027202>