



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**



**Caracterização estrutural e investigação do efeito  
exchange bias espontâneo na perovskita dupla  
 $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_6$**

**Arthur Garcia Silva**

**Goiânia**  
**2021**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE FÍSICA

## TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

### E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

#### 1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação       Tese

#### 2. Nome completo do autor

Arthur Garcia Silva

#### 3. Título do trabalho

Caracterização estrutural e investigação do efeito exchange bias espontâneo na perovskita dupla  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_6$

#### 4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento  SIM       NÃO<sup>1</sup>

**[1]** Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

**a)** consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

**b)** novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

**Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.**



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Felix De Sousa Bufaiçal**,  
**Professor do Magistério Superior**, em 12/03/2021, às 19:58, conforme



horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **ARTHUR GARCIA SILVA, Discente**, em 12/03/2021, às 20:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1940923** e o código CRC **B3A4F137**.

---

**Referência:** Processo nº 23070.007760/2021-52

SEI nº 1940923

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**

**Caracterização estrutural e investigação do efeito  
exchange bias espontâneo na perovskita dupla  
 $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_6$**

Arthur Garcia Silva

Orientador: Prof. Dr. Leandro Felix de Sousa Bufaiçal

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Goiás como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

**Goiânia**

**2021**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Silva, Arthur Garcia

Caracterização estrutural e investigação do efeito exchange bias espontâneo na perovskita dupla  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_6$   
[manuscrito] / Arthur Garcia Silva. - 2021.

90 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Felix de Sousa Bufaiçal.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2021.

Bibliografia. Apêndice.

Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Perovskita. 2. Exchange bias espontâneo. 3. Fase de Griffiths. I. Bufaiçal, Leandro Felix de Sousa, orient. II. Título.

CDU 53



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE FÍSICA

### ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 189 da sessão de Defesa de Dissertação de Arthur Garcia Silva, que confere o título de Mestre em Física, na área de concentração em Física.

Aos 26 dias do mês de fevereiro de 2021, a partir das 09h00min, por meio de videoconferência, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação intitulada “Caracterização estrutural e investigação do efeito exchange bias espontâneo na perovskita dupla  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_6$ ”. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor Leandro Felix de Sousa Bufaiçal (IF/UFG), com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Doutor Eduardo Matzenbacher Bittar (CBPF), membro titular externo; e Professor Doutor Ricardo Costa de Santana (IF/UFG), membro titular interno. Durante a arguição, os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido o candidato aprovado pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor Leandro Felix de Sousa Bufaiçal, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Matzenbacher Bittar, Usuário Externo**, em 14/04/2021, às 11:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Costa De Santana, Professor do Magistério Superior**, em 14/04/2021, às 11:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Felix De Sousa Bufaiçal, Professor do Magistério Superior**, em 14/04/2021, às 13:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2002420** e o código CRC **4FD966C2**.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço:

- ao Prof. Dr. Leandro Felix de Sousa Bufaiçal pela confiança, orientação e pelos ensinamentos transmitidos com enorme competência e profissionalismo;
- à minha esposa Adrielly Martins Xavier Santos por me apoiar durante este mestrado e compreender a importância deste momento para a minha formação enquanto professor e pesquisador;
- aos meus amigos do Instituto de Física da UFG, Luiz Henrique Araújo Rodrigues Ferreira e Camila Tsuchida Nogueira, que sempre me incentivaram e formaram comigo um grupo de estudos que nos possibilitou uma grande troca de conhecimentos e experiências no mestrado;
- aos colegas do Grupo de Física de Materiais da UFG, em especial, Gustavo Lourenço Silva Galvão e Marlon Boldrin Belluzi, pelas reuniões nas quais foram levantadas discussões importantes sobre materiais magnéticos, discussões estas que contribuíram para este trabalho.

## RESUMO

Nesta dissertação descrevemos a síntese e a caracterização das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas do composto  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_6$ . O principal objetivo deste trabalho foi investigar os efeitos da substituição de 50% dos íons de Mn por Fe no composto  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMnO}_6$ , com particular interesse no efeito *Exchange Bias* Espontâneo, que é caracterizado por uma assimetria na curva de histerese magnética realizada após o material ser resfriado a campo nulo. A amostra policristalina investigada neste trabalho foi sintetizada pela reação de estado sólido convencional e estudada por meio de técnicas de caracterização como difração de raios X de pó, medidas de magnetização em função da temperatura  $[M(T)]$  e de magnetização em função do campo magnético aplicado  $[M(H)]$ .

O composto  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_6$  cristaliza-se com simetria romboédrica, no grupo espacial  $R\bar{3}c$ , em acordo com a simetria reportada para compostos similares. As medidas  $M(T)$  indicaram que o composto apresenta uma transição de fase do tipo ferromagnética com temperatura crítica  $T_C \approx 150$  K. Tais medidas também indicaram que o sistema tem características de sistemas magnéticos desordenados que apresentam a presença da competição de fases magnéticas, o que em altas temperaturas leva a nucleação de regiões ferromagnéticas em matriz paramagnética. Tal comportamento é típico da fase de Griffiths, que neste sistema ocorre no intervalo de temperatura  $150 \text{ K} < T < 205 \text{ K}$ . As medidas  $M(H)$  realizadas após resfriar o sistema a campo zero mostraram que o composto  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_6$  apresenta o efeito *Exchange Bias* Espontâneo em baixas temperaturas, e que um significativo aumento no deslocamento da curva de histerese magnética é observado após o material ser resfriado sob a ação de um campo magnético externo.

**Palavras-Chave:** Perovskita, *Exchange Bias* Espontâneo, Fase de Griffiths.

## ABSTRACT

In this work we describe the synthesis and characterization of the structural, electronic and magnetic properties of  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_6$  compound. Our main focus was on the investigation of 50% of Mn to Fe substitution in  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ , with a particular interest in the spontaneous exchange bias effect, a phenomena characterized by the shift in the magnetic hysteresis curves taken after the system bein cooled in zero magnetic field.

The polycrystalline sample here investigated was syntesized by conventional solid state reaction technique and investigated by means of X-ray powder diffraction, magnetization as a function of temperature  $[M(T)]$  and magnetization as a function of magnetic field  $[M(H)]$ . The  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_6$  crystal forms in rhombohedral symmetry,  $R\bar{3}c$  space group, in agreement with results observed for similar compounds. The  $M(T)$  measurements have revealed a ferromagnetic-like transition at  $T_C \approx 150$  K, and also indicated the presence of competing magnetic phases, which leads to the formation of ferromagnetics clusters embedded in a paramagnetic matrix at high temperature. This is a hallmark of the Griffiths Phase, here occurring in the  $150 \text{ K} < T < 205 \text{ K}$  range. The  $M(H)$  curves carried after cooling the system in zero field have showed that  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_6$  exhibits the spontaneous Exchange Bias effect at low temperatures, while for the measurements carried after cooling the system in the presence of a external magnetic field it is observed a significant enhancement of the shift in the  $M(H)$  curve.

**Keywords:** Perovskite, Spontaneous Exchange Bias, Griffiths Phase.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Uma célula unitária de uma perovskita $AEO_3$ com arranjo cúbico, tal que $A = La$ e $E = Ir$ . Em (a) o átomo E ocupa o centro do cubo formando um octaedro inscrito ( $EO_6$ ) junto com os oxigênios das faces; (b) o átomo A ocupa o centro do cubo com oito octaedros $EO_6$ vizinhos. Figura extraída da referência [14].	22
Figura 2 – A representação da estrutura de uma Perovskita Dupla com arranjo cúbico, tal que os átomos A estão localizados nos vértices dos cubos, os elementos E' e E'' ocupam os centros, de modo que formam os octaedros $E'X_6$ e $E''X_6$ com os ânions das faces. Figura extraída da referência [16].	23
Figura 3 – As orientações espaciais possíveis dos orbitais d de um metal de transição. Figura extraída da referência [17].	24
Figura 4 – As orientações espaciais possíveis dos orbitais d de um metal de transição no interior de um octaedro. Figura extraída da referência [14].	24
Figura 5 – Os tipos de orientação espacial entre um orbital d do metal de transição e os orbitais p dos oxigênios. Em (a) existe uma repulsão coulombiana maior porque os lobos estão na mesma direção dos orbitais p dos oxigênios e em (b) há uma repulsão menor, pois estão orientados entre dois ligantes. Figura extraída da referência [18].	25
Figura 6 – A divisão dos orbitais d em $e_g$ e $t_{2g}$ , em simetria octaédrica. Figura extraída da referência [17].	26
Figura 7 – A configuração eletrônica de um íon $d^4$ para (a) spin baixo e (b) spin alto. Figura extraída da referência [14].	26
Figura 8 – Representação da susceptibilidade magnética de um diamagneto perfeito. ....	30
Figura 9 – Representação da susceptibilidade magnética de um paramagneto de acordo com a Lei de Curie. ....	31
Figura 10 – A representação das curvas $\chi^{-1}(T)$ para um paramagneto segundo a Lei de Curie e para um ferromagneto acima de sua temperatura crítica de acordo com a Lei de Curie-Weiss. Figura adaptada da referência [17]. ....	33
Figura 11 – A orientação dos spins no interior dos domínios magnéticos (a) na ausência de campo externo e (b) quando um campo forte externo é aplicado. ....	34

Figura 12 – Representação em (a) da curva de magnetização em função da temperatura e em (b) da curva de histerese de um material ferromagnético com representação da magnetização virgem – curva tracejada – da magnetização de saturação $M_s$ , da magnetização remanente $M_R$ e do campo coercivo $H_C$ . .....	35
Figura 13 – A representação da susceptibilidade magnética de um antiferromagneto. ....	36
Figura 14 – O alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos de um ferrimagneto. ....	37
Figura 15 – A representação da distribuição eletrônica dos orbitais d dos íons metálicos da perovskita dupla $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$ com ordenamento ferrimagnético. Figura extraída da referência [16]. .....	37
Figura 16 – A ilustração de dois momentos de dipolo magnético, $\mu_i$ e $\mu_j$ , separados por uma distância $r$ . .....	38
Figura 17 – O sistema de dois elétrons localizados, respectivamente, em $r_1$ com estado orbital $\psi_a(r_1)$ e $r_2$ , com estado orbital $\psi_b(r_2)$ . .....	39
Figura 18 – A representação da interação de dupla troca ferromagnética. Figura extraída da referência [16]. .....	44
Figura 19 – Ilustração do acoplamento antiferromagnético entre os orbitais $t_{2g}$ , que não permite que a interação de dupla troca aconteça. Figura extraída da referência [16]. .....	44
Figura 20 – Ilustração da interação de supertroca entre os elétrons nos orbitais d intermediados pelo orbital p. ....	45
Figura 21 – Ilustração dos mecanismos de acoplamento de supertroca entre elétrons nos orbitais d intermediados pelo orbital p. Em consonância com a ocupação dos orbitais e com o ângulo de ligação, o acoplamento pode ser antiferromagnético ou ferromagnético. ....	46
Figura 22 – Representação esquemática da Fase de Griffiths ilustrando a formação de <i>clusters</i> embebidos em uma matriz paramagnética no intervalo $TCR < T < TG$ , mostrando ainda que neste regime a susceptibilidade magnética não obedece a Lei de Curie-Weiss, em vez disso, observa-se um pronunciado desvio para baixo da linearidade que obedece a lei de potências $\chi - 1 \propto T - TCR - \lambda$ . .....	49
Figura 23 - A linha tracejada corresponde à curva de histerese de partículas finas de Co com CoO embutidos na superfície, formada por meio do resfriamento do sistema sem campo magnético externo aplicado. A linha contínua é a histerese com <i>Exchange Bias</i> observada quando o composto é resfriado na presença de $H_{FC}$ . Figura extraída da referência [1]. ....	51

Figura 24 – As orientações dos spins de um sistema FM-AFM durante o processo de resfriamento na presença de um campo magnético externo $H_{FC}$ . Figura extraída da referência [29].	53
Figura 25 – Ilustração que mostra os campos coercivos e o campo <i>Exchange Bias</i> em uma curva de histerese deslocada horizontalmente em um sistema FM-AFM acoplado.	54
Figura 26 – Representação do processo de síntese da perovskita $La_{1,5}Sr_{0,5}CoMn_{0,5}Fe_{0,5}O_6$ .	57
Figura 27 – Diagrama de Laue para uma amostra de ZnS. Figura extraída da referência [36].	57
Figura 28 – Representação da difração e reflexão de raios X em uma amostra cristalina. Figura extraída da referência [36].	58
Figura 29 – Ilustração da difração de raios X em um cristal por meio de um conjunto de redes igualmente espaçadas. Figura extraída da referência [16].	59
Figura 30 – Representação da difração de raios X na varredura ( $\theta$ - $2\theta$ ). Representado em 1) a fonte emissora; 2) o detector; 3) a plataforma amorfa; 4) e 5) os graus de liberdade da fonte e do detector; 6) e 7) são os raios incidentes e refratados, respectivamente; $\theta$ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra e, por último, $2\theta$ é o ângulo de difração entre o feixe refratado e a prolongação do feixe incidente. Figura extraída da referência [16].	60
Figura 31 – Difratoograma de uma amostra cristalina de ferro $\alpha$ . Figura extraída da referência [23].	61
Figura 32 – Representação esquemática do magnetômetro de amostra vibrante.	64
Figura 33 – Difratoograma do LSCMFO, obtido à temperatura ambiente. Os pontos em preto representam os resultados experimentais, a linha vermelha mostra o difratograma calculado através do método de Rietveld, enquanto a linha azul mostra a diferença entre as curvas experimental e calculada. As linhas verdes verticais representam as reflexões de Bragg para o grupo espacial $R3c$ .	67
Figura 34 - Curvas de $\chi$ vs T medidas nos regimes ZFC e FC com $H = 500$ Oe.	69
Figura 35 – Inversa da susceptibilidade magnética obtida a partir da curva ZFC medida com $H = 500$ Oe. A linha vermelha tracejada mostra o <i>fitting</i> da curva com a Lei de CW [Eq.(2-11)], e a linha verde sólida mostra o <i>fitting</i> com o modelo GP [Eq.(2-36)]. O <i>inset</i> mostra a região $T < 250$ K das inversas tomadas com diferentes campos aplicados.	70
Figura 36 – Anomalia na região de baixas temperaturas observada nas curvas $\chi$ vs T medidas com $H \geq 2000$ Oe.	72

Figura 37 – (a) Curva $M(H)$ realizada à 3 K com $H_{m\acute{a}x} = 70$ kOe, após resfriar a amostra no modo ZFC. O <i>inset</i> mostra uma versão ampliada da curva nas regiões próximas a $H = 0$ , evidenciando a manifestação do efeito SEB caracterizado pelo deslocamento da curva. (b) Trecho da medida ZFC $M(H)$ realizada à 50 K com $H_{m\acute{a}x} = 70$ kOe, evidenciando o formato quadrangular da curva. ....	74
Figura 38 – A evolução de $H_{SEB}$ e $H_C$ em função da temperatura $T$ .....	76
Figura 39 – Curva $M(H)$ realizada à 3 K com $H_{m\acute{a}x} = 70$ kOe, após resfriar a amostra no modo FC com campo $H_{FC} = 30$ kOe. O <i>inset</i> mostra uma versão ampliada da curva nas regiões próximas a $H = 0$ , evidenciando a manifestação do efeito CEB caracterizado pelo deslocamento da curva.....	77
Figura 40 - A evolução de $H_{CEB}$ e $H_C$ como uma função da temperatura $T$ . ....	78
Figura 41 – (a) Sete curvas $M(H)$ consecutivas, medidas à 5 K após resfriar o composto LSCMFO no regime ZFC. O <i>inset</i> evidencia a evolução do $H_{SEB}$ em função do número de ciclos $n$ . (b) Versão expandida das curvas nas regiões próximas a $H = 0$ , evidenciando variações nos campos coercivos $H_{C1}$ e $H_{C2}$ .....	79

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 4-1 - Principais parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento Rietveld, tal que o número entre parênteses corresponde à incerteza no último algarismo significativo. ....	67
Tabela 4-2 – Parâmetros magnéticos obtidos a partir das medidas de magnetização em função da temperatura. ....	70

## LISTA DE ABREVIACOES

AC	<i>Alternating Current</i>
AFM	Antiferromagnético
BCS	Bardeen-Cooper-Schrieffer
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CEB	<i>Exchange Bias</i> Convencional
CRTI	Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovao
CW	Curie-Weiss
DRX	Difrao de Raios X de p
EB	<i>Exchange Bias</i>
FC	<i>Field Cooled</i>
GP	Fase de Griffiths
FIM	Ferrimagntico
FM	Ferromagnético
GKA	Goodenough-Kanamori-Anderson
HS	<i>High Spin</i>
LS	<i>Low Spin</i>
LSCMO	$\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMnO}_6$
LSCMFO	$\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_6$
PD	Perovskita Dupla
RR	Refinamento Rietveld
SEB	<i>Exchange Bias</i> Espontâneo
SG	<i>Spin Glass</i>
SO	<i>Spin Only</i>
VSM	Magnetômetro de Amostra Vibrante
PPMS	<i>Physical Property Measurement System</i> ®
ZFC	<i>Zero Field Cooled</i>

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	21
2.1. Perovskita.....	21
2.1.1. Configuração Eletrônica: o orbital d em complexos octaédricos .....	23
2.2. Ordenamento Magnético.....	27
2.2.1. Diamagnetismo .....	28
2.2.2. Paramagnetismo .....	30
2.2.3. Ferromagnetismo .....	33
2.2.4. Antiferromagnetismo.....	35
2.2.5. Ferrimagnetismo .....	36
2.3. Interações Magnéticas.....	37
2.3.1. Interação Dipolar .....	37
2.3.2. Interação de Troca Direta .....	38
2.3.3. Interação de Troca Indireta.....	43
2.4. Fase de Griffiths.....	47
2.5. Anisotropia Magnética.....	49
2.5.1. Anisotropia de Troca .....	50
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS .....	56
3.1. Crescimento da perovskita $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_6$ por reação de estado sólido....	56
3.2. Difração de Raios X.....	57
3.2.1. Método de Rietveld .....	61
3.3. Medidas de Magnetização .....	63
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	66
4.1. Síntese e caracterização estrutural .....	66
4.2. Magnetometria .....	68

4.2.1.	Magnetização em função da temperatura .....	68
4.2.2.	Magnetização em função do campo magnético.....	73
5.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	81
6.	APÊNDICE .....	83
6.1.	Produtos diretamente relacionados à Dissertação.....	83
6.2.	Produtos indiretamente relacionados à Dissertação.....	83
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	84

# 1. INTRODUÇÃO

A sociedade contemporânea é caracterizada pelos avanços tecnológicos e pela rapidez com que grande quantidade de informação é processada através da internet e de dispositivos eletrônicos. Isto exige, cada vez mais, que a indústria e a ciência construam materiais e dispositivos de melhor rendimento, rápido processamento, maior capacidade de leitura e armazenamento de dados. Neste sentido, os materiais magnéticos ocupam uma posição de destaque com interessantes propriedades e fenômenos magnéticos intrínsecos.

Em 1956, um desconhecido deslocamento horizontal da curva de histerese magnética foi observado em laboratório no composto Co-CoO, após o mesmo ter sido resfriado na presença de um campo magnético externo. Tal fenômeno foi denominado de efeito *Exchange Bias* (EB), pois sua origem foi associada a uma anisotropia de troca entre as fases magnéticas do material. Desde então, o efeito foi extensivamente estudado em diversos tipos de sistemas físicos devido a sua potencial aplicação tecnológica em dispositivos dos campos da eletrônica e spintrônica (ou eletrônica de spin), tais como: sensores, junções túnel, memórias magnetorresistivas, válvulas de spin, cabeçotes de leitura e gravação magnética [1].

Por décadas, acreditou-se que o efeito EB só acontecia se o resfriamento da amostra fosse feito na presença de um campo magnético externo, até que recentes trabalhos mostraram o contrário, isto é, que alguns materiais apresentam o efeito, mesmo após serem resfriados à campo nulo. Este recém descoberto fenômeno é corriqueiramente chamado de *Exchange Bias* Espontâneo (ou *Spontaneous Exchange Bias* – SEB), uma vez que a anisotropia unidirecional magnética característica do efeito EB ocorre espontaneamente, isto é, sem o auxílio de um campo externo aplicado durante o resfriamento do material. Desde a sua recente descoberta, o efeito SEB tem sido bastante investigado e, embora diferentes mecanismos tenham sido invocados para explicar o fenômeno em distintos sistemas, todos os materiais SEB conhecidos se caracterizam por apresentar uma fase *spin glass* (SG) concomitante a outras fases magnéticas [2-6].

Apesar de se saber da necessária presença da fase SG para que o efeito SEB ocorra, os mecanismos microscópicos que regem este fenômeno ainda não são muito bem compreendidos. Então, para entender melhor este efeito e a partir disso buscar a sua aplicação em dispositivos tecnológicos, novos materiais SEB devem ser produzidos e detalhadamente estudados. Neste

contexto, os compostos com estrutura perovskita são bastante promissores, pois em geral a síntese dos materiais é simples e permite abrigar variados elementos químicos em sua estrutura, muitas vezes resultando em sistemas que apresentam efeitos magnéticos de interesse da comunidade científica. Não à toa, a maioria dos materiais SEB até hoje conhecidos apresentam estrutura perovskita [2, 3, 6-9].

Dentre os materiais com SEB conhecidos, a perovskita dupla  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMnO}_6$  se destaca por apresentar o maior efeito já observado [3]. Investigações de variantes deste composto mostraram que ao substituir Sr por Ca há uma grande redução no efeito SEB [6], enquanto a substituição química de Sr por Ba resulta no composto  $\text{La}_{1,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoMnO}_6$  que apresenta efeito SEB intermediário entre aqueles observados para o  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMnO}_6$  e para o  $\text{La}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoMnO}_6$  [8]. Tais variações estão associadas não apenas às mudanças estruturais naturalmente introduzidas com a substituição de íons de tamanhos diferentes no sítio A, mas também às variações nos estados de valência e de spin dos íons magnéticos presentes no sistema, em especial o  $\text{Co}^{3+}$  cujo estado de spin é particularmente sensível aos efeitos de campo cristalino [10]. Em outras palavras, as variações estruturais alteram o campo cristalino do sistema, o que indiretamente afeta as configurações de spin dos íons de metais de transição presentes no material, levando a variações no efeito SEB.

Uma outra maneira de verificar como as alterações na configuração dos íons magnéticos afeta o efeito SEB é realizando substituição química diretamente nos íons de metais de transição presentes no sistema. Recentemente, foi reportado que a substituição parcial de íons de Co por Fe no sistema  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMnO}_6$  também pode resultar em materiais com elevado efeito SEB no sistema  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{MnO}_6$ , a depender da concentração do íon dopante [11]. Tal resultado abre caminho para diversos possíveis estudos, por exemplo, o uso de outros íons na substituição ou a dupla substituição, isto é, substituição tanto nos sítios do La e Sr como nos sítios dos metais de transição.

Neste contexto, propomos neste trabalho a investigação da substituição parcial do íon de Mn por Fe na perovskita dupla  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMnO}_6$ . No entendimento dos proponentes deste estudo, uma vantagem da substituição de Mn por Fe e não por Co reside no fato de em geral os raios iônicos do Fe e do Mn serem bastante próximos, permitindo que as variações nas propriedades físicas observadas com a substituição sejam diretamente associadas às variações na configuração dos íons magnéticos envolvidos nas interações. Para a valência +3, por exemplo, em coordenação octaédrica, os íons  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  apresentam exatamente o mesmo

raio iônico, 0,645 Å, enquanto o raio do  $\text{Co}^{3+}$  em configuração *Low Spin* (LS) é 0,545 Å [12]. Particularmente, investigaremos o efeito da substituição de 50% dos íons de Mn, gerando o composto  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_6$ . O material foi sintetizado através da técnica de reação de estado sólido convencional, sua estrutura cristalina foi caracterizada pela Difração de Raios X de pó (DRX) e por Refinamento Rietveld (RR). As propriedades magnéticas do composto foram investigadas por meio de medidas de magnetização em função da temperatura [M(T)] e de magnetização em função do campo magnético aplicado [M(H)].

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Perovskita

Em 1839, Gustav Rose descobriu na natureza o mineral titanato de cálcio,  $\text{CaTiO}_3$ , que mais tarde foi chamado de perovskita em homenagem ao mineralogista Lev A. Perovski (1792-1856), posteriormente, o nome foi associado aos materiais com estrutura cristalina de estequiometria  $\text{AEX}_3$ , em que A e E representam cátions metálicos com raio iônico de A geralmente maior que o de E; e X, um ânion não metálico, que permite classificá-las como haleto, nitrato, sulfato e óxido, sendo o último caso, os compostos óxidos  $\text{AEO}_3$ , os sistemas mais conhecidos e estudados.

As perovskitas se tornaram ao longo dos anos candidatos promissores para aplicação tecnológica em dispositivos eletrônicos como, sensores, junções túnel, memórias magnetorresistivas, válvulas de spin, cabeçotes de leitura e gravação magnética, entre outros, pois apresentam variados efeitos elétricos e magnéticos intrínsecos, sendo o efeito SEB investigado neste trabalho apenas um dentre os interessantes fenômenos magnéticos observados nestes sistemas [2, 3, 6, 13]. A síntese em laboratório no final do século XIX do trióxido de sódio e nióbio,  $\text{NaNbO}_3$ , permitiu que novos estudos fossem realizados com a inserção de outros elementos e alterações das concentrações.

A principal característica das perovskitas é a formação de estruturas cristalinas, isto é, de arranjos que sejam periódicos ao longo de todo o material. Assim, as simetrias, as posições e as geometrias da rede podem ser obtidas por meio de células unitárias, a saber, cúbica, tetragonal, hexagonal, romboédrica, ortorrômbica entre outras. A Figura 1 a seguir ilustra uma interessante maneira de visualizar a estrutura perovskita cúbica simples. Esta ilustração mostra, a título de exemplificação, a estrutura do óxido  $\text{LaIrO}_3$ , em que os íons A (La) localizam-se nos vértices de uma estrutura cúbica, enquanto o íon E (Ir) encontra-se no centro do cubo. Nas faces do cubo, formando um octaedro que envolve o íon E, encontram-se os íons de oxigênio. Nos materiais de interesse do ponto de vista de propriedades magnéticas, geralmente, o íon E é um metal de transição que apresenta momento magnético não nulo.

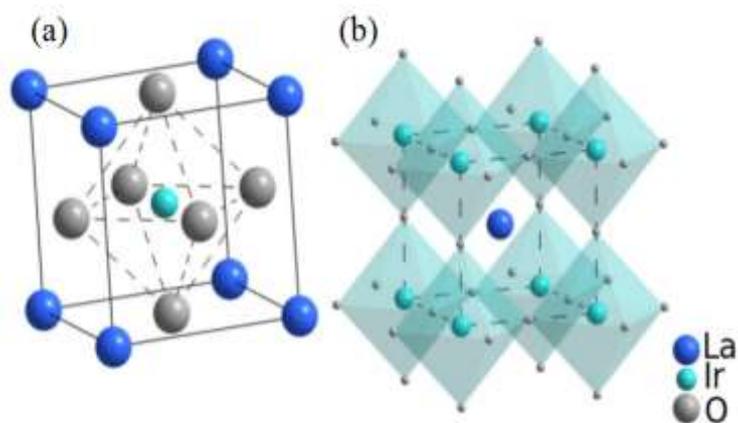


Figura 1 - Uma célula unitária de uma perovskita  $AEO_3$  com arranjo cúbico, tal que  $A = La$  e  $E = Ir$ . Em (a) o átomo E ocupa o centro do cubo formando um octaedro inscrito ( $EO_6$ ) junto com os oxigênios das faces; (b) o átomo A ocupa o centro do cubo com oito octaedros  $EO_6$  vizinhos. Figura extraída da referência [14].

Um primeiro detalhe importante a ser observado a respeito da estrutura perovskita cúbica é que, uma vez que o metal de transição se encontra circundado por um octaedro formado por íons O, o campo cristalino associado a esta configuração levará à quebra de degenerescência dos orbitais d do íon magnético, que como será discutido adiante se dividem em um tripleto de mais baixa energia e um duplete de mais alta energia. Além disso, uma grande quantidade de perovskitas se cristalizam em uma estrutura com simetria mais baixa que a cúbica devido as distorções na estrutura que, geralmente, estão associadas à substituição dos cátions nos sítios A e E, às alterações nos comprimentos de ligação e à inclinação do octaedro  $EO_6$ . Isto leva a quebras adicionais da degenerescência do sistema.

As perovskitas foram estudadas extensivamente ao longo dos anos por meio de diversas técnicas experimentais de preparação, a citar, os métodos: sol-gel, hidrotérmico, Pechini, precipitação e Reação de Estado Sólido. Os procedimentos que puderam ser empregados permitiram que uma grande variedade de elementos fosse inserida na estrutura, de modo que tipos diferentes de perovskitas surgiram. A chamada Perovskita Dupla (PD), que tem particular importância neste trabalho, começou a ser bastante estudada a partir da década de 1950 [15].

A Perovskita Dupla,  $AE'_{0,5}E''_{0,5}X_3$ , é um caso particular da classe de compostos com fórmula estequiométrica  $AE'_yE''_{1-y}X_3$ , tal que A representa um elemento de terras raras ou alcalino terroso,  $E'$  e  $E''$  são metais de transição que se distribuem de maneira ordenada, X é um ânion não metálico e y indica a quantidade de átomos  $E'$ . A notação  $A_2E'E''X_6$  é mais usual na literatura, pois permite compreendê-la como uma superestrutura ordenada da perovskita

simples,  $AEX_3$ , afinal nas células unitárias de uma Perovskita Dupla com estrutura cúbica, A permanece localizado nos vértices dos cubos, enquanto  $E'$  e  $E''$  se alternam nos centros do octaedro formado pelos ânions X, formando arranjos octaédricos  $E'X_6$  e  $E''X_6$  que se alternam ao longo da rede cristalina (Veja Figura 2).

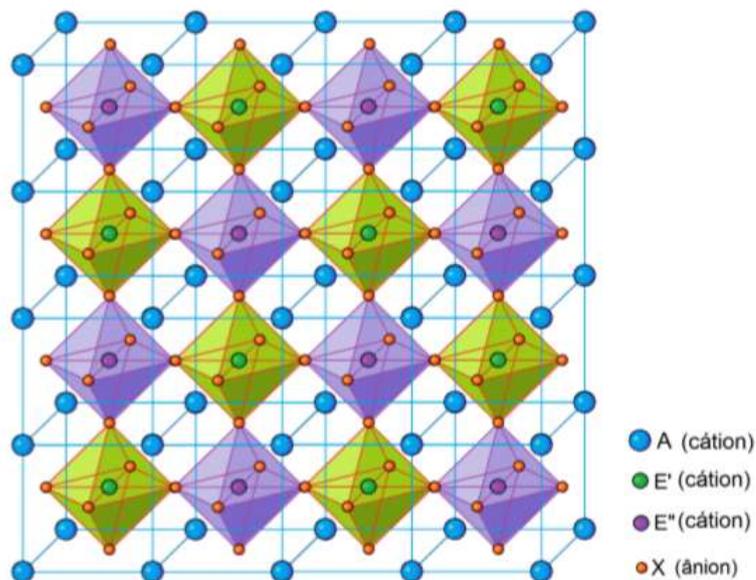


Figura 2 – A representação da estrutura de uma Perovskita Dupla com arranjo cúbico, tal que os átomos A estão localizados nos vértices dos cubos, os elementos  $E'$  e  $E''$  ocupam os centros, de modo que formam os octaedros  $E'X_6$  e  $E''X_6$  com os ânions das faces. Figura extraída da referência [16].

### 2.1.1. Configuração Eletrônica: o orbital d em complexos octaédricos

A mecânica quântica ondulatória desenvolvida a partir da segunda metade do século XIX estabeleceu um conjunto de leis e princípios que regem os sistemas atômicos e subatômicos, de forma que uma compreensão detalhada da distribuição eletrônica nos átomos e particularmente nos sólidos cristalinos deve utilizar rigorosamente conceitos de probabilidade e de quantização da energia. Porém, uma exploração como esta sairia do escopo deste trabalho. Em virtude disso, utilizaremos apenas os conceitos que são necessários à compreensão da origem das interações e das propriedades magnéticas dos materiais com estrutura cristalina octaédrica.

O Princípio da Exclusão de Pauli exerce papel fundamental na configuração eletrônica de qualquer elemento da tabela periódica, pois determina de que maneira os níveis de energia

em um átomo devem ser preenchidos com elétrons e estabelece que cada orbital em um subnível correspondente poderá ser ocupado por um número máximo de dois elétrons com spins opostos. Os metais de transição, por exemplo, são caracterizados por possuírem os orbitais d parcialmente preenchidos, que correspondem quase sempre aos mais externos, daí a importância de se conhecer a forma desses orbitais (Veja Figura 3), uma vez que as ligações e as interações entre os átomos acontecem por meio dos elétrons de valência.

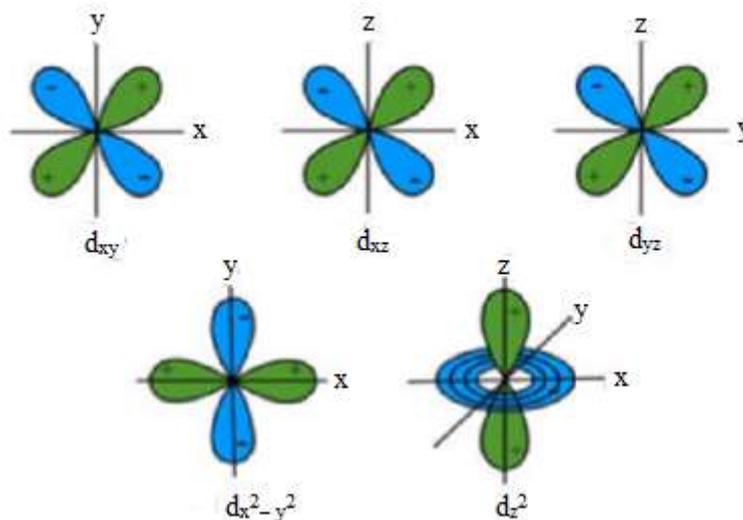


Figura 3 – As orientações espaciais possíveis dos orbitais d de um metal de transição. Figura extraída da referência [17].

Um metal de transição E está ligado com seis oxigênios em uma célula unitária de um óxido de perovskita (veja Figura 1 e Figura 2), tal que formam juntos um octaedro  $EO_6$ . Assim, para compreender as ligações de E e as interações magnéticas entre os íons E é fundamental conhecer todas as orientações espaciais possíveis dos orbitais d no interior do octaedro (Veja Figura 4).

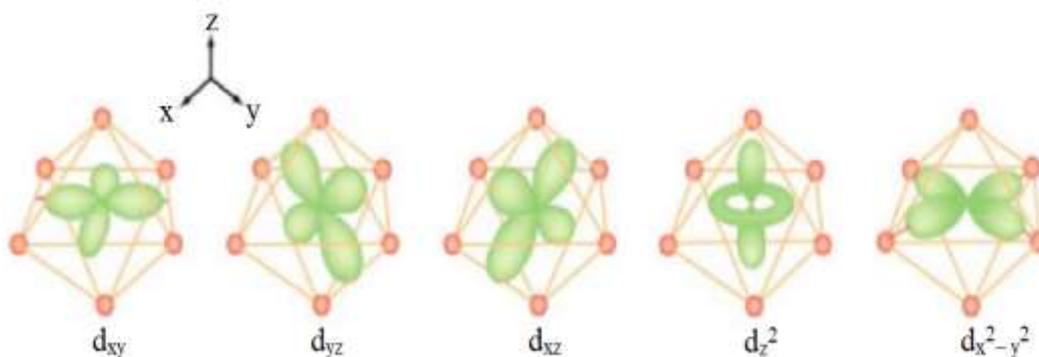


Figura 4 – As orientações espaciais possíveis dos orbitais d de um metal de transição no interior de um octaedro. Figura extraída da referência [14].

Os orbitais  $d_z^2$  e  $d_{x^2-y^2}$  costumam ter seus lobos na mesma direção dos orbitais p dos oxigênios, como indica a Figura 5 a seguir. Isto implica em uma forte repulsão coulombiana entre os elétrons d do metal de transição e os elétrons p dos oxigênios. Por outro lado, os lobos de  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  ficam comumente orientados entre dois ligantes, de forma que a repulsão resultante é menor que a do caso anterior.

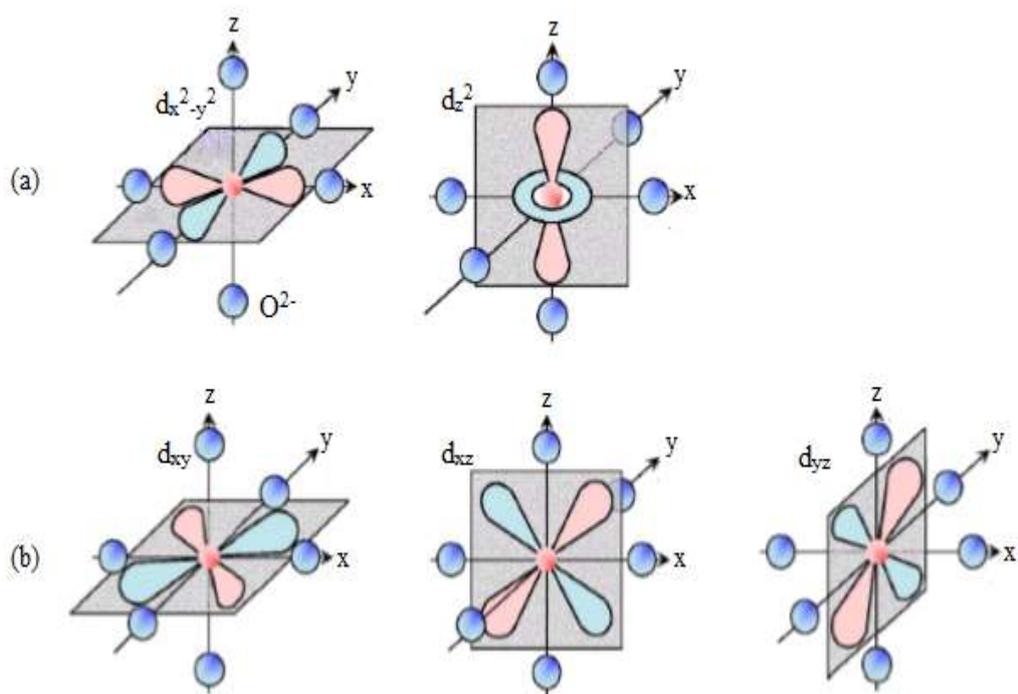


Figura 5 – Os tipos de orientação espacial entre um orbital d do metal de transição e os orbitais p dos oxigênios. Em (a) existe uma repulsão coulombiana maior porque os lobos estão na mesma direção dos orbitais p dos oxigênios e em (b) há uma repulsão menor, pois estão orientados entre dois ligantes. Figura extraída da referência [18].

Neste contexto, podemos compreender parte da teoria do campo cristalino, pois segundo seus fundamentos o orbital d, quando inserido em simetria octaédrica, pode ser dividido em duas classes de orbitais energeticamente diferentes. Os três orbitais que apontam ao longo dos planos,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ , que formam ligações do tipo  $\pi$  e apontam em direções intermediárias entre dois quaisquer vetores unitários, como,  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  e  $\hat{z}$  em coordenadas cartesianas, constituem um tripleto de menor energia denominado  $t_{2g}$ . Já os orbitais que apontam ao longo dos eixos,  $d_z^2$  e  $d_{x^2-y^2}$ , que formam ligações do tipo  $\sigma$  e apontam ou em ambas as direções  $\hat{x}$  e  $\hat{y}$ , ou somente na direção  $\hat{z}$ , formam um duplete de mais alta energia denominado  $e_g$  (Veja Figura 6).

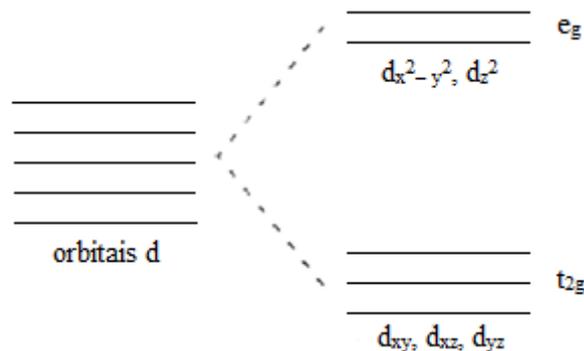


Figura 6 – A divisão dos orbitais d em  $e_g$  e  $t_{2g}$ , em simetria octaédrica. Figura extraída da referência [17].

A configuração eletrônica de íons que apresentam até três elétrons na camada d é relativamente simples, pois os orbitais são preenchidos univocamente de acordo com as regras de Hund e geralmente formam complexos octaédricos estáveis em que os elétrons ocupam os orbitais de mais baixa energia  $t_{2g}$ . Porém, se o íon possuir quatro ou mais elétrons na camada d, a distribuição dos mesmos nos orbitais dependerá da relação entre a repulsão coulombiana intra-orbital (dada pelas regras de Hund) e o efeito do campo cristalino. Tomando como exemplo um íon que apresente quatro elétrons na camada d, os três primeiros elétrons naturalmente ocuparão os três orbitais  $t_{2g}$ . Já para o quarto elétron, se o efeito da quebra de degenerescência dos orbitais devido ao campo cristalino for pequeno em comparação com a repulsão coulombiana intra-orbital, então este elétron ocupará um dos orbitais de mais alta energia,  $e_g$ , em uma configuração chamada de Spin Alto (do inglês, *High Spin* – HS). Caso contrário, se o efeito do campo cristalino for mais forte, ele ocupará um dos orbitais  $t_{2g}$ , com spin oposto ao dos demais elétrons, em uma configuração denominada de Spin Baixo (do inglês, *Low Spin* – LS). A Figura 7 a seguir ilustra estas duas situações, que neste trabalho terão particular importância para os íons trivalentes de Co.

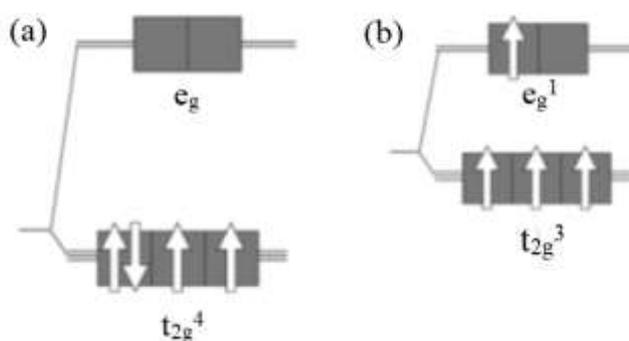


Figura 7 – A configuração eletrônica de um íon  $d^4$  para (a) spin baixo e (b) spin alto. Figura extraída da referência [14].

## 2.2. Ordenamento Magnético

Os materiais magnéticos fascinam a humanidade desde a sua descoberta na Grécia Antiga, todavia as estruturas e propriedades magnéticas só puderam ser melhor compreendidas a partir da segunda metade do século XIX com a consolidação da hipótese atômica e, posteriormente, com o nascimento da mecânica quântica. Sabe-se hoje que os materiais magnéticos são constituídos por um número muito grande de momentos de dipolos magnéticos, que podem interagir entre si e com um campo magnético externo, de modo que a agitação térmica pode ou não interferir significativamente nesse processo, assim sendo, diferentes configurações destes parâmetros permitem que os materiais sejam classificados como diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos, ferrimagnéticos entre outros [19].

O momento de dipolo magnético total  $\mu$  de um átomo resulta das contribuições dos momentos de dipolos magnéticos orbital  $\mu_o$  e de spin  $\mu_s$ . Assim, dependendo da quantidade de elétrons e da forma como são distribuídos nas camadas, o átomo pode ou não possuir momento magnético resultante. A partir disso, podemos compreender melhor a origem dos fenômenos e das propriedades magnéticas de um material para, em seguida, classificá-lo em um grupo. Todavia isso deve ser feito com cuidado, pois os materiais em geral são constituídos por uma enorme quantidade de átomos e, portanto, devemos levar em consideração todos os momentos magnéticos.

O ordenamento magnético e a classificação dos materiais ficam mais fáceis de serem compreendidos quando definimos uma densidade volumétrica de momentos magnéticos, denominada Magnetização ( $\mathbf{M}$ ), uma vez que através desta grandeza podemos medir em laboratório a magnitude e a orientação de todos os momentos magnéticos quando o material for ou não submetido a aplicação de um campo externo [19].

A resposta da Magnetização à aplicação de um campo magnético  $\mathbf{H}$  para os materiais magnéticos é obtida por meio da seguinte expressão

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right) \quad (2-1)$$

Tal que,  $\chi$  é chamada de susceptibilidade magnética e consiste em um parâmetro adimensional. Para os chamados meios lineares, a relação entre  $\mathbf{M}$  e  $\mathbf{H}$  torna-se:

$$\mathbf{M} = \chi \cdot \mathbf{H} \quad (2-2)$$

A susceptibilidade magnética determina a orientação da Magnetização em relação a  $\mathbf{H}$ . Por exemplo, se  $\chi$  for positiva em um meio linear, então,  $\mathbf{M}$  e  $\mathbf{H}$  serão paralelos, se pelo contrário,  $\chi$  for negativa, então, os vetores serão antiparalelos. Salienta-se ainda que a susceptibilidade magnética pode ser uma função da temperatura,  $\chi(T)$ , de tal forma que essa dependência também pode ser utilizada como critério de classificação dos materiais magnéticos.

Após definida a magnetização, a indução magnética na matéria  $\mathbf{B}$  deve ser escrita como a soma entre o campo magnético devido à magnetização,  $\mu_0\mathbf{M}$ , e o campo magnético responsável por magnetizar a amostra,  $\mu_0\mathbf{H}$ , tal que  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo e  $\mathbf{H}$  o campo externo magnetizante. Assim, a expressão da indução é dada por

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (2-3)$$

De maneira que pela substituição de  $\mathbf{M}$  por meio da equação (2-2) podemos escrever  $\mathbf{B}$  em função da susceptibilidade magnética da seguinte forma:

$$\mathbf{B} = \mu_0(1 + \chi)\mathbf{H}. \quad (2-4)$$

### 2.2.1. Diamagnetismo

O diamagnetismo está presente em todos os materiais magnéticos, uma consequência da Lei de Lenz, que diz que a força eletromotriz induzida por uma variação de fluxo magnético será sempre formada em um sentido que se oponha a essa variação. Em outras palavras, ao aplicar um campo magnético externo em qualquer material, internamente será gerado um campo que tentará se opor ao campo externo, a consequência disso é que os materiais diamagnéticos se caracterizam por apresentarem susceptibilidade magnética negativa. No entanto, este efeito geralmente é muito pequeno, uma vez que está relacionado a pequenas variações na órbita dos elétrons do material, sendo da ordem de  $10^{-5}$  emu/cm<sup>3</sup>.

Uma exceção são os materiais supercondutores, que são chamados de diamagnéticos perfeitos, pois além de apresentarem resistividade nula abaixo de uma temperatura específica,

apresentam o efeito Meissner, que consiste na expulsão de todas as linhas de campo magnético do seu interior [19]. O fenômeno foi descoberto em 1933 por W. Meissner e R. Ochsenfeld quando estudavam os efeitos da aplicação de um campo externo sobre alguns condutores, de forma que puderam verificar experimentalmente que o campo magnético no interior das amostras se anulava. Assim, de acordo com a equação (2-4) para que  $\mathbf{B}$  fosse nulo, o valor da susceptibilidade só poderia ser igual a menos um (Veja a Figura 8).

A descoberta do fenômeno da supercondutividade no início do século XX intrigou muito os pesquisadores, desde então muitas hipóteses foram formuladas e teorias desenvolvidas a fim de elucidar a origem do interessante fenômeno nos materiais supercondutores. Em 1934, F. London formulou uma teoria fenomenológica sobre as propriedades eletrodinâmicas dos supercondutores por meio de um modelo constituído de elétrons normais e superelétrons. Em 1950, L.D. Landau e V.L. Ginzburg descreveram a supercondutividade em termos de um parâmetro de ordem baseado em observações experimentais. Embora estas teorias descrevessem o fenômeno, elas não conseguiram explicar a ocorrência da supercondutividade. Foi só a partir da formulação microscópica de Bardeen, Cooper e Schrieffer (BCS) em 1957 que o fenômeno da supercondutividade pode ser melhor descrito e explicado, embora hoje ainda não há aceitação pela comunidade científica de uma única teoria que explique a supercondutividade em altas temperaturas.

Segundo a teoria BCS o elétron muda seu comportamento em decorrência de sua interação com os fônons da rede cristalina, podendo sob certas condições da rede possibilitar uma interação atrativa entre dois elétrons – os chamados pares de Cooper [20]. Esses pares de elétrons ligados são formados em uma rede cristalina não rigidamente ligada, cujos íons podem sofrer significativas distorções devido a atração dos elétrons. A variação da densidade de carga positiva ao redor de um elétron provocada pela distorção da rede é um processo instável que emite um fônon com frequência característica do processo de relaxação dos íons. Neste contexto, um elétron que se aproxima da região durante o processo de distorção num intervalo de tempo menor que o intervalo de relaxação da rede é atraído para a região, produzindo, então, uma espécie de atração efetiva com o elétron localizado no interior da rede que sofre distorção. Segundo as leis da Mecânica Quântica este par de elétrons formado se move coerentemente, sendo os elétrons incapazes de se movimentarem com velocidades diferentes e de forma independente. Assim, em um supercondutor se a energia térmica não é suficiente para destruir os pares de Cooper formados pela distorção da rede cristalina, então os elétrons ligados fluem indefinidamente em um movimento e o material apresenta resistividade nula [21].

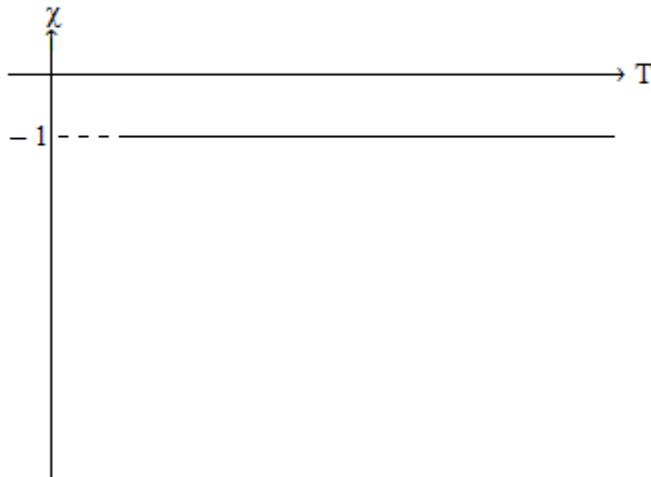


Figura 8 – Representação da susceptibilidade magnética de um diamagneto perfeito.

### 2.2.2. Paramagnetismo

Os materiais paramagnéticos apresentam em sua estrutura íons com elétrons desemparelhados em sua camada de valência, ou seja, os chamados íons magnéticos que possuem momento magnético não nulo. Porém, as interações entre estes íons são insignificantes, de modo que na ausência de campos externos estes momentos se orientam em direções aleatórias, resultando em magnetização nula nestes materiais.

Um campo magnético externo aplicado sobre o material consegue induzir razoavelmente bem a orientação de muitos momentos de dipolo à baixas temperaturas, que tenderão a alinhar-se na direção do campo por meio de um torque  $\tau$  definido como o produto vetorial entre  $\boldsymbol{\mu}$  e  $\mathbf{H}$ , o que leva a valores positivos da susceptibilidade magnética. Entretanto, ao aumentar a temperatura do material, o ganho em energia térmica permite que muitos destes momentos consigam se desprender do torque para se orientarem de forma aleatória. Assim, segundo a Lei de Curie, a susceptibilidade deve obedecer a seguinte equação

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T} \quad (2-5)$$

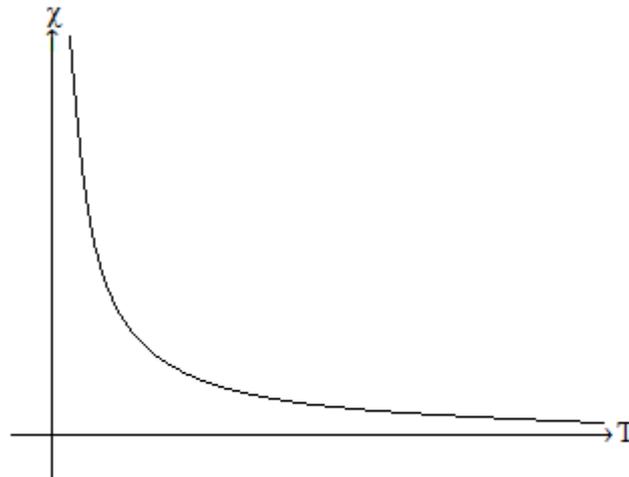


Figura 9 – Representação da susceptibilidade magnética de um paramagneto de acordo com a Lei de Curie.

Tal que  $C$  é uma constante que pode ser escrita como função do momento paramagnético efetivo  $\mu_{eff}$ . Isso pode ser alcançado calculando a magnetização de um *ensemble* de  $n$  átomos por unidade de volume, em seguida utilizando a definição de susceptibilidade em (2-1) [22]. Para sistemas em condições tais que a energia térmica é muito maior do que a contribuição magnética, isto é,  $k_B T \gg g\mu_B H$ , o *ensemble* resulta na seguinte magnetização

$$M = \frac{\mu_0 n g^2 \mu_B^2 J(J+1) H}{3k_B T} \quad (2-6)$$

e de acordo com (2-1)

$$\chi = \frac{\mu_0 n g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} \quad (2-7)$$

tal que  $\mu_B$  é o magneton de Bohr,  $k_B$  é a constante de Boltzman e  $g$  é o fator de Landé dado por:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2-8)$$

Assim, ao comparar as equações (2-5) e (2-7)

$$C = \frac{\mu_0 n g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B} \quad (2-9)$$

tal que  $\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}$ , a constante de Curie acima ainda pode ser escrita como

$$C = \frac{\mu_{eff}^2}{8} \quad (2-10)$$

Observa-se na equação (2-5) que um gráfico da inversa da susceptibilidade é uma reta que passa pela origem do sistema de coordenadas (Veja Figura 10). No entanto, para a maioria dos materiais a reta geralmente não intercepta a origem na região de baixas temperaturas, de modo que a equação precisa ser ajustada segundo a Lei de Curie-Weiss (CW)

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2-11)$$

tal que  $\theta$  representa a temperatura de Curie-Weiss para cada material. A origem do desvio da curva advém das interações de troca entre os íons magnéticos e das contribuições do campo cristalino para a magnetização, que faz com que alguns elétrons sofram transições entre níveis eletrônicos diferentes.

A teoria de Campo Médio, que corresponde à adaptação da lei de Curie, foi proposta por P.Weiss no começo do século XX quando considerou que os momentos magnéticos da matéria poderiam interagir uns com os outros, de forma que essa interação aconteceria através de um campo proporcional à magnetização,  $\mathbf{H}_m = \gamma \cdot \mathbf{M}$ , que ele mesmo denominou de campo molecular e  $\gamma$  seria uma constante do material. Neste contexto, o campo resultante sobre o momento deveria ser a soma entre o campo externo e o campo molecular, isto é,  $\mathbf{H}_T = \mathbf{H}_m + \mathbf{H}$ , de maneira que se fizermos  $H = H_T$  na equação (2-5), obteremos novamente a Lei de Curie-Weiss, mas desta vez poderemos concluir por comparação que  $\theta = C \cdot \gamma$ , veja:

$$\chi = \frac{C}{T - C \cdot \gamma} \quad (2-12)$$

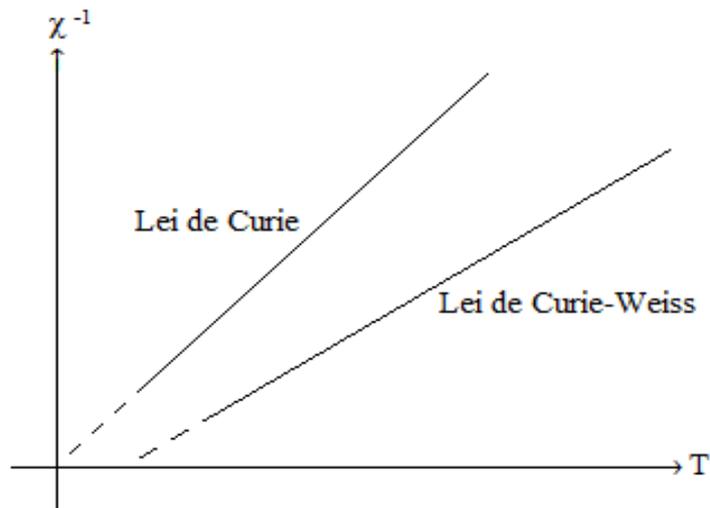


Figura 10 – A representação das curvas  $\chi^{-1}(T)$  para um paramagneto segundo a Lei de Curie e para um ferromagneto acima de sua temperatura crítica de acordo com a Lei de Curie-Weiss. Figura adaptada da referência [17].

O valor de  $\theta$ , que corresponde a temperatura de Curie-Weiss é muito importante, pois indica o tipo de interação entre os íons metálicos do material de acordo com a teoria de campo molecular, isto é, se  $\theta > 0$ , então a interação será ferromagnética, de forma que  $\mathbf{H}_m$  e  $\mathbf{H}$  terão a mesma orientação, e, caso contrário, se  $\theta < 0$ , a interação será antiferromagnética, de modo que  $\mathbf{H}_m$  e  $\mathbf{H}$  terão sentidos contrários, o que resultará em um menor valor de susceptibilidade.

### 2.2.3. Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos (FM) podem apresentar magnetização mesmo na ausência de um campo externo  $H$ . Isto ocorre devido as interações de troca entre os íons magnéticos presentes nestes sistemas, que fazem com que seus momentos magnéticos estejam orientados na mesma direção e sentido. No entanto, a configuração interna da maioria destes materiais é tal que os mesmos se dividem em pequenas regiões, os chamados domínios magnéticos, em que os momentos em geral têm a mesma orientação. Assim, existe uma grande magnetização resultante para cada domínio. Porém, os domínios costumam se orientar em direções distintas, resultando que estes materiais apresentam magnetização total nula na ausência de um campo externo, como indica a Figura 11(a) a seguir. A origem dos domínios magnéticos está relacionada ao comportamento da natureza em buscar um estado em que a energia seja mínima.

Em virtude disso, os momentos magnéticos procuram se orientar com seus vizinhos mais próximos de forma coletiva, de modo que as interações formem vários domínios e muitas regiões de fronteira, denominadas paredes de domínios. Se, porventura, em todo o sólido formasse um único domínio uniforme, então haveria um campo externo muito extenso e uma grande energia magnética associada a ele.

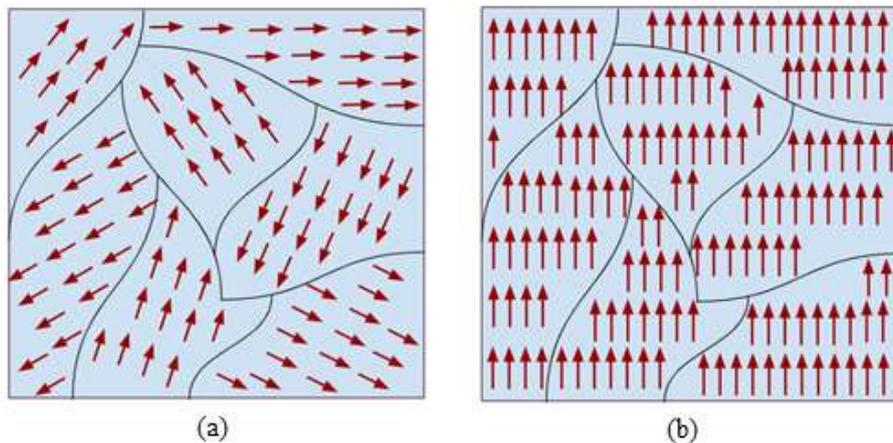


Figura 11 – A orientação dos spins no interior dos domínios magnéticos (a) na ausência de campo externo e (b) quando um campo forte externo é aplicado.

Quando um material ferromagnético for submetido à aplicação de um campo magnético externo, os momentos tenderão a se alinhar com a direção do campo. À medida que o campo aplicado aumenta, mais e mais domínios tenderão a se alinhar com o campo até que, para um campo intenso o suficiente, todos os momentos magnéticos poderão se orientar no mesmo sentido de  $\mathbf{H}$ . Esta condição é denominada de magnetização de saturação  $M_S$ . Caso o campo externo seja removido, os momentos magnéticos do sistema tenderão a retornar para a configuração inicial, mas em muitos casos, devido a efeitos de impurezas, anisotropia, paredes de domínios e outros, muitos desses momentos ficarão aprisionados na direção do campo ou não rotacionarão completamente para a configuração inicial, resultando numa magnetização não nula denominada de magnetização remanente,  $M_R$ .

Uma importante maneira de caracterizar um material ferromagnético é por meio da chamada curva de histerese magnética,  $M(H)$ , em que a magnetização do material é observada em função de um campo magnético que varia, como mostra a Figura 12 (b). Além de fornecer a magnetização de saturação e a magnetização remanente da amostra, é possível obter o valor do campo coercivo  $H_C$ , isto é, do campo que deve ser aplicado para retirar a magnetização remanente do material. A curva ainda permite classificar os materiais ferromagnéticos em duros

e moles, quanto maior a largura da histerese, maior será o valor de  $H_C$  e, portanto, mais difícil será desmagnetizar o material, e neste caso, ele será chamado de duro. Caso contrário, se a histerese for estreita, o ferromagneto será classificado como mole [23]

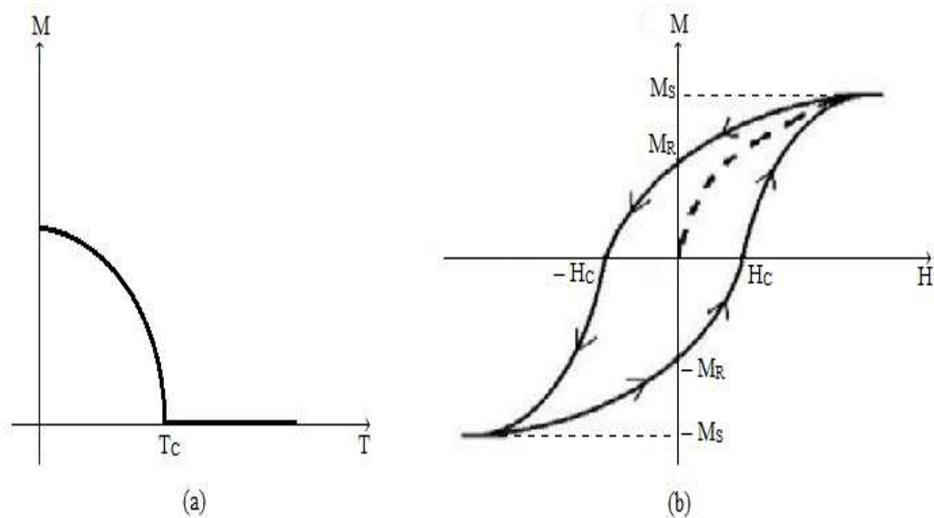


Figura 12 – Representação em (a) da curva de magnetização em função da temperatura e em (b) da curva de histerese de um material ferromagnético com representação da magnetização virgem – curva tracejada – da magnetização de saturação  $M_s$ , da magnetização remanente  $M_R$  e do campo coercivo  $H_C$ .

Assim como no caso dos paramagnetos, nos materiais ferromagnéticos a agitação térmica também interfere nas interações microscópicas entre os íons magnéticos. À medida que a temperatura do material aumenta, alguns íons podem ter energia térmica o suficiente para superarem a tendência do ordenamento paralelo imposta pelas interações de troca, o que permite que os momentos se orientem aleatoriamente. Acima de uma determinada temperatura crítica,  $T_C$ , o sistema terá energia suficiente para que todos os momentos se orientem arbitrariamente, e o material se torna um paramagnético.

#### 2.2.4. Antiferromagnetismo

Nos materiais antiferromagnéticos (AFM), as interações entre os íons são tais que seus momentos se ordenam antiparalelamente, o que leva a uma magnetização resultante nula em baixas temperaturas. A Figura 13 a seguir ilustra uma curva típica de magnetização em função da temperatura de um material antiferromagnético medida quando o material está sujeito a

aplicação de um campo externo. Ao aplicar o campo magnético no material, alguns íons poderão se desprender do acoplamento antiparalelo e tenderão a se alinhar na direção do campo, mas ainda assim a magnetização do sistema será pequena em baixas temperaturas. À medida que a temperatura aumenta, mais íons terão energia térmica para se orientarem na direção do campo, levando ao aumento da magnetização do sistema. A partir de uma temperatura crítica denominada temperatura de Néel,  $T_N$ , os íons magnéticos terão energia suficiente para se desprenderem completamente da imposição do ordenamento antiparalelo e, a partir de então, o material se comportará como um paramagneto.

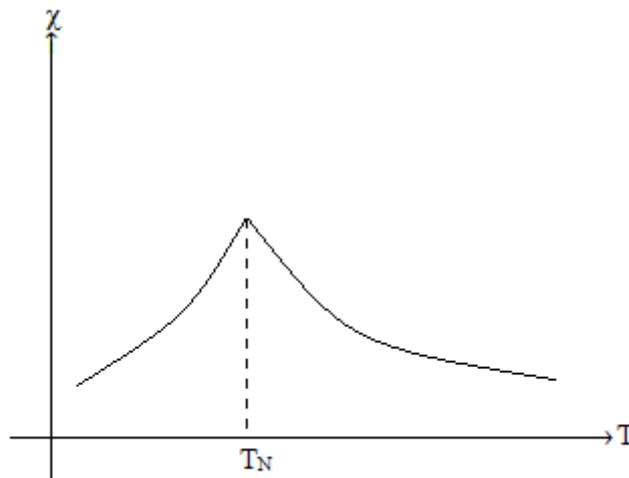


Figura 13 – A representação da susceptibilidade magnética de um antiferromagneto.

### 2.2.5. Ferrimagnetismo

Os materiais ferrimagnéticos (FIM) podem ser entendidos como uma combinação de características ferromagnéticas e antiferromagnéticas. Em geral estes materiais apresentam ao menos dois tipos distintos de íons magnéticos que tendem a se acoplarem antiferromagneticamente. Porém, como seus momentos magnéticos em geral são diferentes, isto resultará em uma magnetização resultante não nula, de modo que abaixo da temperatura crítica suas curvas  $M(H)$  e  $M(T)$  se assemelham às de sistemas ferromagnéticos. A figura a seguir ilustra o acoplamento magnético entre os spins em um sistema ferrimagnético.

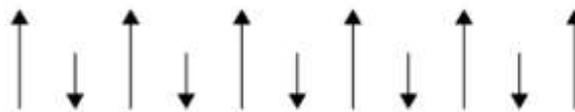


Figura 14 – O alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos de um ferrimagneto.

Nas perovskitas duplas o comportamento ferrimagnético é comum, pois esses sistemas possuem íons de metal de transição diferentes cujos momentos magnéticos podem se alinhar de forma antiparalela. A ligação  $\text{Fe}^{3+}\text{—O—Mn}^{3+}$  no  $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$ , por exemplo, pode ser ferrimagnética se o ângulo entre os momentos dos íons metálicos for de  $180^\circ$  e os spins associados aos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$  forem, respectivamente,  $5/2$  e  $2$  (Veja Figura 15).

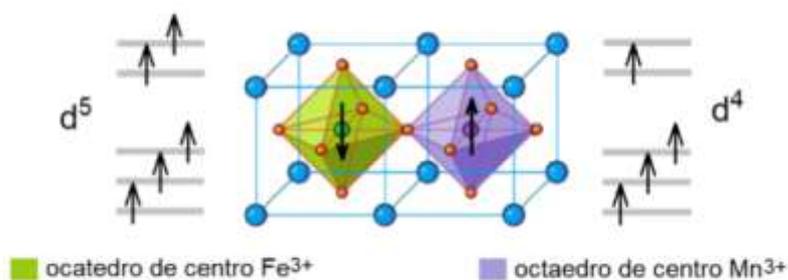


Figura 15 – A representação da distribuição eletrônica dos orbitais d dos íons metálicos da perovskita dupla  $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$  com ordenamento ferrimagnético. Figura extraída da referência [16].

## 2.3. Interações Magnéticas

As interações microscópicas entre elétrons localizados em um mesmo átomo ou em átomos distintos são os principais mecanismos responsáveis pelo ordenamento magnético dos materiais. Desta forma, vários tipos de interações magnéticas podem ser levados em consideração num sistema, como, a interação dipolar magnética e as interações de troca cuja natureza é alicerçada na mecânica quântica.

### 2.3.1. Interação Dipolar

A interação mais simples a ser considerada entre cargas elétricas em movimento acontece através dos momentos de dipolos magnéticos de cada partícula, que interagem uns com os outros por meio dos campos dipolares. Suponha dois momentos de dipolo magnético definidos por  $\boldsymbol{\mu}_i$  e  $\boldsymbol{\mu}_j$ , separados por uma distância  $\mathbf{r}$  conforme a Figura 16. A energia de interação  $U_d$  entre os dipolos será dada por:

$$U_d = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[ \boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j - \frac{3}{r^2} (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}) \right] \quad (2-13)$$

A partir desta equação verifica-se que o valor de  $U_d$  depende da distância entre os momentos e da orientação entre os vetores, em outras palavras, é possível inferir que a energia do sistema tem natureza de curto alcance e depende do arranjo geométrico entre as partículas. A interação dipolar está presente em todos os materiais magnéticos, mas pode ser desprezada na maioria dos casos, pois apresenta baixo valor frente a outros tipos de interação magnética, sendo a interação de troca o ponto de partida para o entendimento do ordenamento magnético de longo alcance da maioria dos sistemas.

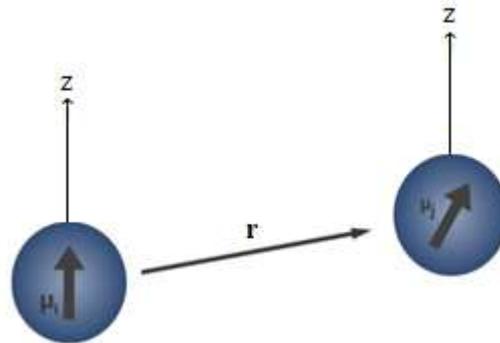


Figura 16 – A ilustração de dois momentos de dipolo magnético,  $\boldsymbol{\mu}_i$  e  $\boldsymbol{\mu}_j$ , separados por uma distância  $\mathbf{r}$ .

### 2.3.2. Interação de Troca Direta

Em 1928, Heisenberg propôs a interação entre spins de átomos vizinhos denominada interação de troca cuja natureza era eletrostática e quântica, pois baseava-se no princípio da exclusão de Pauli em que cada orbital só poderia ser ocupado por no máximo dois elétrons com spins opostos. A formulação desta interação de troca, que dá origem ao Hamiltoniano de Heisenberg, que será escrito ao final desta subseção, pode partir da equação de Schrödinger independente do tempo, escrita da seguinte forma:

$$H\Phi(\vec{r}) = E\Phi(\vec{r}) \quad (2-14)$$

Tal que  $H$  é o Hamiltoniano,  $\Phi$  a parte espacial da função de onda e  $E$  representa a energia.

Como ponto de partida, suponha um sistema de dois elétrons com estados de energia não degenerados que apresentem coordenadas de spin  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  e estejam localizados próximos um do outro, respectivamente, em  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$ , conforme a Figura 17. Convencionalmente,  $\sigma$  pode ter valores  $+1$  ou  $-1$ , tal que a projeção do spin em uma dada direção seja  $+1/2$  ou  $-1/2$ , respectivamente.

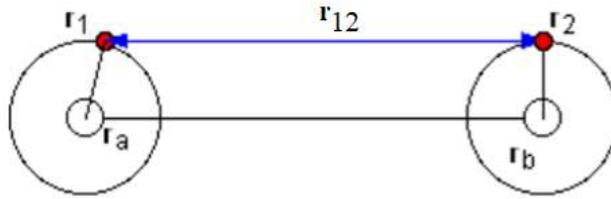


Figura 17 – O sistema de dois elétrons localizados, respectivamente, em  $\mathbf{r}_1$  com estado orbital  $\psi_a(\mathbf{r}_1)$  e  $\mathbf{r}_2$ , com estado orbital  $\psi_b(\mathbf{r}_2)$ .

As funções de onda individuais deste sistema são  $\varphi_m(\mathbf{r}_1)$  e  $\varphi_n(\mathbf{r}_2)$ , tal que  $m$  e  $n$  sejam números quânticos dos estados dos elétrons, estas funções satisfazem a equação (2-14) com valores de energia  $E_1$  e  $E_2$ , respectivamente. Para o par de elétrons, assumindo que não exista interação entre as partículas, o Hamiltoniano total  $H_0$  é a soma dos Hamiltonianos individuais  $H^1$  e  $H^2$ . Além disso, as funções de onda neste sistema, que são as autofunções de  $H_0$  na equação (2-14), são formadas pela superposição das funções de cada elétron,  $\Phi_1 = \varphi_m(\mathbf{r}_1)\varphi_n(\mathbf{r}_2)$  ou  $\Phi_2 = \varphi_n(\mathbf{r}_1)\varphi_m(\mathbf{r}_2)$ , garantindo que a permuta entre os estados de posição não produza multiplicidade no valor da energia da função original e que  $E_0 = E_n + E_m$  seja autovalor [22].

Neste sistema, os dois elétrons interagem por meio do potencial coulombiano representado por

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (2-15)$$

Tal que “ $e$ ” corresponde a carga elementar,  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo e  $r_{12}$  a distância entre os elétrons. O potencial  $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  pode ser visto como uma perturbação de primeira ordem, de maneira que a energia do sistema seja dada pela soma entre a energia das partículas livres e o termo devido à interação eletrostática entre elas. Assim, este potencial deve ser introduzido no Hamiltoniano da seguinte forma:

$$H = H_0 + V_{12} \quad (2-16)$$

Tal que os estados de energia do sistema na presença desta perturbação,  $E_0$  e  $E_{12}$ , sejam obtidos usando as funções de onda não perturbadas por meio da equação (2-14), reescrita abaixo como:

$$\begin{vmatrix} \langle 1|H_0 + V_{12}|1\rangle - E & \langle 1|V_{12}|2\rangle \\ \langle 2|V_{12}|1\rangle & \langle 2|H_0 + V_{12}|2\rangle - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2-17)$$

tal que  $|1\rangle$  e  $|2\rangle$  referem-se a  $\Phi_1$  e  $\Phi_2$ , respectivamente.

Os autovalores calculados a partir de (2-17), sabendo que  $V_{12} = V_{21}$ ,  $\langle 1|V_{12}|2\rangle = \langle 2|V_{12}|1\rangle$  e  $\langle 1|V_{12}|1\rangle = \langle 2|V_{12}|2\rangle$  são

$$E_{\pm} = E_0 + K_{1,2} \pm J_{1,2} \quad (2-18)$$

tal que,

$$K_{12} = \langle 1|V_{12}|1\rangle = \langle 2|V_{12}|2\rangle \quad (2-19)$$

$$J_{1,2} = \langle 1|V_{12}|2\rangle = \langle 2|V_{12}|1\rangle \quad (2-20)$$

onde  $K_{12}$  é a energia eletrostática dos elétrons nos estados não perturbados e  $J_{1,2}$  representa um parâmetro de troca medido em unidades de energia. Os autovetores calculados a partir de (2-17) e de (2-18) são

$$\Phi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 \pm \Phi_2) \quad (2-21)$$

Experimentalmente é observado que as funções de onda total  $\Phi$  dos elétrons são antissimétricas, seguindo a estatística de Fermi-Dirac. Nesta estatística, os únicos estados permitidos devem ser aqueles que permitam a mudança de sinal nas funções de onda quando os elétrons sofrem permutação, como mencionado anteriormente. Assim,  $\Phi_A$  que descreve o conjunto (a partir de agora as letras S e A representarão funções simétricas e antissimétricas, respectivamente, quando aparecerem no subscrito da função) deve ser obtida pela combinação linear de uma função espacial  $\phi$  e uma função de spin  $\chi$  [22]. O que pode ser obtido de duas maneiras diferentes:

$$\Phi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \sigma_1, \sigma_2) = \begin{cases} \phi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_A(\sigma_1\sigma_2) \\ \phi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_S(\sigma_1\sigma_2) \end{cases} \quad (2-22)$$

Neste sistema de dois elétrons, existem quatro estados possíveis de spin, que são representados por meio da combinação de spin para cima (do inglês, *spin up*) ou de spin para baixo (*spin down*) da seguinte forma:  $|\uparrow\uparrow\rangle$ ;  $|\uparrow\downarrow\rangle$ ;  $|\downarrow\uparrow\rangle$ ;  $|\downarrow\downarrow\rangle$ . Assim, as funções de spin  $\chi$  importantes na equação (2-22) podem ser escritas a partir desses estados como

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (2-23)$$

$$\chi_S = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases} \quad (2-24)$$

Portanto, deve existir para este sistema de dois elétrons com spins  $\frac{1}{2}$ , uma função antissimétrica de spin total nulo ( $S = 0$ ) e três funções de spin simétricas ( $S = 1$ ). A partir de (2-22), (2-23) e (2-24) conclui-se que

$$\Phi_A = \begin{cases} \phi_S \chi_A \text{ (singlete)} \\ \phi_A \chi_S \text{ (triplete)} \end{cases} \quad (2-25)$$

O sinal  $\pm$  na equação de autovalores (2-18) é o mesmo na equação de autovetores (2-21), ambas equações oriundas de (2-17). Se tomados os sinais positivos, a parte espacial da função de onda simétrica e, conseqüentemente, a função de spin antissimétrica conforme (2-22), então o estado de mínima energia ou estado fundamental em (2-17) acontecerá para  $J_{1,2} < 0$ . Por outro lado, se tomados os sinais negativos em (2-18), a parte espacial da função de onda antissimétrica e a função de spin simétrica de acordo com (2-22), então o estado fundamental neste último caso será obtido para  $J_{1,2} > 0$ . Em suma, se

$$\begin{cases} J_{12} < 0 \rightarrow \text{singlete é o estado fundamental} \\ J_{12} > 0 \rightarrow \text{triplete é o estado fundamental} \end{cases} \quad (2-26)$$

Como sumarizado acima, as energias dos estados dependem da orientação relativa dos spins eletrônicos por meio do parâmetro de troca. Este resultado também pode ser obtido pela introdução de um termo na energia que traga consigo a interação eletrostática e a orientação relativa entre os spins. Nesta formulação que se propõe agora, é suficiente introduzir um termo no hamiltoniano contendo um fator

$$\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \quad (2-27)$$

Assim, a conexão entre a parte espacial e a parte de spin imposta pela antissimetria da função de onda total em (2-22) e o fator de orientação relativa acima levarão a um hamiltoniano bastante conhecido e muito importante no entendimento da interação entre spins de átomos vizinhos. Cabe aqui comentar que o movimento entre os elétrons indica a existência desta correlação entre o fator de orientação relativa e a interação eletrostática, uma vez que elétrons de spins paralelos tendem a se distanciarem um do outro.

O fator da orientação relativa dos spins em (2-27) pode ser escrito da seguinte forma:

$$\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = \frac{1}{2} [(\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2)^2 - \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2 \cdot \mathbf{s}_2] \quad (2-28)$$

Calculando agora o valor esperado deste produto, sabendo que para elétrons:  $s = 1/2$ ,  $\langle \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_1 \rangle$  e  $\langle \mathbf{s}_2 \cdot \mathbf{s}_2 \rangle$  valem  $3/4$  em unidades de  $h/2\pi$ , tal que  $h$  é a constante de Planck e que

$$\langle (\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2)^2 \rangle = S(S + 1) \quad (2-29)$$

é nulo para  $S = 0$  e igual a 2 para  $S = 1$ , pode-se associar o fator de orientação relativa entre os spins em (2-27) às energias em (2-18) da seguinte forma:

$$E_+ = E_0 + K_{1,2} + J_{1,2} \text{ para } \langle \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \rangle = -\frac{3}{4} \quad (2-30)$$

$$E_- = E_0 + K_{1,2} - J_{1,2} \text{ para } \langle \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \rangle = +\frac{1}{4} \quad (2-31)$$

Deste modo, os autovalores acima podem ser rescritos como função do fator relativo entre os spins por meio da adição de

$$-2J_{12} \langle \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \rangle - \frac{3}{2} J_{12} \quad (2-32)$$

na equação (2-30) e de

$$-2J_{12} \langle \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \rangle + \frac{1}{2} J_{12} \quad (2-33)$$

em (2-31), tais operações não alteram os resultados e ainda permitem escrever uma mesma expressão para os valores de energia

$$E_{\pm} = E_0 + K_{1,2} - \frac{1}{2} J_{1,2} - 2J_{1,2} \langle \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \rangle \quad (2-34)$$

A conclusão aqui nesta subseção é a de que a introdução do termo de interação  $V_{12}$  entre os elétrons leva ao aparecimento de um novo termo na energia do sistema,  $K_{1,2} \pm J_{1,2}$ , e que este resultado mostrado em (2-18) também pode ser obtido pela inclusão na energia de um termo dependente da orientação relativa entre os spins, levando à equação (2-34). Todavia, ao comparar as expressões obtidas, observa-se que o último resultado apresenta um termo de energia a mais e dependente da interação entre os spins eletrônicos.

Este resultado obtido aqui com um sistema de dois elétrons localizados em átomos vizinhos e que estão próximos um do outro é muito importante e pode ser generalizado para um sistema com muitos íons, como um sólido cristalino. Nestes sistemas, o termo de interação em (2-34) é descrito por meio do Hamiltoniano de Heisenberg abaixo:

$$H = -2J \sum_{i < j} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad (2-35)$$

sendo geralmente utilizado para descrever muitas propriedades magnéticas dos materiais, pois como mencionado anteriormente, essas interações acontecem de forma direta entre primeiros vizinhos, sendo conhecida na literatura como interação de troca direta. Se, pelo contrário, a interação entre os íons ocorrer por meio de um íon intermediário, então a interação será chamada de troca indireta.

### 2.3.3. Interação de Troca Indireta

A interação de troca direta discutida acima é adequada quando ocorre uma superposição direta das funções de onda dos íons magnéticos presentes no sistema, de forma que o tipo de interação justifica as propriedades magnéticas. Já em outros materiais, por exemplo, as perovskitas, a sobreposição entre os orbitais dos íons magnéticos é improvável, uma vez que existe um ânion não magnético (oxigênio) os separando. Desta forma, as interações entre os íons magnéticos se darão indiretamente, por meio do íon oxigênio intermediador, daí o nome interação de troca indireta.

A interação indireta entre íons magnéticos mediante um íon não magnético pode ocorrer de maneiras distintas, a depender do estado de oxidação e de spin dos íons envolvidos, podendo ser do tipo supertroca ou dupla-troca. Em perovskitas duplas isolantes a interação mais comum é a de supertroca, enquanto o fenômeno de dupla-troca já foi observado em perovskitas duplas ferromagnéticas com  $T_C$  acima da temperatura ambiente.

A dupla troca em  $Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+}$  iniciará quando um dos orbitais  $e_g$  dos íons metálicos estiverem ocupados [Veja Figura 18 (i)]. Esta configuração permitirá o salto de um dos elétrons do oxigênio em direção ao orbital desocupado para formar o  $Mn^{3+} - O^{1-} - Mn^{3+}$  [Veja Figura 18 (ii)]. Em seguida, uma segunda troca acontecerá entre os íons por meio do orbital inicialmente ocupado, que doa um elétron para desfazer o desemparelhamento de elétrons no oxigênio e, conseqüentemente, formar o  $Mn^{4+} - O^{2-} - Mn^{3+}$  [Veja Figura 18 (iii)].

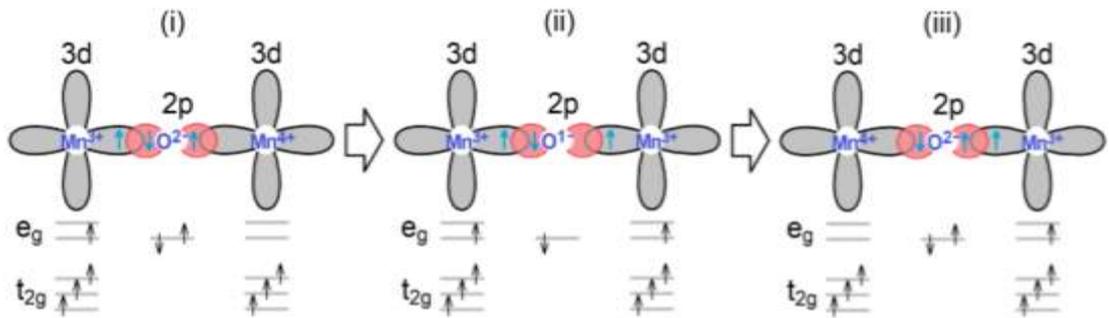


Figura 18 – A representação da interação de dupla troca ferromagnética. Figura extraída da referência [16].

A dupla troca só é possível se no início do processo os spins nos orbitais t<sub>2g</sub> dos metais estiverem com a mesma orientação, isto é, alinhados ferromagneticamente, se caso contrário estiverem antiparalelos, então os saltos eletrônicos serão impossibilitados porque não existe contribuição energética para os elétrons quando o estado é antiferromagnético (Veja Figura 19).

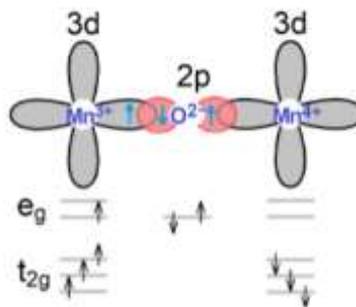


Figura 19 – Ilustração do acoplamento antiferromagnético entre os orbitais t<sub>2g</sub>, que não permite que a interação de dupla troca aconteça. Figura extraída da referência [16].

A interação magnética de supertroca é uma interação de troca indireta e de longo alcance entre íons magnéticos vizinhos, que acontece por meio de um íon não magnético localizado entre os dois íons magnéticos. No caso dos óxidos com metais de transição, o íon intermediário é o oxigênio. Assim, conforme a Figura 20 a seguir, a interação de supertroca entre os orbitais d metálicos ocorre através do orbital p.

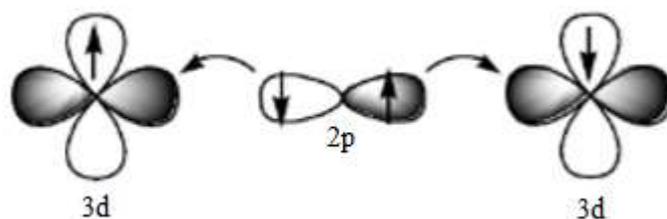


Figura 20 – Ilustração da interação de supertroca entre os elétrons nos orbitais d intermediados pelo orbital p.

A ligação entre os orbitais com interações de supertroca pode se dar por meio de diversas geometrias, que dependendo do grau de hibridização, da ocupação eletrônica e do ângulo de ligação entre os orbitais (semipreenchidos ou vazios), pode ser antiferromagnética ou ferromagnética. A Figura 21(i) mostra que se o ângulo de ligação entre os orbitais semipreenchidos for de  $180^\circ$ , então será energeticamente favorável que os spins nos orbitais  $t_{2g}$  (setas do lado de fora dos lobos) se acoplem de forma antiferromagnética e forte. Por outro lado, o acoplamento ferromagnético acontecerá diante de duas circunstâncias. Se a ligação ocorrer com ângulo de  $180^\circ$  entre a superposição de um orbital semipreenchido e um orbital vazio, conforme a Figura 21(ii) ou se o ângulo de ligação entre os orbitais semipreenchidos for de  $90^\circ$  como mostrado na Figura 21(iii).

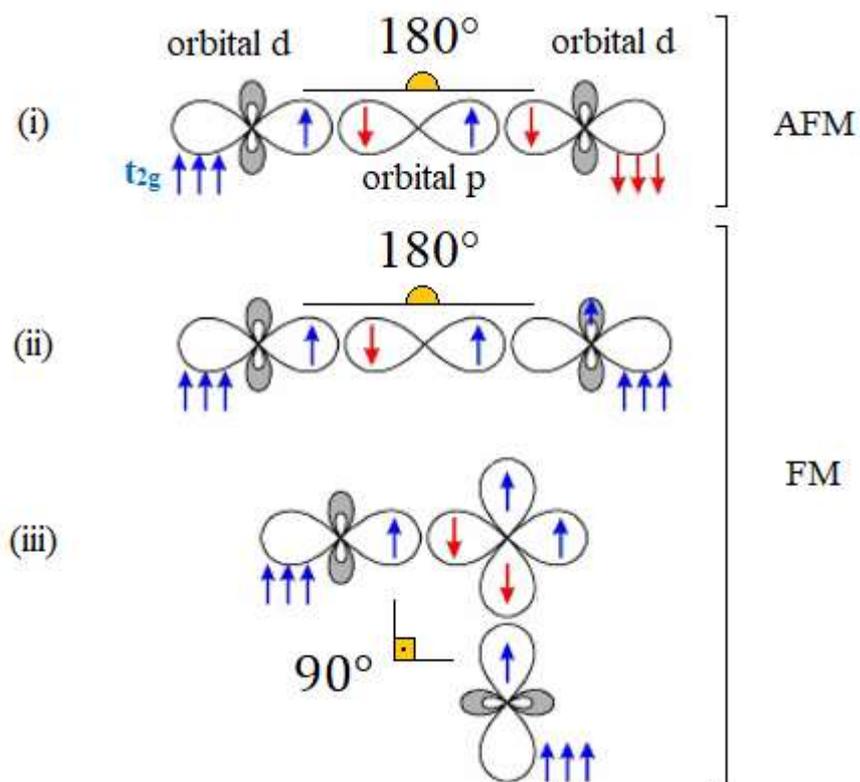


Figura 21 – Ilustração dos mecanismos de acoplamento de supertroca entre elétrons nos orbitais d intermediados pelo orbital p. Em consonância com a ocupação dos orbitais e com o ângulo de ligação, o acoplamento pode ser antiferromagnético ou ferromagnético.

As três situações ilustradas acima correspondem as regras de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) que são oriundas de um modelo teórico que prevê que a orientação relativa dos orbitais determina a intensidade e o tipo de ordenamento magnético. As regras de GKA podem ser obtidas a partir do cálculo da integral de troca correspondente à soma de um termo cinético – que descreve o salto do elétron de um orbital para outro e favorece o acoplamento antiferromagnético – e um termo de repulsão entre os elétrons (que tende a favorecer o acoplamento ferromagnético). O termo cinético é, geralmente, mais forte que o termo de potencial, mas vimos que em virtude do ângulo de ligação o ordenamento pode ser ferromagnético. Essas regras facilitam muito a análise qualitativa da interação de supertroca, pois por meio de um outro caminho, precisaríamos utilizar o hamiltoniano do modelo de bandas de Hubbard no formalismo da segunda quantização para verificar o tipo de acoplamento magnético dos materiais.

Em óxidos de perovskitas, que são particularmente interessantes neste trabalho, é muito comum que as ligações entre os íons magnéticos aconteçam por meio das interações de

supertroca, uma vez que o íon intermediador é o oxigênio. Na Manganita de Lantânio,  $\text{LaMnO}_3$ , os estados de oxidação do Mn geram ligações com ângulo de  $180^\circ$ , sendo a interação de supertroca antiferromagnética na ligação  $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{3+}$ . Neste sentido, no estudo da perovskita dupla  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_6$  estaremos interessados no ângulo de ligação entre os íons magnéticos intermediados pelo oxigênio e nos estados de oxidação dos mesmos para determinar o tipo de acoplamento de acordo com as regras de GKA.

## 2.4. Fase de Griffiths

Para a maioria dos materiais FM, AFM e FIM convencionais considera-se que a temperatura crítica de ordenamento representa um ponto de transição de primeira ordem, de modo que abaixo dessa temperatura ocorre ordenamento espontâneo do sistema e acima da qual a magnetização desaparece completamente quando o sistema se torna paramagnético. Este cenário é adequado para descrever grande parte dos materiais magnéticos conhecidos. Por outro lado, alguns sistemas apresentam acima da temperatura de ordenamento – observada experimentalmente – a nucleação de pequenas regiões ordenadas (ou do inglês, *clusters*) embebidas em uma matriz paramagnética. Estes *clusters* não são extensos o suficiente para garantir a percolação do acoplamento de longo alcance, desta forma, para um certo intervalo de temperatura o sistema não pode ser considerado um sistema puramente paramagnético nem tampouco pode-se dizer que o mesmo apresente ordenamento de longo alcance. A este fenômeno dá-se o nome de Fase de Griffiths (ou do inglês, *Griffiths Phase* – GP).

Em 1969, Robert B. Griffiths apresentou seus resultados teóricos a respeito da investigação de percolação do acoplamento magnético em um sistema ferromagnético do tipo Ising, tal que uma determinada porção dos íons magnéticos eram substituídos por íons não magnéticos ou por vacâncias, esta porção definida e quantificada por meio de um parâmetro  $p$  [24]. O estudo mostrou que o acoplamento de longo alcance só poderia ser obtido quando a concentração de íons não magnéticos ou vacâncias estivesse abaixo de um valor crítico  $p_c$ . Se a quantidade desses defeitos estivesse acima deste valor, então um Ferromagnetismo poderia ser observado dentro da região paramagnética devido ao ordenamento de alguns poucos *clusters*. O fenômeno ocorre no intervalo  $T_C^R < T < T_G$ , tal que  $T_G$  corresponde à temperatura em que o sistema se ordenaria se não houvesse a diluição do acoplamento magnético devido à introdução de defeitos, enquanto  $T_C^R$  representa a temperatura de ordenamento de longo alcance

observada no sistema diluído sendo, portanto, uma função de  $p$ . Posteriormente, A. J. Bray e M. A. Moore generalizaram os argumentos de Griffiths para qualquer distribuição de acoplamentos que, eventualmente, reduzem a temperatura de acoplamento de longo alcance [25]. Além disso, mais recentemente o regime de GP foi reconhecido até mesmo em sistemas em que o acoplamento magnético no interior dos *clusters* é do tipo antiferromagnético [26].

No regime de GP, conforme representado pela Figura 22, a susceptibilidade magnética do sistema naturalmente não obedece a lei de Curie-Weiss, em que se espera que a inversa da susceptibilidade magnética,  $\chi^{-1}$ , varie linearmente com a temperatura (Veja Seção 2.2.2). Em vez disso, observa-se experimentalmente um pronunciado desvio para baixo de  $\chi^{-1}$ , que obedece a seguinte lei de potência

$$\chi^{-1} \propto (T - T_C^R)^{1-\lambda} \quad (2-36)$$

tal que o expoente  $\lambda$  é positivo e menor que um [27]. Comparando a lei de potência acima com a equação (2-11), nota-se que a mesma é uma versão modificada da lei de CW, tal que o valor de  $\lambda$  é uma medida da magnitude do desvio em relação ao comportamento CW de um paramagneto.

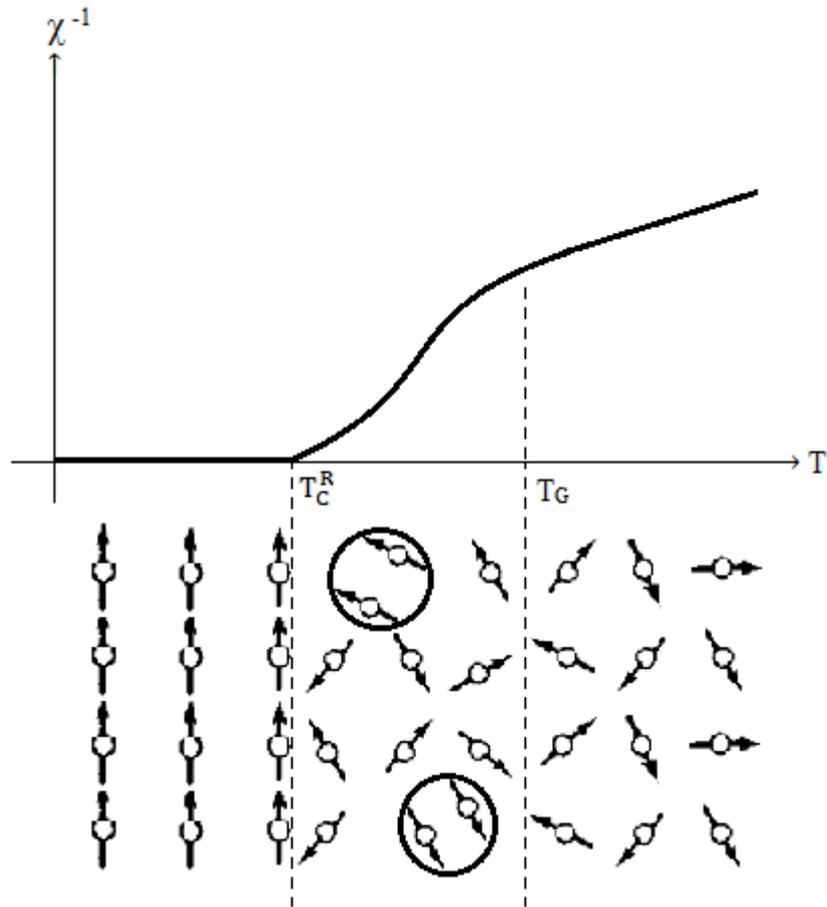


Figura 22 – Representação esquemática da Fase de Griffiths ilustrando a formação de *clusters* embebidos em uma matriz paramagnética no intervalo  $T_C^R < T < T_G$ , mostrando ainda que neste regime a susceptibilidade magnética não obedece a Lei de Curie-Weiss, em vez disso, observa-se um pronunciado desvio para baixo da linearidade que obedece a lei de potências  $\chi^{-1} \propto (T - T_C^R)^{1-\lambda}$ .

## 2.5. Anisotropia Magnética

O termo anisotropia é utilizado para se referir a determinada propriedade física de um material que apresenta dependência com uma (unidirecional) ou mais direções específicas. Assim, no contexto de materiais magnéticos dizemos que a amostra apresenta anisotropia magnética quando a magnetização possui uma direção particular e preferencial de magnetização. Se caso contrário, a magnetização não apresentar uma direção específica, dizemos que o material é magneticamente isotrópico.

A origem da anisotropia magnética em materiais cristalinos está relacionada a diversos fatores intrínsecos (por exemplo, ordenamento, interações, domínios etc.) e extrínsecos, como, a simetria, o formato, os defeitos do cristal e o acoplamento em bicamadas. Em virtude disso, as anisotropias podem ser classificadas em magnetocristalina, de forma, magnetostrictiva e de troca, sendo esta última muito importante para o presente trabalho.

### **2.5.1. Anisotropia de Troca**

Em 1956, Meiklejohn e Bean descobriu uma nova anisotropia magnética quando investigavam amostras constituídas por partículas finas de cobalto, de aproximadamente 200 Å, com cobaltos oxidados na superfície (CoO). O sistema constituído por um material de natureza ferromagnética, Co, e outro de comportamento antiferromagnético, CoO, foi resfriado na presença de um campo magnético externo  $H_{FC}$  (FC, do inglês, *Field Cooled*) com o objetivo de estudar a influência do campo de resfriamento nas propriedades magnéticas do material. O procedimento resultou em um deslocamento da curva de histerese sobre o eixo H e no sentido contrário ao de  $H_{FC}$ . Tal efeito foi denominado de *Exchange Bias* (Veja Figura 23) [1].

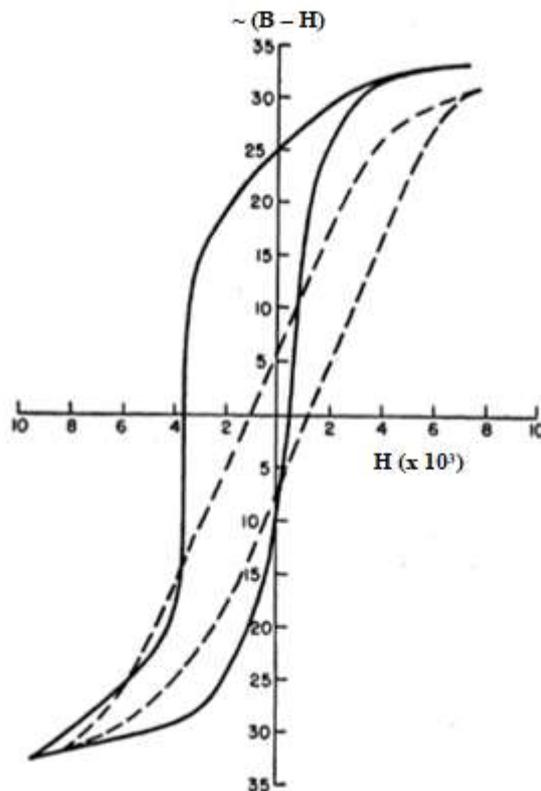


Figura 23 - A linha tracejada corresponde à curva de histerese de partículas finas de Co com CoO embutidos na superfície, formada por meio do resfriamento do sistema sem campo magnético externo aplicado. A linha contínua é a histerese com *Exchange Bias* observada quando o composto é resfriado na presença de  $H_{FC}$ . Figura extraída da referência [1].

Em 1962, Meiklejohn propôs um modelo intuitivo que considerava a interação dos spins na interface entre um material ferromagnético e um antiferromagnético para explicar qualitativamente o efeito *Exchange Bias* quando um campo externo era aplicado durante o processo de resfriamento. A análise consistiu em admitir que os spins ferromagnéticos da fronteira exerciam influência de acoplamento colinear e por meio de interações de troca que, de certo modo, privilegiavam uma orientação específica dos spins antiferromagnéticos vizinhos [28].

Para compreender este modelo, considere um sistema magnético acoplado do tipo FM-AFM com a temperatura de Curie maior que a temperatura de Néel. O processo de resfriamento na presença de um campo magnético externo se inicia em uma temperatura  $T$ , tal que todos os spins do FM estejam orientados favoravelmente ao  $H_{FC}$  e os do AFM estejam orientados aleatoriamente numa fase paramagnética, em outras palavras, começa em estados magnéticos que acontecem quando  $T_N < T < T_C$  (Figura 24.1). Em seguida, à medida que a temperatura diminui os spins do AFM se orientam antiferromagneticamente quando a  $T_N$  é atingida, e de

forma tal, que o alinhamento mantém a magnetização resultante da região AFM nula, porém os spins AFM na interface assumem a mesma orientação dos spins FM vizinhos (Figura 24.2).

Sabe-se que, durante o ciclo completo de uma medida  $M(H)$ , ao menos duas vezes o campo magnético inverte o seu sentido. Quando isso acontece em um FM puro, os spins naturalmente acompanham as inversões do campo. Porém, na interface onde existe o acoplamento com os spins AFM em um material que apresenta o efeito *Exchange Bias*, a primeira rotação desses spins FM acontece com maior dificuldade, isso porque existe a contribuição de um torque gerado pela interação com os momentos de dipolo magnético AFM vizinhos apontando no sentido contrário ao torque do campo externo. Em virtude disso, torna-se necessária a aplicação de um campo de maior intensidade para superar a contribuição dos spins AFM e desmagnetizar o material FM, o resultado disso é um aumento do campo coercivo  $H_{C1}$  (Figura 24.3).

Posteriormente, à medida que o ciclo de histerese avança, alinha-se novamente os spins do material FM no sentido do campo, de tal modo a atingir a magnetização de saturação negativa (Figura 24.4). Em seguida, ao variar novamente o campo no sentido de valores positivos para completar o ciclo de histerese, a segunda rotação dos spins FM da interface acontece com ligeira facilidade, pois agora as contribuições dos torques AFM estão no mesmo sentido do torque do campo externo, o que resulta em uma direção de fácil magnetização e permite que o material FM seja desmagnetizado com um campo coercivo menor,  $H_{C2}$ , em alguns casos ocorrendo antes mesmo da origem do sistema de coordenadas ser alcançado (Figura 24.5). A curva de histerese do acoplamento FM-AFM finalmente poderá ser encerrada quando os spins FM atingirem a magnetização de saturação inicial [29].

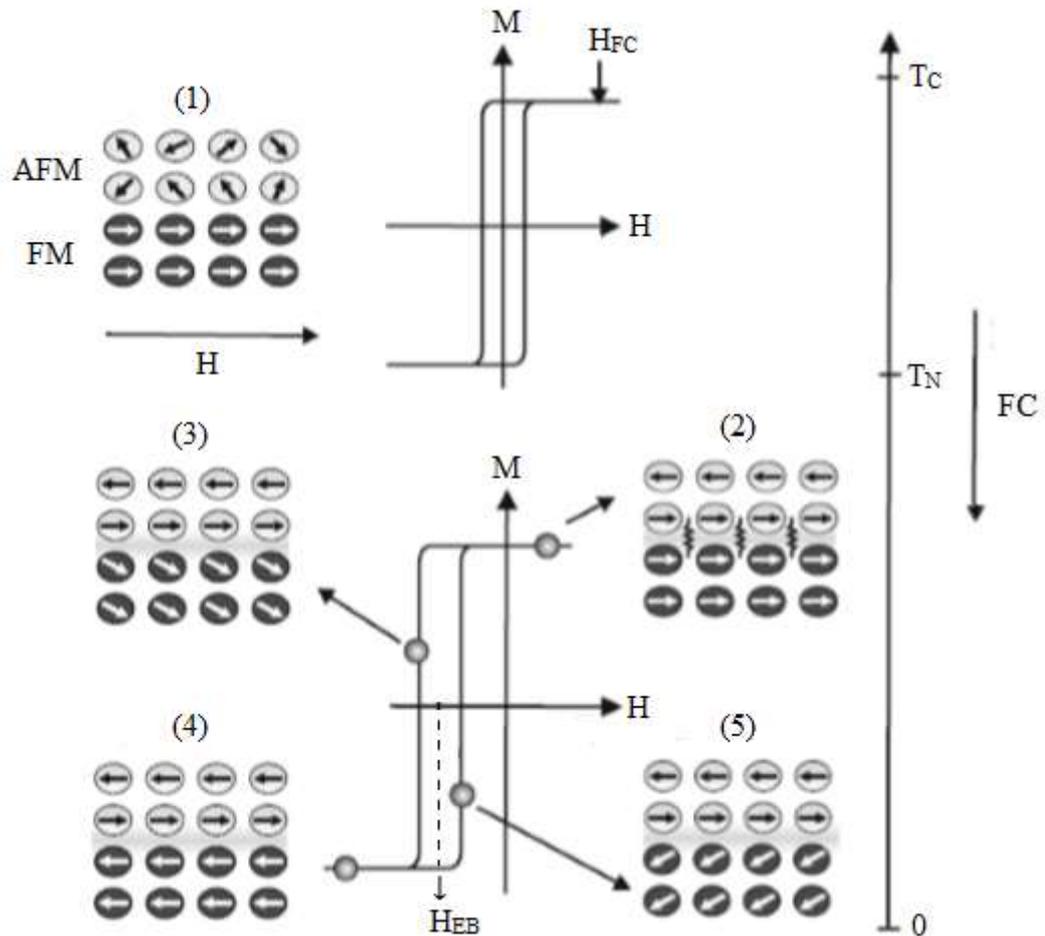


Figura 24 – As orientações dos spins de um sistema FM-AFM durante o processo de resfriamento na presença de um campo magnético externo  $H_{FC}$ . Figura extraída da referência [29].

O campo *Exchange Bias*,  $H_{EB}$ , é uma medida do deslocamento da curva de histerese sobre o eixo  $H$ , sendo numericamente calculado como a distância entre o centro da curva de histerese e a origem do sistema de coordenadas. Pode-se calcular  $H_{EB}$  por meio dos campos coercivos  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$ , tal que

$$H_{EB} = \frac{|H_{C2} + H_{C1}|}{2} \quad (2-37)$$

Além do  $H_{EB}$ , o efeito *Exchange Bias* geralmente é acompanhado de mudanças nos valores dos campos coercivos,  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$ , de tal forma que é conveniente definir outro campo coercivo,  $H_C$ , como sendo a metade da largura da curva de histerese, isto é,

$$H_C = \frac{|H_{C2} - H_{C1}|}{2} \quad (2-38)$$

Deste modo,  $H_C$  é uma medida que informa o quão larga ou estreita é a curva de histerese, em outras palavras, seu valor pode dizer se o material magnético é duro ou mole (Veja Figura 25).

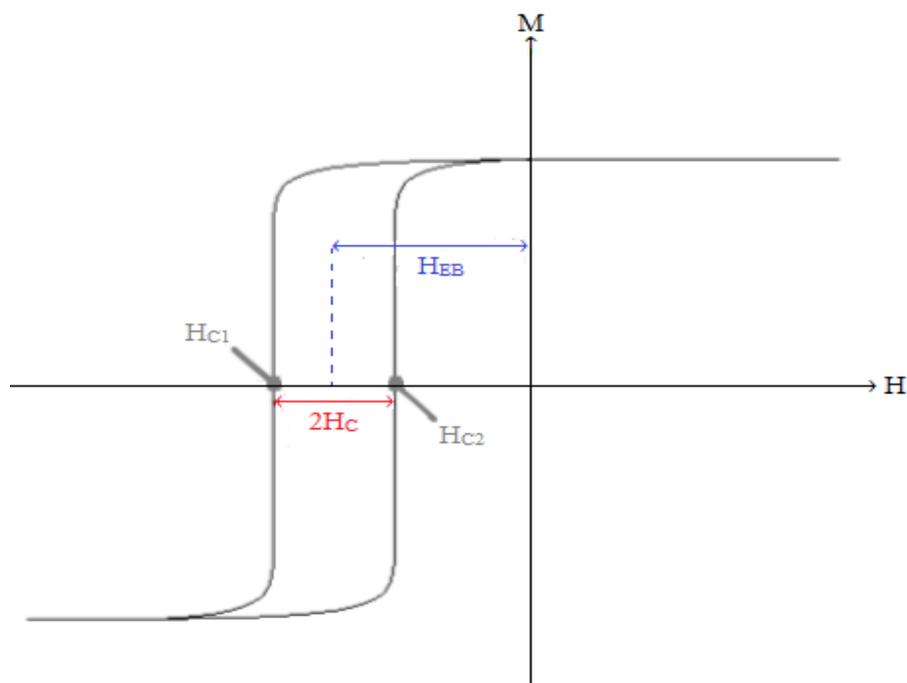


Figura 25 – Ilustração que mostra os campos coercivos e o campo *Exchange Bias* em uma curva de histerese deslocada horizontalmente em um sistema FM-AFM acoplado.

Embora seja muito útil para explicar o efeito EB de maneira didática e qualitativa, o modelo intuitivo resumido acima é antigo e simplório demais algumas vezes, não sendo o suficiente para prever alguns efeitos que costumam acompanhar o deslocamento da histerese (por exemplo, o efeito de treinamento e o bloqueio de  $H_{EB}$ ) e ignora alguns parâmetros que são importantes na descrição de um sistema com EB, tais como: a formação de domínios e de paredes magnéticas, a rugosidade das interfaces, a consideração de momentos magnéticos interfaciais não colineares, o tamanho dos grãos, a cristalinidade etc. Em virtude disso, muitos modelos teóricos surgiram posteriormente considerando alguns dos parâmetros citados na tentativa de elucidar os mecanismos que regem o EB e diminuir as disparidades entre a teoria e os resultados experimentais. Nenhum destes modelos, todavia, foi capaz de prever todas as nuances do efeito EB.

A temperatura de bloqueio,  $T_B$ , prevista por alguns modelos teóricos corresponde a uma temperatura específica acima da qual o *Exchange Bias* desaparece, em outras palavras, é a temperatura em que a anisotropia de troca é bloqueada ao longo da direção de fácil magnetização. A origem deste efeito pode estar relacionada ao tamanho dos grãos e a espessura do AFM, sendo provavelmente um efeito de tamanho. Em grãos muito grandes ou em camadas AFM muito espessas em filmes finos, os valores de  $T_B$  e de  $T_N$  costumam ser aproximadamente iguais ou muito próximos uns dos outros, enquanto para grãos pequenos ou camadas AFM

muito finas  $T_B$  é frequentemente menor que  $T_N$  [30]. Além disso, alguns trabalhos reportaram que a estequiometria ou a presença de várias fases podem influenciar o valor de  $T_B$  [31, 32]. Salienta-se ainda que efeitos de desordem podem resultar em uma distribuição de valores em detrimento de um único valor [33].

O efeito de treinamento cuja origem pode estar atrelada à orientação dinâmica e irreversível dos domínios e das fronteiras (ou paredes) magnéticas – que procuram a condição mais favorável energeticamente a cada reversão do campo externo – consiste na redução do valor do campo *Exchange Bias* após medições consecutivas do ciclo de histerese em uma mesma temperatura. Isso significa que o centro de simetria da curva de histerese se aproxima da origem do sistema de coordenadas conforme o número de medidas  $n$  aumenta, tal efeito, via regra é significativamente maior entre a primeira e segunda medida de magnetização, enquanto para  $n > 2$  as reduções de  $H_{EB}$  são menores e proporcionais ao inverso da raiz quadrada de  $n$  [30].

Os sistemas discutidos até agora se aplicam a materiais do tipo FM-AFM que exibem *Exchange Bias* quando resfriados na presença de um campo externo e que, se o ciclo é feito após o resfriamento do sistema a campo nulo, uma curva de histerese simétrica é obtida. Durante várias décadas, após a sua descoberta, acreditou-se que o efeito *Exchange Bias* só poderia acontecer após o resfriamento dos materiais na presença de um campo magnético externo. Todavia, recentes trabalhos mostraram que alguns materiais apresentam o deslocamento de histerese mesmo quando resfriados à campo nulo (ZFC, do inglês, *Zero Field Cooled*), denominando esse efeito de *Exchange Bias* Espontâneo [2-6].

Como anteriormente mencionado, a presença de uma fase SG parece ser necessária para a observação do efeito SEB e, recentemente, foi proposto um modelo para explicar tal fenômeno, baseado justamente na dinâmica não convencional dos momentos da fase SG durante a medição de um ciclo de histerese [34, 35]. Porém, este modelo inicial não consegue descrever completamente o fenômeno, de modo que muitos detalhes referentes aos mecanismos microscópicos que regem o efeito SEB ainda não são muito bem conhecidos. A síntese e investigação de novos sistemas com SEB se faz necessária para que se possa compreender razoavelmente este recém descoberto efeito, sendo neste contexto que o presente trabalho se desenvolve.

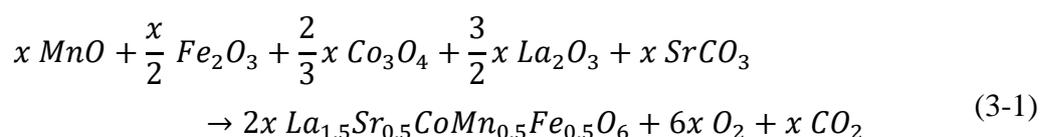
### 3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

#### 3.1. Crescimento da perovskita $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_6$ por reação de estado sólido

A perovskita  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_6$  foi sintetizada pela técnica de reação de estado sólido convencional em que se mistura quantidades estequiométricas em forma de pó dos elementos que constituem o cristal a ser formado, em seguida, realiza-se um aquecimento da mistura em um forno. O tratamento térmico pode ser feito em diferentes atmosferas, por exemplo, Argônio, Oxigênio, vácuo ou até mesmo em ar ambiente. Além disso, a temperatura utilizada durante o aquecimento precisa ser alta o suficiente para garantir que a fase seja formada, mas não pode ser maior que a temperatura de fusão dos elementos.

Durante a síntese costuma-se realizar mais de um aquecimento, de forma que após cada tratamento térmico, o material seja misturado novamente e pastilhado em um formato que facilite as medidas posteriores. Este método de síntese é bastante utilizado devido à sua simplicidade e rapidez, além de ser mais econômico que outros métodos de síntese.

Para a formação do  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_6$  foram utilizados os óxidos precursores  $\text{MnO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SrCO}_3$  em forma de pó cuja estequiometria segue a equação abaixo



Os precursores do composto foram misturados em um almofariz de ágata até atingir uma coloração homogênea, em seguida, o pó resultante foi colocado em um cadinho e submetido ao primeiro tratamento térmico que consistia em uma rampa de  $300 \text{ }^\circ\text{C/h}$  até atingir  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por 10 horas em atmosfera ambiente. Posteriormente, o material foi novamente misturado e, então, aquecido durante 36 horas à temperatura de  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  com misturas intermediárias. Em seguida, a amostra foi misturada, prensada em forma de pastilha e aquecida em  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas, como esquematizado na Figura 26. Após os

procedimentos, foi obtido um material preto e escuro na forma de um disco com 10 mm de diâmetro.

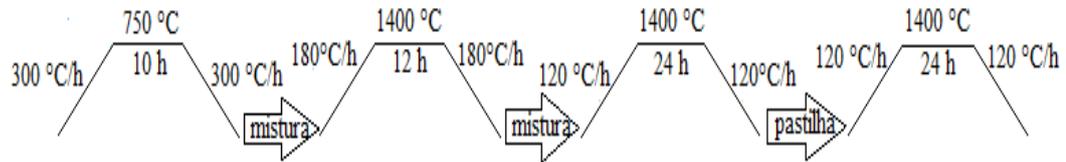


Figura 26 – Representação do processo de síntese da perovskita  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_6$ .

### 3.2. Difração de Raios X

Em 1912, Max von Laue verificou experimentalmente que os raios X descobertos por Wilhelm Conrad Röntgen em 1895 poderiam sofrer difração quando incidiam sobre uma estrutura cristalina, Max percebeu que as distâncias interatômicas do cristal favoreciam o fenômeno, pois deveriam ser da ordem do comprimento de onda da radiação, aproximadamente  $10^{-10}$  metros, e, que em virtude disso, os cristais serviam como uma grade ideal para a difração de raios X, de modo que os átomos atuavam como centros espalhadores da onda (Veja Figura 27).

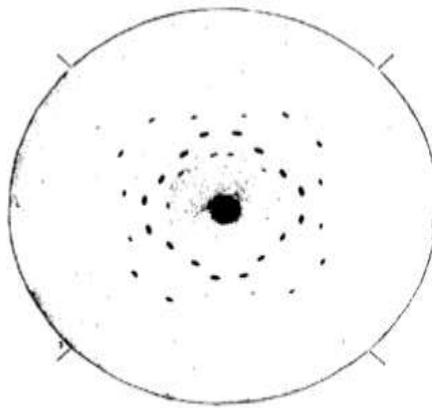


Figura 27 – Diagrama de Laue para uma amostra de ZnS. Figura extraída da referência [36].

Ao analisar a construção do diagrama de Laue no mesmo ano, William Lawrence Bragg percebeu que os raios X poderiam sofrer um desvio quando incidiam no cristal, e que o padrão das manchas na chapa fotográfica mudava de forma à medida que a placa era afastada do cristal. Se a placa fosse colocada em  $P_1$ , isto é, perto do cristal, as figuras impressas eram praticamente

circunferências (C1). Por outro lado, se a chapa fosse colocada a uma distância maior, em P<sub>2</sub>, as figuras tinham a forma de elipses (C2) (Veja Figura 28).

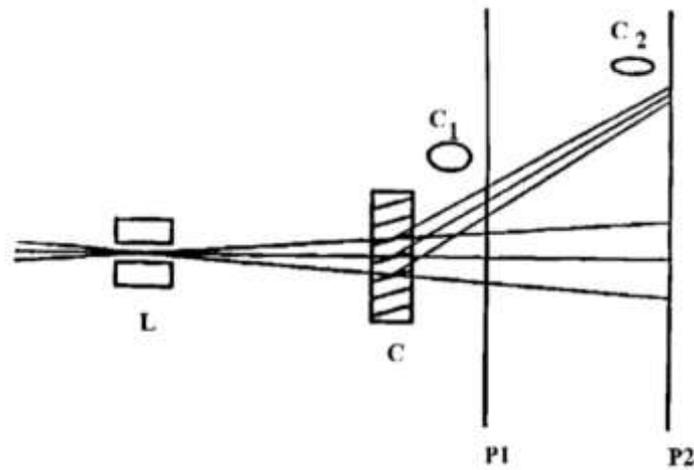


Figura 28 – Representação da difração e reflexão de raios X em uma amostra cristalina. Figura extraída da referência [36].

O aparecimento das manchas através dos fenômenos ondulatórios e a distribuição em padrões que se repetiam, sugeriam que a formação das figuras tinha relação com os caminhos ópticos percorridos e com um processo de composição de ondas. Assim, após sucessivas verificações experimentais e com o desenvolvimento da óptica geométrica, Bragg conseguiu formular uma equação que descrevia os resultados e fazia previsões de outros, de forma que isso permitiu chamar a expressão de lei de Bragg.

Segundo a lei de Bragg, para que os raios difratados pelo cristal formem uma figura de difração com máxima amplitude na chapa é necessário que ocorra uma interferência construtiva entre as duas ondas refratadas, tal que a diferença entre os caminhos ópticos percorridos seja igual a números inteiros de comprimentos de onda do feixe incidente. Para escrever a lei de Bragg, suponha uma amostra cristalina com três planos igualmente separados por uma distância  $d$ , de forma que os átomos sejam centros espalhadores para uma parte dos raios incidentes (Veja Figura 29).

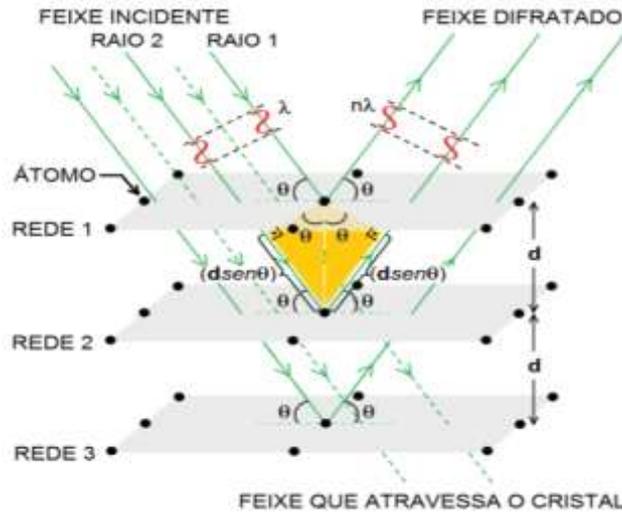


Figura 29 – Ilustração da difração de raios X em um cristal por meio de um conjunto de redes igualmente espaçadas. Figura extraída da referência [16].

Neste contexto, considere que pelo menos dois raios do feixe incidente atinjam a superfície de cada rede formando um ângulo  $\theta$  com os planos formados pela rede, de forma que o Raio 1 e o Raio 2 sejam refratados, respectivamente, pela Rede 1 e Rede 2, e com ângulos iguais a  $\theta$  entre os planos cristalinos. Assim, por meio de uma análise geométrica é possível calcular que a diferença entre os dois caminhos ópticos percorridos pelos raios é igual a  $2 \cdot d \cdot \cos(90^\circ - \theta) = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta)$ . Logo, de acordo com a Lei de Bragg, essa diferença deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda  $\lambda$  do feixe incidente, o que em suma, permite escrever a equação de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \mid n \in Z_+^* \quad (3-2)$$

Deste modo, essa expressão permite determinar as distâncias que separam os planos cristalinos, se a priori, é claro, forem conhecidos o comprimento de onda dos raios incidentes e os ângulos de espalhamento. Em geral, a distância  $d$  entre dois planos de átomos adjacentes e paralelos em uma estrutura cristalina é uma função dos índices de Miller ( $h$ ,  $k$  e  $l$ ) e dos parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) de forma que  $d \rightarrow d_{hkl}$  é definida como:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3-3)$$

o que permite limitar as considerações anteriores sobre a origem do padrão de difração à célula unitária, de forma que os átomos na unidade funcionam como centros espalhadores da onda incidente e a distribuição espacial ao longo da célula faz com que os raios sejam espalhados

com várias fases diferentes. Diante disso, interferências construtivas podem ocorrer e, conseqüentemente, padrões de difração podem ser observados.

A técnica de caracterização estrutural por difração de raios X é frequentemente utilizada em física de materiais, pois além do comprimento de onda dos raios serem da ordem das distâncias interatômicas, é também um procedimento que fornece parâmetros relevantes sem danificar a estrutura dos sólidos cristalinos, tais como, fases, elementos, concentrações, defeitos, parâmetros de rede, rugosidades, espessuras etc. Há pelo menos três tipos de configurações de difração de raios X, a saber, *Rocking Curve*, varredura em  $\varphi$  e Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ), sendo esta última a configuração utilizada neste trabalho (Veja Figura 30).

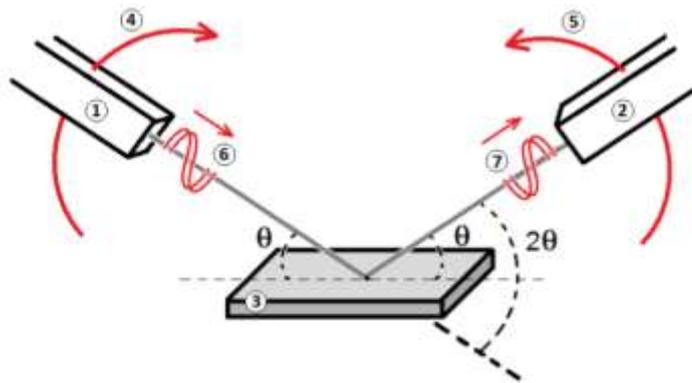


Figura 30 – Representação da difração de raios X na varredura ( $\theta$ - $2\theta$ ). Representado em 1) a fonte emissora; 2) o detector; 3) a plataforma amorfa; 4) e 5) os graus de liberdade da fonte e do detector; 6) e 7) são os raios incidentes e refratados, respectivamente;  $\theta$  é o ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra e, por último,  $2\theta$  é o ângulo de difração entre o feixe refratado e a prolongação do feixe incidente. Figura extraída da referência [16].

Na configuração Bragg-Brentano a amostra é colocada sobre uma plataforma amorfa que faz um ângulo  $\theta$  em relação à fonte emissora, em seguida, os padrões de difração são registrados por um detector em um ângulo  $2\theta$ . Um conjunto de picos, que correspondem à soma das difrações dos feixes refratados pelos planos cristalinos da amostra, são mensurados em função da posição angular  $2\theta$ , de modo que existe um pico com largura e tamanho característico para cada um dos planos (Veja Figura 31).

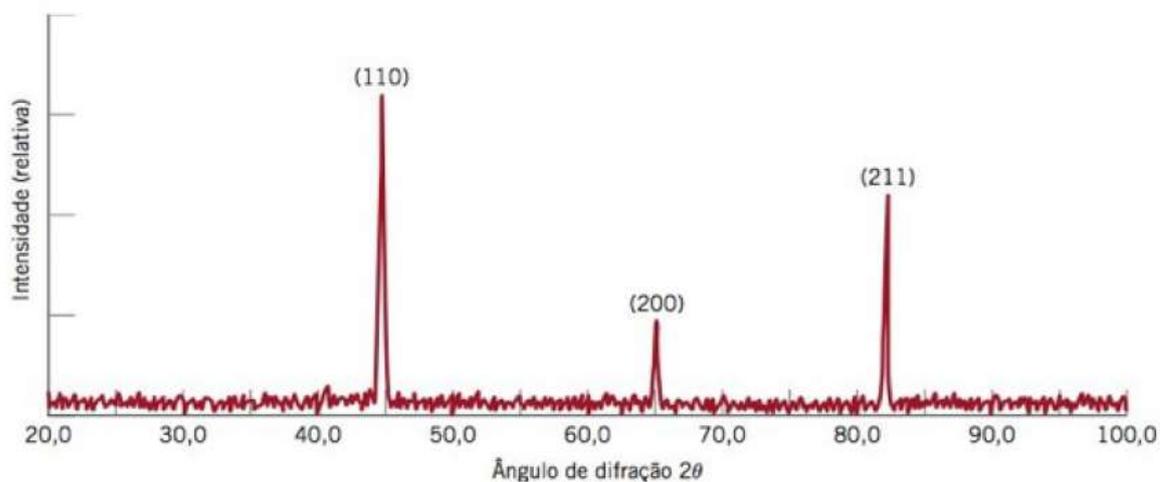


Figura 31 – Difratograma de uma amostra cristalina de ferro  $\alpha$ . Figura extraída da referência [23].

As propriedades estruturais do material de interesse neste trabalho foram verificadas a partir de dados de difração de raios X obtidos no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) por meio de um difratômetro da *Bruker* modelo *D8 Discover* na configuração Bragg-Brentano varrendo o intervalo angular  $10^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$  com passo  $2\theta$  de  $0,01^\circ$ . Utilizou-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) acoplado a um monocromador *Johansson* para emissão  $K\alpha_1$  operando em 40 kV e 40 mA.

### 3.2.1. Método de Rietveld

Em 1969, Hugo M. Rietveld desenvolveu um método matemático para refinamento de dados de materiais cristalinos obtidos por difração de nêutrons que, posteriormente, pode ser estendido para difração de raios X de pó, tal método aproximou os valores calculados de resultados experimentais, tornou as medidas mais confiáveis, diminuiu a perda de informações provenientes da superposição de picos independentes e permitiu extrair o máximo de informações possíveis (quantificação de fases, parâmetro de rede, fator de ocupação etc.) contidas nas figuras de difração [37].

O refinamento consiste em ajustar os parâmetros de rede e da célula unitária de um material cristalino obtidos através de um difratograma por meio do cálculo de minimização quadrática e ponderada das diferenças (ou método dos mínimos quadrados) entre intensidades

observadas  $Y_{i(obs)}$  e calculadas  $Y_{i(cal)}$  em cada ponto  $i$  de um padrão de DRX por meio da seguinte expressão:

$$S = \sum_i w_i (Y_{i(obs)} - Y_{i(cal)})^2 \quad (3-4)$$

Em que  $w_i = 1 / Y_{i(obs)}$  indica o peso de cada iteração. O padrão de difração calculado depende da intensidade incidente  $I_0$ , dos fatores de escala, de estrutura e de correção para uma reflexão particular representados, respectivamente, por  $k_h$ ,  $F_h^2$  e  $L_h$ , da função de forma do pico  $P(\Delta_h)$  e da contribuição *background*  $I_b$  da seguinte forma:

$$Y_{i(obs)} = I_0 \left[ \sum_k k_h F_h^2 m_h L_h P(\Delta_h) + I_b \right] \quad (3-5)$$

A parcela de *background* é ajustada empiricamente através de uma função, geralmente, polinomial com parâmetros refináveis. Já a função de forma do pico que é utilizada para modelar a geometria dos picos de Bragg do padrão calculado pode não ser polinomial, por exemplo, uma pseudo-Voigt, função usualmente utilizada para um padrão obtido por DRX, sendo constituída por uma Lorentziana  $L$  e uma Gaussiana  $G$  a partir da soma:

$$P(\Delta_h) = \eta \cdot L(\Gamma) + (1 - \eta) \cdot G(\Gamma) \quad (3-6)$$

Em que  $\eta$  representa uma constante e  $\Gamma$ , a largura à meia altura do pico. Existe divergência do feixe em baixos ângulos, assim, a largura à meia altura de  $L$  e  $G$  deve ser ajustada para que a assimetria entre os picos seja corrigida. A correção para ambas como função do ângulo de incidência é:

$$\Gamma_G^2 = U \cdot \tan^2(\theta) + V \cdot \tan(\theta) + W \quad (3-7)$$

$$\Gamma_L = X \cdot \tan(\theta) + Y \cdot \sec(\theta) \quad (3-8)$$

De forma que os parâmetros  $U$ ,  $V$ ,  $W$ ,  $X$  e  $Y$  sejam refináveis por meio de vários *softwares*, como, o GSAS utilizando a plataforma EXPGUI. A evolução do refinamento pode ser acompanhada por meio de três parâmetros de confiança, que representam a qualidade dos ajustes, são eles:

- O  $R_{wp}$  calculado pela média ponderada da função de perfil:

$$R_{wp} = \frac{\sum_i w_i (Y_{i(obs)} - Y_{i(cal)})^2}{\sum_i w_i Y_{i(obs)}^2} \quad (3-9)$$

- O  $\chi^2$  obtido a partir da razão entre o  $R_{wp}$  e o erro máximo esperado (ou erro estatístico  $R_{exp}$ )

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (3-10)$$

Tal que

$$R_{exp} = 100 \cdot \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i Y_{i(obs)}}} \quad (3-11)$$

Em que N e P são, respectivamente, as quantidades de pontos considerados e de parâmetros refinados.

- A intensidade de Bragg

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl(obs)} - I_{hkl(cal)}|}{\sum_i w_i |I_{hkl(obs)}|} \quad (3-12)$$

Tal que  $I_{hkl}$  representa o produto entre a multiplicidade do pico e a amplitude de espalhamento da onda.

### 3.3. Medidas de Magnetização

Neste trabalho foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura – no regime *Zero Field Cooled* (ZFC), em que a amostra é resfriada a campo zero, e subsequentemente sua magnetização é medida conforme a temperatura aumenta, e também no regime *Field Cooled*, em que a amostra é resfriada sob a ação de um campo magnético externo e, posteriormente, a magnetização é medida conforme a temperatura aumenta – e em função do campo magnético para diferentes temperaturas. Essas medidas foram feitas usando um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM, do inglês, *Vibrating Sample Magnetometer*) do equipamento PPMS (*Physical Property Measurement System*®) fabricado pela *Quantum Design*, modelo *EverCool II*.

A técnica VSM é uma das técnicas mais utilizadas para medir propriedades magnéticas de amostras devido à sua versatilidade, pois permite medidas  $M(T)$  e  $M(H)$  em uma larga faixa de temperatura, no caso do equipamento utilizado entre 1,8 K até 400 K, mas podendo atingir uma temperatura mínima de 0,35 K usando  $^3\text{He}$  [38]. Na técnica, a amostra é fixada no extremo inferior de uma haste que vibra em uma frequência definida numa região (próxima às bobinas captadoras) com campo magnético ajustável (Veja Figura 32). A vibração da amostra induz um sinal de tensão alternada (AC, do inglês, *Alternating Current*) que é medido por um amplificador *lock-in* capaz de receber e amplificar o sinal induzido, posteriormente a voltagem medida sendo convertida em momento magnético.

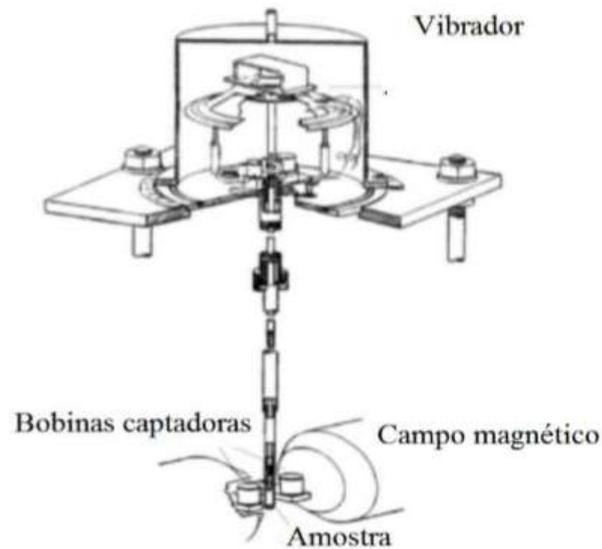


Figura 32 – Representação esquemática do magnetômetro de amostra vibrante.

O princípio de funcionamento do método de VSM encontra-se sustentado pela lei de indução magnética de Faraday, uma vez que a vibração da amostra produz uma variação de fluxo magnético responsável por gerar uma diferença de potencial, que induz uma corrente elétrica alternada nas bobinas de detecção. De acordo com a lei de Faraday, a força eletromotriz induzida ( $\epsilon$ ) na bobina é dada por:

$$\epsilon = - \frac{d\Phi_B}{dz} \frac{dz}{dt} \quad (3-13)$$

Tal que  $\Phi_B$  é o fluxo magnético,  $z$  é a posição da amostra no eixo vertical e  $t$  é o tempo. Para uma oscilação senoidal, a voltagem nas bobinas captadoras pode ser representada pela seguinte equação

$$\varepsilon = 2\pi f \cdot C \cdot \mu \cdot A \cdot \text{sen}(2\pi f \cdot t) \quad (3-14)$$

tal que  $f$  é a frequência de oscilação,  $C$  é a constante de acoplamento,  $\mu$  é o momento magnético e  $A$  representa amplitude de oscilação.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Síntese e caracterização estrutural

O composto  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_6$  (LSCMFO) foi sintetizado através da Reação de Estado Sólido convencional discutida na seção 3.1. Posteriormente, para a caracterização estrutural, a amostra policristalina foi triturada e moída para medidas de difração de raios X de pó. Inicialmente, buscou-se a identificação da fase por meio da comparação entre o difratograma obtido conforme a Figura 33 e aqueles disponíveis nas bases de dados de estruturas cristalinas. A comparação indicou uma clara indexação dos picos experimentais com uma estrutura de óxido de PD romboédrica, mostrando ainda que o composto LSCMFO se formou como fase única na amostra em estudo. A fim de obter informações mais detalhadas acerca da estrutura cristalina do material, realizou-se o refinamento Rietveld dos dados de DRX utilizando o programa GSAS e de sua plataforma EXPGUI [39, 40]. O refinamento indicou que o composto LSCMFO se formou com simetria romboédrica, no grupo espacial  $R\bar{3}c$ , o que está de acordo com resultados reportados para o composto  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMnO}_6$  (LSCMO) e outros materiais similares [3, 41]. Os principais parâmetros obtidos a partir do refinamento estão na Tabela 4-1.

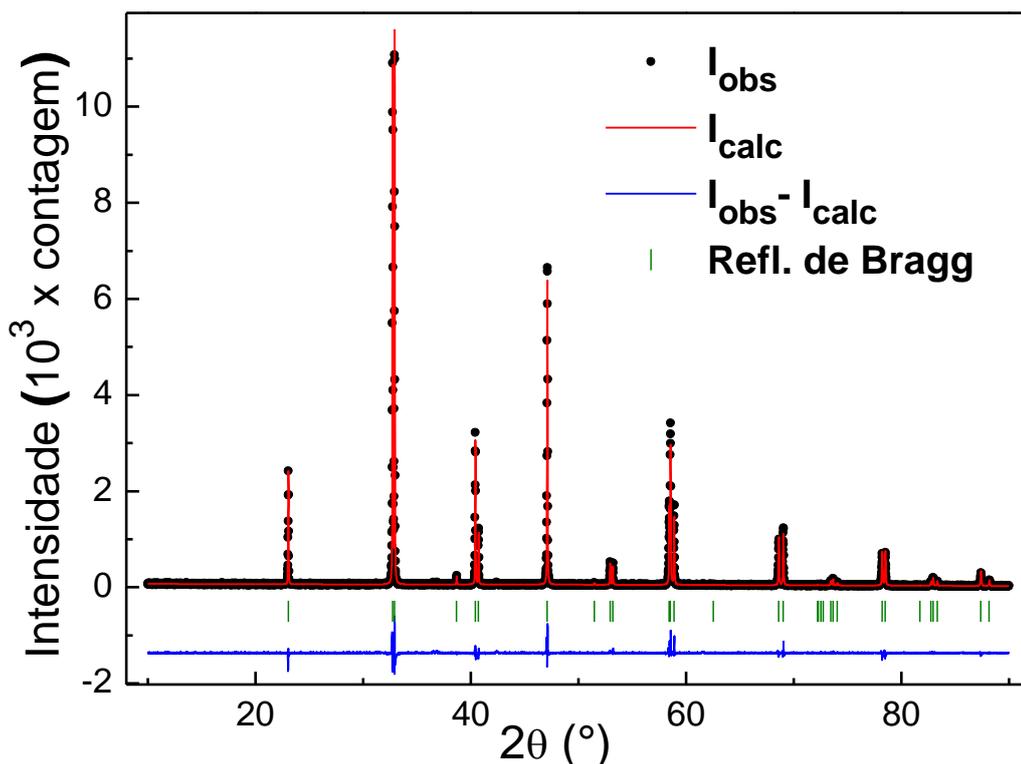


Figura 33 – Difratoograma do LSCMFO, obtido à temperatura ambiente. Os pontos em preto representam os resultados experimentais, a linha vermelha mostra o difratograma calculado através do método de Rietveld, enquanto a linha azul mostra a diferença entre as curvas experimental e calculada. As linhas verdes verticais representam as reflexões de Bragg para o grupo espacial  $R\bar{3}c$ .

Tabela 4-1 - Principais parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento Rietveld, tal que o número entre parênteses corresponde à incerteza no último algarismo significativo.

a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	E—O (Å)	$\chi^2$	$R_{wp}$
5,4682(1)	13,2879	344,09(1)	1,9407(1)	1,7	13,1

Comparando os parâmetros de rede do LSCMFO com aqueles reportados para o LSCMO [41] foi observado um sutil crescimento no volume da célula unitária do primeiro (344,09 Å<sup>3</sup>) em relação ao último (343,58 Å<sup>3</sup>). Isto era esperado, uma vez que trabalhos anteriores mostraram um estado tetravalente para os íons Mn no LSCMO [8, 41], cujo raio iônico é geralmente menor que o do Fe que está sendo incorporado ao sistema [12]. A respeito do estado de valência do Fe no LSCMFO, o Fe<sup>4+</sup> é raramente observado em óxidos porque estabiliza somente sob condições fortemente oxidantes [42], enquanto a substituição do Mn<sup>4+</sup> por Fe<sup>2+</sup> é também pouco provável já que o balanceamento de cargas forçaria que alguns íons de Co

assumissem um estado tetravalente, o que também é incomum em perovskitas preparadas à pressão ambiente [43]. Portanto, é mais provável que o íon de Fe esteja no estado trivalente e, deste modo, espera-se que a sua adição no sistema expanda a rede, como foi observado. Cabe mencionar aqui que uma investigação experimental por espectroscopia Mössbauer foi realizada no composto LSCMFO em colaboração com pesquisadores do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e, os resultados indicam que de fato os íons de Fe se apresentam em estado trivalente neste material [44]. Por outro lado, estudos têm indicado um estado de valência mista  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  no LSCMO e em compostos similares [8, 41, 45]. Assim, a introdução de  $\text{Fe}^{3+}$  no sítio do  $\text{Mn}^{4+}$  força os íons Co a assumirem estado trivalente – para se atingir o balanceamento de cargas – que impede um largo crescimento no volume da célula unitária.

O comprimento de ligação E — O (E = Co/Mn/Fe) é ligeiramente menor para o LSCMFO (1,9407 Å) do que para o LSCMO (1,9458 Å) [41], o que talvez esteja relacionado a uma deformação (ou rotação) mais pronunciada nos octaedros de oxigênio para o último composto. É importante que se diga que estes resultados devem ser interpretados com cautela, uma vez que dependem das posições atômicas dos íons do oxigênio cujo baixo fator de espalhamento atômico leva a uma intrínseca imprecisão nas suas posições quando verificadas através de medidas de DRX. De qualquer forma, as tendências de variação aqui descritas são esperadas para sistemas com estrutura perovskita [15], sendo, portanto, bastante plausíveis. Além disso, tais variações são corroboradas pelos resultados das medidas de magnetização, que serão discutidas a seguir.

## **4.2. Magnetometria**

### **4.2.1. Magnetização em função da temperatura**

Após a caracterização estrutural do composto LSCMFO, suas propriedades magnéticas foram investigadas por meio de medidas de magnetização, conforme discutido na seção 3.3. Para isto, foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura nos regimes *Zero Field Cooled* – *Field Cooled* (ZFC – FC). A Figura 34 a seguir mostra os resultados obtidos com  $H = 500$  Oe, a partir da qual observa-se uma transição de fase do tipo ferromagnética em  $T_C \approx 150$  K.

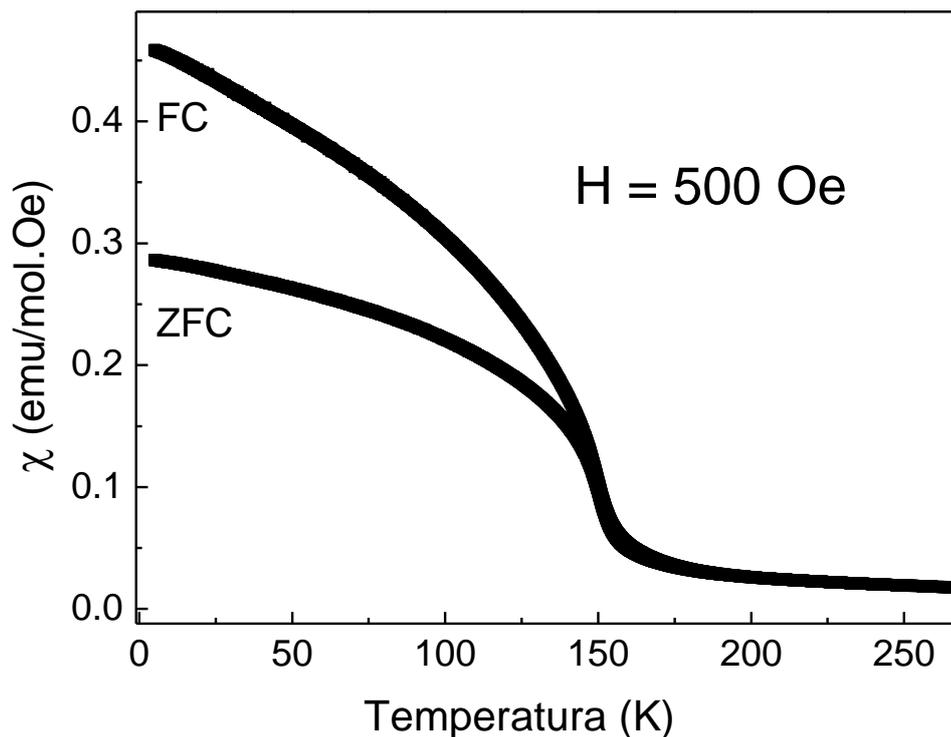


Figura 34 - Curvas de  $\chi$  vs T medidas nos regimes ZFC e FC com  $H = 500$  Oe.

Como discutido na seção 2.2.2, a região paramagnética da curva pode ser ajustada de acordo com a Lei de Curie-Weiss, equação (2-11). A Figura 35 mostra que a inversa da susceptibilidade magnética,  $\chi^{-1}$ , apresenta dependência linear com a temperatura para um amplo intervalo acima da transição magnética, confirmando a fase paramagnética nesta região (Veja seção 2.2.2). O ajuste linear de  $\chi^{-1}$  com a lei de CW resultou em uma temperatura de CW,  $\theta_{CW}$ , igual a 59 K, e um momento magnético efetivo  $\mu_{eff} = 5,2 \mu_B/f.u.$ . O valor positivo obtido para  $\theta_{CW}$  confirma a presença do acoplamento ferromagnético no sistema. Todavia, o fato de seu valor estar bem abaixo da  $T_C$  observada experimentalmente, junto com o valor pequeno de magnetização observado em baixas temperaturas, exclui a possibilidade de uma completa percolação de um acoplamento FM de longo alcance envolvendo os íons Fe, Mn e Co, caso contrário deveríamos observar uma alta magnetização em baixas temperaturas. De acordo com as regras de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) [46], a ligação  $Fe^{3+}-O-Mn^{4+}$  é do tipo FM, enquanto diversos acoplamentos AFM são possíveis neste complexo sistema, incluindo as interações majoritárias  $Fe^{3+}-O-LSCo^{3+}$  e  $Mn^{4+}-O-LSCo^{3+}$ , onde vale lembrar que a expressão  $LSCo^{3+}$  indica que foi assumida a configuração *Low Spin* para os íons de  $Co^{3+}$  (Veja seção 2.1.1) Em tais condições, podemos esperar que o acoplamento FM seja interrompido por uma grande proporção de fases AFM, o que explica a pequena magnetização observada para

LSCMFO. A Tabela 4-2 a seguir apresenta os parâmetros obtidos por meio dos resultados de magnetização em função da temperatura e que serão discutidos ao longo desta seção.

Tabela 4-2 – Parâmetros magnéticos obtidos a partir das medidas de magnetização em função da temperatura.

$T_C$ (K)	$\theta_{CW}$ (K)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B/f.u.$ )	$\lambda$	$T_G$ (K)
150	59	5,2	0,64	205

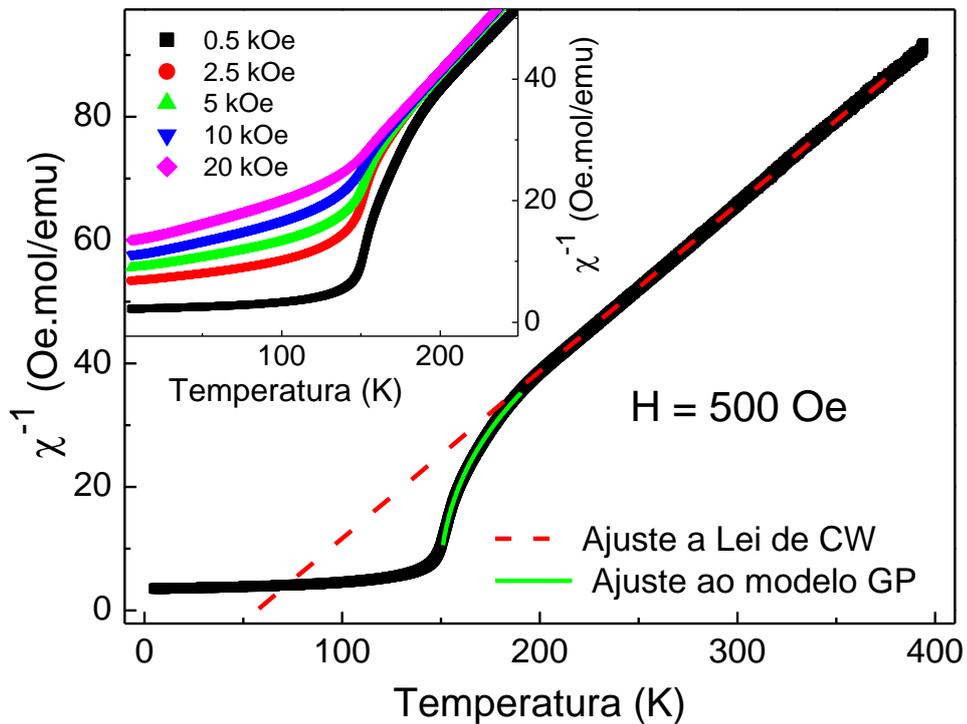


Figura 35 – Inversa da susceptibilidade magnética obtida a partir da curva ZFC medida com  $H = 500$  Oe. A linha vermelha tracejada mostra o *fitting* da curva com a Lei de CW [Eq.(2-11)], e a linha verde sólida mostra o *fitting* com o modelo GP [Eq.(2-36)]. O *inset* mostra a região  $T < 250$  K das inversas tomadas com diferentes campos aplicados.

O momento efetivo obtido experimentalmente pode ser comparado a valores teóricos calculados, a fim de obter informações a respeito da configuração eletrônica e de spin dos íons magnéticos presentes na amostra. Para computar o momento esperado para o composto LSCMFO, podemos utilizar a equação usual para sistemas com dois ou mais íons por fórmula unitária [47-49]

$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2 + \dots + \mu_n^2} \mid n \in Z_+^* \quad (4-1)$$

Como anteriormente mencionado, o Fe incorporado no sistema em estudo é trivalente [44]. Assim, a substituição parcial do  $\text{Fe}^{3+}$  no lugar de  $\text{Mn}^{4+}$  força os íons de Co a assumirem o estado trivalente, a fim de manter a neutralidade de carga do composto. Portanto, a equação (4-1) acima pode ser adequada para o sistema em estudo da seguinte maneira

$$\mu = \sqrt{\mu_{\text{HSCo}^{3+}}^2 + 0,5\mu_{\text{Fe}^{3+}}^2 + 0,5\mu_{\text{Mn}^{4+}}^2} \quad (4-2)$$

Considerando primeiramente a configuração *High Spin* para o  $\text{Co}^{3+}$  e, utilizando a aproximação de *Spin Only* (SO), que constitui uma boa aproximação para os metais de transição de interesse deste trabalho, isto é,  $\mu_{\text{Fe}^{3+}} = 5,9 \mu_B$ ,  $\mu_{\text{Mn}^{4+}} = 3,9 \mu_B$  e  $\mu_{\text{HSCo}^{3+}} = 4,9 \mu_B$ , o momento efetivo teoricamente calculado será  $\mu = 7,0 \mu_B/\text{f.u.}$ , muito acima do valor experimentalmente observado,  $\mu_{\text{eff}} = 5,2 \mu_B/\text{f.u.}$ . Outras menos prováveis configurações, como  $\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Co}^{3.5+}/\text{Co}^{2.5+}$  foram também calculadas, resultando novamente em grandes discrepâncias com o valor experimental.

Recentes trabalhos tem indicado configuração *Low Spin* para  $\text{Co}^{3+}$  nos sistemas  $\text{La}_{1,5}\text{A}_{0,5}\text{CoMnO}_6$  ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ),  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{MnO}_6$  ( $0,2 \leq x$ ) e  $\text{Pr}_2\text{CoFeO}_6$  [8, 11, 50]. Assim, assumindo a configuração LS para o  $\text{Co}^{3+}$  (para o qual espera-se momento magnético nulo), o momento magnético calculado torna-se  $\mu = 5,0 \mu_B/\text{f.u.}$ , ou seja, muito perto do valor experimental. A pequena diferença entre o resultado calculado e o experimental talvez esteja relacionada a alguma contribuição orbital para os momentos magnéticos ou com a presença de pequenas concentrações de  $\text{Co}^{2+}$ , HS  $\text{Co}^{3+}$  e/ou  $\text{Mn}^{3+}$ .

A Figura 34 mostra uma acentuada bifurcação das curvas de magnetização ZFC e FC. Isto é uma característica de sistemas magnéticos desordenados, em que a presença da competição de fases magnéticas geralmente leva a um comportamento magnético vítreo [51]. A fim de verificar detalhadamente as propriedades magnéticas do sistema de interesse, medidas de magnetização em função da temperatura foram realizadas com outros valores de H. Os resultados mostraram que para  $H \geq 2000 \text{ Oe}$  uma interessante anomalia aparece nas curvas ZFC na região de baixas temperaturas, como mostra a Figura 36. Observa-se também na figura que a intensidade do pico decresce com o crescimento de H, enquanto sua posição de máximo se desloca para temperaturas mais baixas. Tal comportamento é típico de sistemas magnéticos vítreos como Spin Glass ou Cluster Glass [2-6], o que seria plausível de ocorrer no composto LSCMFO, uma vez que o mesmo apresenta desordem estrutural e competição entre fases FM e AFM. O fato da anomalia não se manifestar para pequenos H sugere que um campo mínimo

é necessário para que uma das interações magnéticas prevaleça, indicando, portanto, que um estado do tipo *cluster glass* é mais provável [52-55]. Medidas de susceptibilidade magnética AC são necessárias para confirmar este estado no composto LSCMFO.

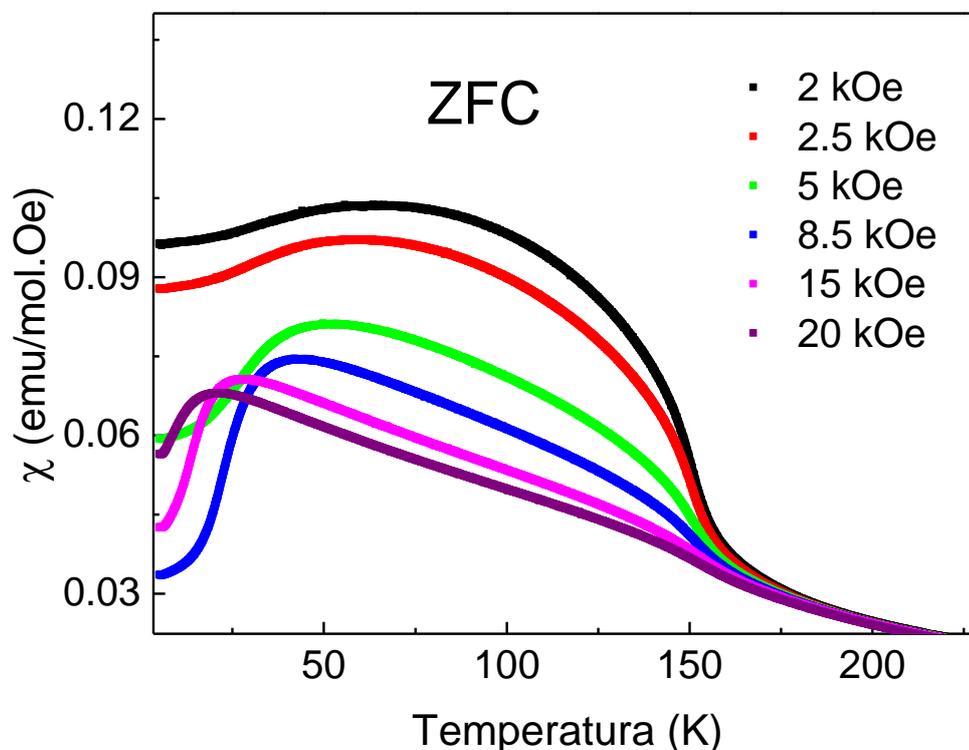


Figura 36 – Anomalia na região de baixas temperaturas observada nas curvas  $\chi$  vs T medidas com  $H \geq 2000$  Oe.

Como comentado anteriormente, a Lei de CW estabelece que  $\chi^{-1}$  varie linearmente com a temperatura. Este comportamento deve se estender por toda a região paramagnética, até as proximidades da temperatura de ordenamento magnético. No entanto, a Figura 35 mostra na curva  $\chi^{-1}$  vs T obtida com  $H = 500$  Oe um acentuado desvio da linearidade que se inicia em temperaturas muito acima da  $T_C$  do material. Conforme discutido na seção 2.4, este comportamento é típico de sistemas que apresentam GP, fenômeno este que está relacionado com a nucleação de *clusters* embutidos na fase paramagnética e dentro dos quais ocorre acoplamento entre os spins. Disto, resulta uma peculiar fase magnética onde o sistema não se comporta como um paramagneto nem apresenta ordenamento de longo alcance [24, 56]. O *inset* da Figura 35 mostra as curvas de  $\chi^{-1}$  vs T obtidas com vários valores de H. Como pode se observar, o desvio da Lei de CW se torna menos pronunciado à medida que H aumenta. Isto é também uma característica da GP, relacionada ao fato de que a contribuição da matriz paramagnética para a magnetização cresce linearmente com o crescimento de H [27, 57], e para

um campo suficientemente alto sua susceptibilidade domina a magnetização do sistema em detrimento dos *clusters*, que estão fracamente correlacionados.

Vimos na seção 2.4 que a GP geralmente pode ser descrita pela seguinte lei de potências

$$\chi^{-1} \propto (T - T_C^R)^{1-\lambda} \quad (4-3)$$

que nada mais é do que uma versão modificada da lei de Curie-Weiss, tal que o expoente  $\lambda$  é uma medida do desvio da linearidade em relação ao comportamento de CW, enquanto  $T_C^R$  é uma temperatura próxima a  $T_C$  do material e que define o intervalo de temperatura em que ocorre a fase de Griffiths,  $T_C^R < T < T_G$ , com  $T_G$  sendo a temperatura acima da qual o sistema se comporta como um simples paramagneto. O valor de  $\lambda$  é altamente sensível a  $T_C^R$ , que deve ser cuidadosamente computado para obter uma descrição confiável da GP. Em muitas situações, a temperatura de CW pode ser utilizada para definir  $T_C^R$  e assim ajustar o desvio da linearidade de  $\chi^{-1}$  com a equação (4-3) acima. Porém, como comentado anteriormente o  $\theta_{CW}$  obtido da região paramagnética para o composto LSCMFO encontra-se bem distante da temperatura de ordenamento FM do material, de modo que escolhemos  $T_C^R = T_C$  para este sistema, resultando em  $\lambda = 0,64$ . Este valor está em acordo com resultados reportados para compostos similares [11, 45, 50, 58]. Assim como em outras PD que apresentam GP, distorções da rede cristalina e a desordem catiônica nos sítios dos íons de metal de transição, certamente desempenham um papel na nucleação de clusters FM que caracteriza a fase de Griffiths. Todavia, no caso do composto LSCMFO a abundante presença do íon  $\text{Co}^{3+}$  em configuração LS, que o torna não magnético, é provavelmente o principal fator que induz o aparecimento desta fase no material, uma vez que o mesmo dá origem à diluição dos íons magnéticos, dificultando assim o ordenamento de longo alcance e induzindo a formação dos *clusters*.

#### 4.2.2. Magnetização em função do campo magnético

Como discutido na seção 2.5.1, sistemas multimagnéticos, isto é, que apresentam distintas fases magnéticas, geralmente exibem o efeito *Exchange Bias* [30]. Além disso, resultados recentes indicaram que a inhomogeneidade magnética típica de sistemas magnéticos vítreos como o *spin glass* é fundamental para o surgimento do efeito *Exchange Bias* Espontâneo [34, 35]. A fim de verificar a ocorrência de tais fenômenos no composto LSCMFO, medidas de magnetização em função do campo,  $M(H)$ , foram realizadas em várias temperaturas, após

resfriar o material tanto no modo ZFC quanto no FC. A Figura 37(a) mostra a curva  $M(H)$  medida à temperatura de 3 K após resfriamento no regime ZFC. É possível visualizar na figura que o ciclo de histerese é fechado, simétrico em relação ao eixo  $M$  e deslocado à esquerda ao longo do eixo  $H$ . É evidente também que a curva inicial de magnetização, comumente chamada de curva de magnetização virgem, situa-se inicialmente fora do ciclo fechado até um determinado  $H$  crítico de  $\sim 45$  kOe. Esta é uma característica comum em diversos materiais que apresentam o efeito SEB, estando relacionada com transições magnéticas induzidas por campo [3-6]. Apesar da presença de uma importante contribuição ferromagnética para a magnetização do composto LSCMFO, a ausência de saturação nas curvas  $M(H)$ , mesmo para campos de 70 kOe, pode ser facilmente explicada pela presença de fases antiferromagnéticas, como discutido anteriormente. Quanto ao formato das curvas de histerese magnética, ao comparar na Figura 37 as curvas observadas à 3 K e à 50 K, podemos perceber que à medida que a temperatura diminui a histerese tende a perder o formato quadrangular. Este resultado é mais um indicativo de que em baixas temperaturas o sistema entra em estado magnético do tipo vítreo. Curvas de histerese magnética de sistemas do tipo *spin glass* ou *cluster glass* não costumam apresentar formato quadrangular [51].

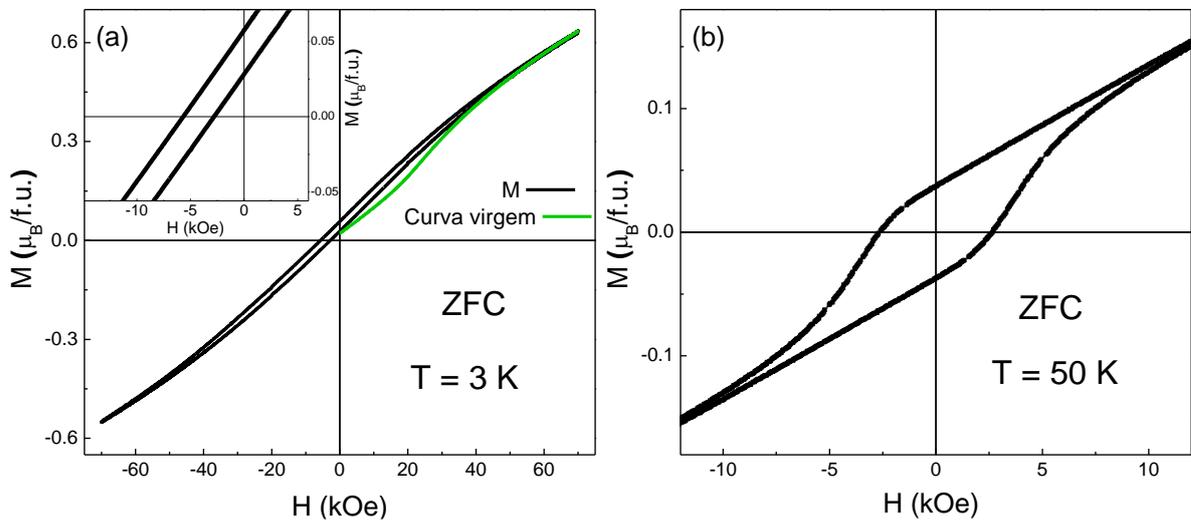


Figura 37 – (a) Curva  $M(H)$  realizada à 3 K com  $H_{\text{máx}} = 70$  kOe, após resfriar a amostra no modo ZFC. O *inset* mostra uma versão ampliada da curva nas regiões próximas a  $H = 0$ , evidenciando a manifestação do efeito SEB caracterizado pelo deslocamento da curva. (b) Trecho da medida ZFC  $M(H)$  realizada à 50 K com  $H_{\text{máx}} = 70$  kOe, evidenciando o formato quadrangular da curva.

Na seção 2.5.1 definimos o campo EB,  $H_{\text{EB}}$ , como

$$H_{EB} = \frac{|H_{C2} + H_{C1}|}{2} \quad (4-4)$$

Tal que  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$  representam, respectivamente, os campos coercivos à esquerda e à direita na curva  $M(H)$ . Este campo  $H_{EB}$  é uma medida do deslocamento da curva de histerese em relação ao eixo  $H$ , ou seja, é uma medida da assimetria da curva. Como nos materiais que exibem o efeito EB, as curvas  $M(H)$  são necessariamente assimétricas, os campos coercivos à direita e à esquerda serão diferentes e, portanto, devemos definir um valor médio para o campo coercivo  $H_C$

$$H_C = \frac{|H_{C2} - H_{C1}|}{2} \quad (4-5)$$

Tal que esta equação nos dá uma medida da largura do ciclo de histerese nas regiões próximas a  $H = 0$  (Veja Figura 25). O maior efeito SEB observado para o composto LSCMFO foi obtido com a menor temperatura medida, 3 K, resultando em  $H_{SEB} = 4261$  Oe (aqui estamos utilizando o subscrito SEB para diferenciar o efeito EB espontâneo do convencional, para o qual será utilizado o subscrito CEB), sendo este valor comparável aos maiores efeitos SEB já reportados [3, 59]. A fim de investigar a evolução do efeito SEB, foram realizadas medidas  $M(H)$  no modo ZFC em diversas temperaturas para o composto LSCMFO. Os resultados disponíveis na Figura 38 mostram que  $H_{SEB}$  diminui à medida que a temperatura aumenta, se tornando negligenciável para  $T > 10$  K. Isto sugere que, assim como nos demais materiais SEB até hoje encontrados, a fase magnética vítrea observada em baixas temperaturas é fundamental para o surgimento do fenômeno de deslocamento da curva  $M(H)$  no modo ZFC. Nota-se também que a diminuição do efeito EB com o aumento da temperatura é acompanhada por um crescimento local de  $H_C$ . Isto é uma assinatura do efeito EB [30], em que o ganho de energia térmica com o aumento da temperatura permite que alguns spins AFM sejam arrastados pela rotação dos clusters FM durante o ciclo de histerese, portanto aumentando o  $H_C$ .

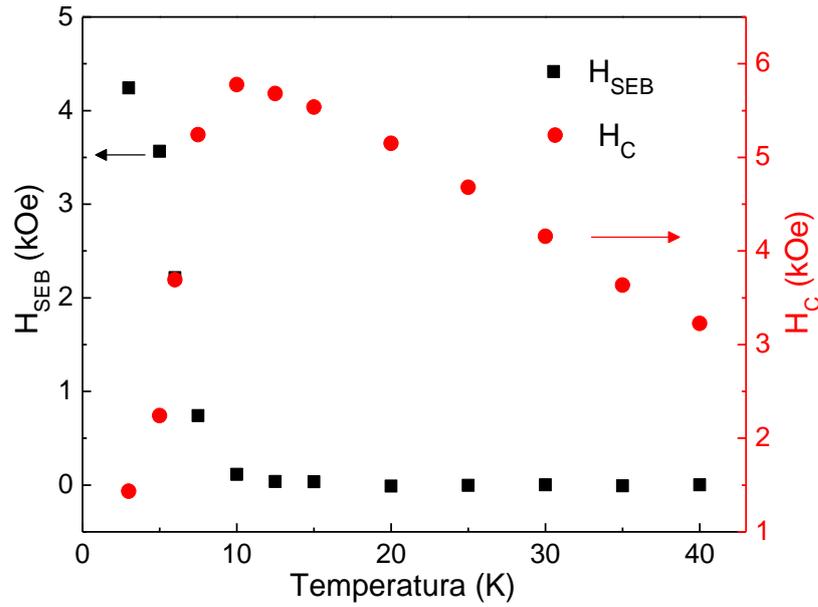


Figura 38 – A evolução de  $H_{SEB}$  e  $H_C$  em função da temperatura  $T$ .

Medidas  $M(H)$  também foram realizadas após resfriar o composto na presença de um campo magnético externo  $H_{FC} = 30$  kOe. A Figura 39 mostra a curva obtida à 3 K e o *inset* mostra os trechos da curva próximos a  $H = 0$ , evidenciando o efeito EB convencional (CEB). O campo EB obtido para esta curva foi  $H_{CEB} = 6095$  Oe, representando um aumento de mais de 40 % em relação ao efeito SEB observado nesta mesma temperatura. Tal aumento era esperado, uma vez que o campo  $H_{FC}$  aplicado favorece a orientação dos spins na direção do campo desde altas temperaturas, induzindo assim o crescimento dos *clusters* FM e, conseqüentemente, a área de interface entre as fases FM e AFM, que exerce importante papel no efeito EB [2, 3, 6].

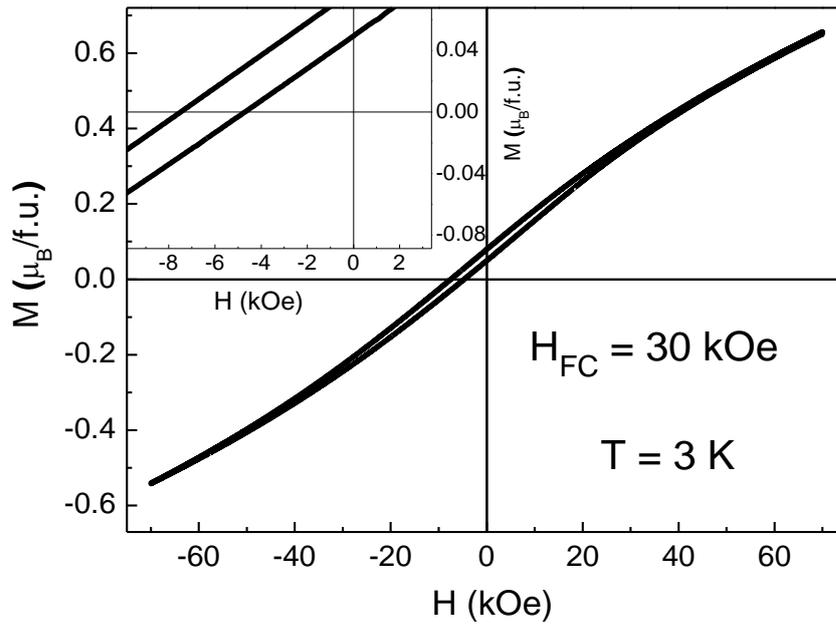


Figura 39 – Curva  $M(H)$  realizada à 3 K com  $H_{\text{máx}} = 70$  kOe, após resfriar a amostra no modo FC com campo  $H_{\text{FC}} = 30$  kOe. O *inset* mostra uma versão ampliada da curva nas regiões próximas a  $H = 0$ , evidenciando a manifestação do efeito CEB caracterizado pelo deslocamento da curva.

A Figura 40 mostra a evolução com a temperatura do campo coercivo e do campo EB obtido após resfriar a amostra na presença de um campo externo de 30 kOe. Qualitativamente, observamos para o efeito CEB o mesmo comportamento mostrado na Figura 38 para o efeito SEB, o que indica que os mesmos mecanismos microscópicos são responsáveis por ambos os fenômenos, que se diferenciam apenas quanto à magnitude do deslocamento das curvas  $M(H)$ .

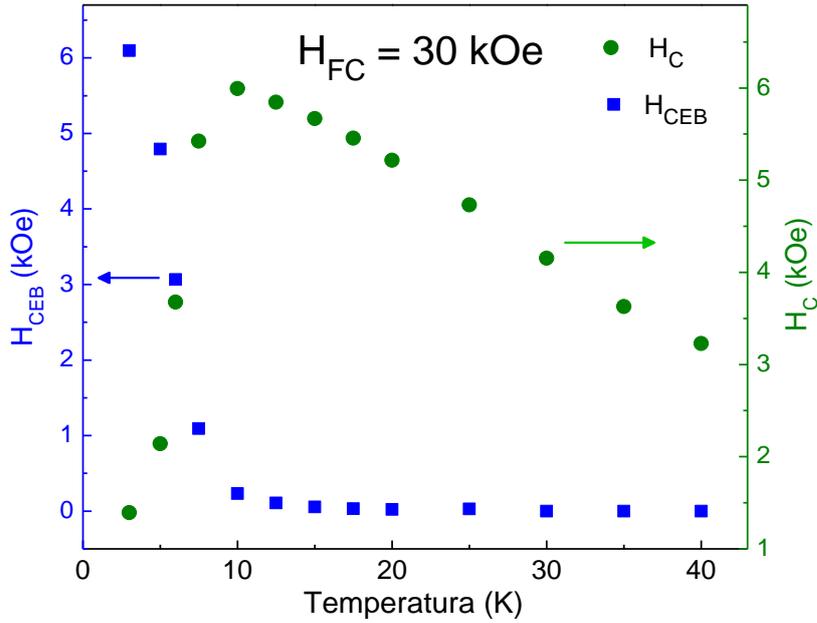


Figura 40 - A evolução de  $H_{CEB}$  e  $H_C$  como uma função da temperatura  $T$ .

Vimos na seção 2.5.1 que o efeito EB observado em determinada temperatura geralmente depende do número  $n$  de ciclos  $M(H)$  consecutivos, uma propriedade frequentemente chamada de efeito de treinamento [30]. Este efeito é comumente relacionado a um comportamento metaestável de alguns spins descompensados nas interfaces das fases AFM e FM, tal que sucessivos ciclos de histerese magnética leva à relaxação destes spins. Para aplicações práticas em spintrônica é necessário que efeito EB seja relativamente estável diante desses sucessivos ciclos. Assim sendo, investigamos as mudanças no efeito SEB para sete ciclos de histerese consecutivos medidos à 5 K no regime ZFC. A Figura 41(a) mostra as curvas  $M(H)$  obtidas e a Figura 41(b) evidencia as variações nos campos coercivos  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$ . Como pode ser visualizado, existe um decréscimo monotônico do campo coercivo à esquerda,  $H_{C1}$ , com o crescimento do número de ciclos  $n$ , indicando que alguns spins se rearranjam na interface magnética, o que atua no sentido de diminuir o  $H_{SEB}$ . Além disso, é possível ver que o decréscimo é mais pronunciado do primeiro para o segundo ciclo, isto é, resultando em uma maior redução do efeito EB de  $n = 1$  para  $n = 2$ . Por outro lado, vemos na Figura 41(b) que o campo coercivo à direita,  $H_{C2}$ , desloca-se sistematicamente para a esquerda com o crescimento de  $n$ . Este fato atua em favor do crescimento do efeito EB, porém, uma vez que as mudanças são mais pronunciadas em  $H_{C1}$  do que em  $H_{C2}$ , o  $H_{SEB}$  reduz lentamente com o crescimento do número de ciclos consecutivos de  $M(H)$ , como se observa no *inset* da Figura 41(a). O decréscimo de  $n = 1$  para  $n = 2$  é de  $\sim 3\%$ , enquanto de  $n = 1$  para  $n = 7$  a diminuição é de  $\sim 4\%$ . Estas pequenas variações indicam que a configuração dos spins nas interfaces magnéticas é

razoavelmente estável com relação às sucessivas inversões do campo magnético que ocorrem durante os ciclos de histerese.

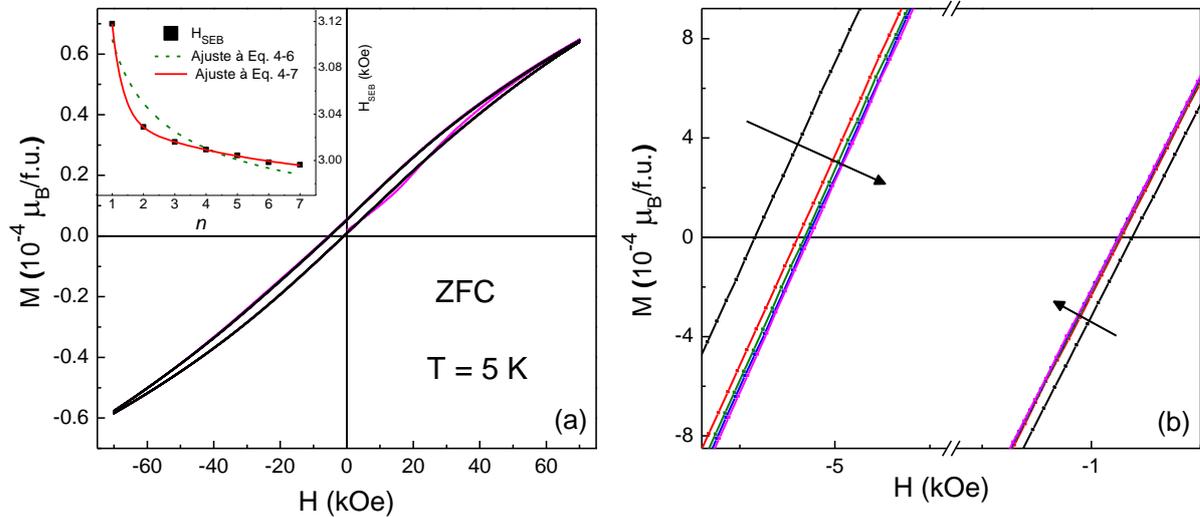


Figura 41 – (a) Sete curvas  $M(H)$  consecutivas, medidas à 5 K após resfriar o composto LSCMFO no regime ZFC. O *inset* evidencia a evolução do  $H_{SEB}$  em função do número de ciclos  $n$ . (b) Versão expandida das curvas nas regiões próximas a  $H = 0$ , evidenciando variações nos campos coercivos  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$ .

Para muitos materiais EB convencionais, a evolução de  $H_{SEB}$  com o número  $n$  de ciclos de histerese pode ser descrita pela seguinte equação empírica

$$H_{EB}(n) = H_{EB}^{\infty} + \frac{A}{\sqrt{n}} \quad (4-6)$$

Tal que para as medidas ZFC  $M(H)$  aqui investigadas,  $H_{EB}(n)$  representa o valor de  $H_{SEB}$  para o  $n$ -ésimo ciclo,  $H_{EB}^{\infty}$  representa o valor de  $H_{SEB}$  após infinitos ciclos e  $A$  é uma constante positiva. A linha verde tracejada no *inset* da Figura 41(a) representa o melhor ajuste dos dados experimentais com a equação (4-6) acima, em que se observa claramente que este modelo não consegue descrever bem os resultados.

Recentemente, um modelo foi proposto para explicar a evolução do  $H_{SEB}$  com  $n$  em sistemas que apresentam fases FM e SG [2, 60]. Tal modelo considera que a fase SG apresenta spins não compensados nas interfaces e spins “congelados”, ou seja, spins cujas orientações estão fixas em direções aleatórias. Neste cenário, a evolução de  $H_{SEB}$  em função de  $n$  é dada por

$$H_{SEB}(n) = H_{SEB}^{\infty} + A_f \cdot e^{-n/P_f} + A_r \cdot e^{-n/P_r} \quad (4-7)$$

tal que, mais uma vez  $H_{SEB}^{\infty}$  é o valor para  $n \rightarrow \infty$ ,  $A_f$  e  $P_f$  são parâmetros relacionados às mudanças nos spins congelados,  $A_r$  e  $P_r$  são parâmetros relacionados aos spins que rotacionam com o campo. O ajuste com a equação (4-7), representado pela linha vermelha no *inset* da Figura 41(a), resultou em  $H_{SEB}^{\infty} \simeq 2981$  Oe,  $A_f \simeq 1422$  Oe,  $P_f \simeq 0,35$ ,  $A_r \simeq 66$  Oe e  $P_r = 4,82$ . O ajuste preciso do efeito de treinamento com a equação (4-7) fornece mais uma evidência da presença da fase SG no LSCMFO. Embora a presença de uma fase magnética vítrea ainda deva ser confirmada através de medidas de susceptibilidade magnética com campo alternado, os resultados aqui descritos sugerem que, assim como observado em outras perovskitas duplas, o comportamento magnético vítreo parece desempenhar um papel fundamental no SEB do LSCMFO.

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho sintetizamos com êxito, através da reação de estado sólido, o composto  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_6$ . Caracterizamos a sua estrutura cristalina e investigamos as propriedades magnéticas do sistema, destacando-se aqui o efeito *Exchange Bias* Espontâneo, foco de particular interesse neste trabalho.

O composto sintetizado cristalizou-se como fase única com simetria romboédrica, no grupo espacial  $R\bar{3}c$ . A substituição de 50% dos íons de Mn por Fe no composto  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMnO}_6$  (LSCMO) gerou a amostra  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_6$  com volume da célula unitária ( $344,09 \text{ \AA}^3$ ) ligeiramente maior e comprimento de ligação E — O ( $1,9407 \text{ \AA}$ , E = Co/Mn/Fe) ligeiramente menor que o do LSCMO.

As medidas de magnetização em função da temperatura,  $M(T)$ , realizadas nos regimes ZFC-FC, mostraram que o composto LSCMFO apresenta uma transição de fase do tipo ferromagnética em  $T_C \approx 150 \text{ K}$ , provavelmente associada ao acoplamento  $\text{Fe}^{3+}\text{—O—Mn}^{4+}$ . Além disso, a inversa da susceptibilidade magnética,  $\chi^{-1}$ , apresentou dependência linear com a temperatura para um amplo intervalo de temperatura acima da transição magnética, o que confirmou uma fase paramagnética nesta região.

O ajuste linear de  $\chi^{-1}$  na região paramagnética com a lei de CW resultou em  $\theta_{CW} = 59 \text{ K}$ . O valor positivo obtido para  $\theta_{CW}$  confirmou mais uma vez a presença do acoplamento ferromagnético no sistema. Todavia, o fato de seu valor estar bem abaixo da  $T_C$  observada experimentalmente, junto com o valor pequeno de magnetização observado em baixas temperaturas, excluiu a possibilidade de uma completa percolação de um acoplamento FM de longo alcance envolvendo os íons Fe, Mn e Co. A partir do ajuste linear de  $\chi^{-1}$  calculou-se o momento magnético efetivo  $\mu_{eff} = 5,2 \mu_B/\text{f.u.}$ , indicando que os íons  $\text{Co}^{3+}$  presentes no sistema encontram-se na configuração *Low Spin*.

Além do acoplamento  $\text{Fe}^{3+}\text{—O—Mn}^{4+}$  ferromagnético acima citado, outras possibilidades de ligação, como  $\text{Fe}^{3+}\text{—O—Co}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}\text{—O—Co}^{3+}$ , são previstas serem do tipo antiferromagnéticas. Desta forma, a competição de fases leva a interessantes propriedades como um possível comportamento magnético vítreo em baixas temperaturas, evidenciado por medidas  $M(T)$  obtidas com  $H \geq 2000 \text{ Oe}$ . A inomogeneidade magnética também leva o sistema a apresentar fase de Griffiths em temperaturas mais altas.

As medidas de magnetização em função do campo,  $M(H)$ , mostraram que abaixo de  $10 \text{ K}$  o composto apresenta um pronunciado efeito SEB, comparável aos maiores valores

reportados. Curvas  $M(H)$  tomadas após resfriar o material na presença de um campo  $H_{FC} = 30$  kOe resultaram em um aumento de ~40% no efeito EB. A investigação do efeito de treinamento, isto é, sucessivas medidas ZFC  $M(H)$  tomadas à 5 K mostraram que o efeito SEB é bastante estável quando sujeito a ciclagens de campo, com o campo  $H_{SEB}$  diminuindo apenas ~4% do primeiro para o sétimo ciclo.

Como perspectivas, pretendemos em futuro próximo confirmar a presença de fase magnética vítrea em baixas temperaturas através de medidas de susceptibilidade magnética AC. Pretendemos também investigar o efeito de diferentes proporções entre Fe e Mn, isto é, investigar a série  $La_{1,5}Sr_{0,5}CoMn_{1-x}Fe_xO_6$ . Por fim, esperamos investigar ainda a evolução das propriedades estruturais e magnéticas dos sistemas quando ocorrem também substituições químicas no sítio A, levando a compostos como  $La_{1,5}Ba_{0,5}CoMn_{1-x}Fe_xO_6$  e  $La_{1,5}Ca_{0,5}CoMn_{1-x}Fe_xO_6$ .

## 6. APÊNDICE

### 6.1. Produtos diretamente relacionados à Dissertação

1. SILVA, Arthur Garcia et al. Griffiths phase and spontaneous exchange bias in  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_6$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 33, n. 6, p. 065804, 2020.
2. SILVA, A. G.; RODRIGUEZ, K. L. S.; MEDRANO, C. P. C.; LOURENÇO, G. S. G.; BOLDRIN, M.; Baggio-Saitovitch, E.; Bufaiçal, L.. Propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la perovskita  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_6$ . In: 105ª Reunión de la Asociación Física Argentina - RAFA. Apresentação de Trabalho. 2020.

### 6.2. Produtos indiretamente relacionados à Dissertação

1. Boldrin, M., Silva, A. G., Coutrim, L. T., Jesus, J. R., Macchiutti, C., Bittar, E. M., & Bufaiçal, L. (2020). 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*, 117(21), 212402.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MEIKLEJOHN, W. H.; BEAN, C. P., “New Magnetic Anisotropy,” *Physical Review*, vol. 102, nº 5, p. 1413, 1956.
- [2] COUTRIM, L. T. et al., “Compensation temperatures and exchange bias in  $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoIrO}_6$ ,” *Physical Review B*, vol. 93, nº 17, p. 174406, 2016.
- [3] KRISHNA MURTHY J.; VENIMADHAV A., “Giant zero field cooled spontaneous exchange bias effect in phase separated  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ ,” *Applied Physics Letters*, vol. 103, nº 25, p. 252410, 2013.
- [4] WANG, B. M. et al., “Large exchange bias after zero-field cooling from an unmagnetized state,” *Physical review letters*, vol. 106, nº 7, p. 077203, 2011.
- [5] NAYAK, A. K. et al., “Large zero-field cooled exchange-bias in bulk  $\text{Mn}_2\text{PtGa}$ ,” *Physical review letters*, vol. 110, nº 12, p. 127204, 2013.
- [6] BUFAICAL, L. et al., “Training-induced inversion of spontaneous exchange bias field on  $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ ,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 433, pp. 271-277, 2017.
- [7] MAITY, Tuhin et al., “Superspin glass mediated giant spontaneous exchange bias in a nanocomposite of  $\text{BiFeO}_3$ –  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,” *Physical review letters*, vol. 110, nº 10, pp. 107201-1-5, 2013.
- [8] COUTRIM, L. T. et al., “Zero-field-cooled exchange bias effect in phase-segregated  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoMnO}_6$ –  $\delta$  (A= Ba, Ca, Sr; x= 0, 0.5).,” *Physical Review B*, vol. 100, nº 5, pp. 054428-1-13, 2019.
- [9] HUANG, S. et al., “Zero-field cooled exchange bias effect in  $\text{La}_x\text{Sm}_{1-x}\text{CrO}_3$  (x= 0–0.9) ceramics,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 394, pp. 77-81, 2015.
- [10] RAVEAU, Bernard; SEIKH, Motin., *Cobalt oxides: from crystal chemistry to physics.*, John Wiley & Sons, 2012.

- [11] ZHANG, H. G. et al., “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.,” *ZHANG, H. G. et al. The reversal of the spontaneous exchange Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, n° 36, pp. 25186-25196, 2017.
- [12] SHANNON, Robert D., “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.,” *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, vol. 32, n° 5, pp. 751-767, 1976.
- [13] COUTRIM, L. T. et al., “The Influence of temperature and applied magnetic field on the exchange bias effect of  $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoIrO}_6$ ,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 428, pp. 70-72, 2017.
- [14] DEPIANTI, J. B., *Estudo de Propriedades Estruturais e Magnéticas em Compostos de  $\text{Ca}_{(2-x)}\text{A}(x)\text{MnReO}_6$  com  $\text{A} = \text{Y, Ce}$* , Vitória: Tese (Doutorado em Física), 2013.
- [15] VASALA, Sami; KARPPINEN, Maarit., “ $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$  perovskites: a review,” *Progress in solid state chemistry*, vol. 43, n° 1-2, pp. 1-36, 2015.
- [16] SOUSA, Lázaro Luis de Lima., *Estudo da dupla Perovskita  $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$  preparada por reação de estado sólido*, Natal: Tese (Doutorado em Física), 2018.
- [17] COUTRIM, Leandro Tolentino et al., *Investigação do Efeito Exchange Bias Espontâneo nos Óxidos  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoMnO}_6$ , com  $\text{A} = \text{Ba, Ca, Sr}$* , Goiânia: Tese (Doutorado em Física), 2019.
- [18] VILLEGAS, Alexander Eduardo Caytuero., *Ordenamento Magnético e de carga nos compostos  $\text{NdNiO}_3$  e  $\text{EuNiO}_3$* , Rio de Janeiro: Tese (Mestrado em Física), 2006.
- [19] ASHCROFT, Neil W.; MERMIN, N. David, *Física do estado sólido*, São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- [20] COOPER, Leon N., “Bound electron pairs in a degenerate Fermi gas.,” *Physical Review*, vol. 104, n° 4, p. 1189, 1956.
- [21] OSTERMANN, Fernanda; FERREIRA, Leticie Mendonca; CAVALCANTI, Claudio Jose de Holanda., “Tópicos de física contemporânea no ensino médio: um texto para

- professores sobre supercondutividade.,” *Revista brasileira de ensino de física.*, vol. 20, nº 3, pp. 270-2884, 1998.
- [22] GUIMARÃES, A. P.; OLIVEIRA, I. S., *Magnetismo e ressonância magnética em sólidos*, São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2009.
- [23] CALLISTER, William., *Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, Grupo Gen-LTC, 2000.
- [24] GRIFFITHS, R. B., “Nonanalytic behavior above the critical point in a random Ising ferromagnet.,” *Physical Review Letters*, vol. 23, nº 1, pp. 17-19, 1969.
- [25] BRAY, A. J.; MOORE, M. A., “On the eigenvalue spectrum of the susceptibility matrix for random spin systems.,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 15, nº 23, pp. 765-771, 1982.
- [26] KUMAR, Jitender et al., “Identification of a Griffiths singularity in a geometrically frustrated antiferromagnet.,” *Physical Review B*, vol. 95, nº 5, pp. 054401-1-5, 2017.
- [27] SALAMON, Myron B.; LIN, Peter; CHUN, Seung Hyun., “Colossal magnetoresistance is a Griffiths singularity.,” *Physical review letters*, vol. 88, nº 19, pp. 197203-1-4, 2002.
- [28] MEIKLEJOHN, W. H., “Exchange anisotropy - a review,” *Journal of Applied Physics*, vol. 33, nº 3, pp. 1328-1335, 1962.
- [29] ZABEL, H.; BADER, S. D., *Magnetic Heterostructures Advances and Perspectives in Spinstructures and Spintransport*, Springer-Verlag, 2008.
- [30] NOGUÉS, J.; SCHULLER, I. K., “Exchange Bias,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 3, nº 5, pp. 203-232, 1999.
- [31] TSUCHIYA, Yasuaki et al., “Exchange anisotropy of CrNx/FeNy/CrNx trilayer thin films prepared by reactive sputtering,” *Materials transactions, JIM*, vol. 38, nº 2, pp. 91-98, 1997.
- [32] TSUNODA, M. et al., “Microstructure of antiferromagnetic layer affecting on magnetic exchange coupling in trilayered Ni-Fe/25 at% Ni-Mn/Ni-Fe films.,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 171, nº 1-2, pp. 29-44, 1997.

- [33] Gangopadhyay, S.; Hadjipanayis, G.C., “Magnetic properties of ultrafine iron particles,” *Physical Review B*, vol. 45, n° 17, pp. 9778-9789, 1992.
- [34] COUTRIM, L. T. et al., “Influence of spin glass-like magnetic relaxation on the zero-field-cooled exchange bias effect,” *Physical Review B*, vol. 98, n° 6, pp. 064426-1-8, 2018.
- [35] BUFAIÇAL, L. et al., “A phenomenological model for the spontaneous exchange bias effect,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 98, pp. 064426-1-8, 2020.
- [36] SAITOVITCH, Henrique., “Cem anos da descoberta dos raios-X: caracterização estrutural de sólidos,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 17, n° 3, pp. 203-208, 1995.
- [37] RIETVELD, H. M., “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures,” *Journal of applied Crystallography*, vol. 2, n° 2, pp. 65-71, 1969.
- [38] KAMENEV, K. V.; SANCHEZ-BENITEZ, J.; TANCHARAKORN, S., “Miniature diamond anvil cell for  $^3\text{He}$  insert into quantum design physical property measurement system,” *High Pressure Research*, vol. 27, n° 1, pp. 189-192, 2007.
- [39] LARSON, A.; DREELE, R. V., *General structure analysis system gsas.*, Los Alamos National Laboratory Report, 2001.
- [40] TOBY, Brian H., “ExpGui, a graphical user interface for GSAS.,” *Journal of applied crystallography*, vol. 34, n° 2, pp. 210-213, 2001.
- [41] MURTHY, J. Krishna et al., “Antisite disorder driven spontaneous exchange bias effect in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoMnO}_6$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 28, n° 8, p. 086003, 2016.
- [42] OKUBE, Maki et al., “Oxidation state and effective pair potential of  $\text{Fe}^{4+}$  ions in perovskite-type  $\text{SrFeO}_3$  annealed under high oxygen pressure.,” *Journal of Physics: Conference Series.*, p. 092004, 2008.
- [43] RAVEAU, Bernard; SEIKH, Motin., *Cobalt oxides: from crystal chemistry to physics.*, John Wiley & Sons, 2012.

- [44] SILVA, Arthur Garcia et al., “Griffiths phase and spontaneous exchange bias in  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_6$ ,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 33, n° 6, p. 065804, 2020.
- [45] PAL, Arkadeb et al., “Probing the Griffiths like phase, unconventional dual glassy states, giant exchange bias effects and its correlation with its electronic structure in  $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoMnO}_6$ ,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 32, n° 21, p. 215801, 2020.
- [46] GOODENOUGH, John B., *Magnetism and the chemical bond*, Interscience publishers, 1963.
- [47] TAGUCHI, Hideki., “Spin State of Cobalt Ion in  $\text{Nd}(\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$ ,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 122, n° 2, pp. 297-302, 1996.
- [48] CORREDOR, L. T. et al., “Magnetic, structural and morphological characterization of  $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$  double perovskite,” *Journal of Modern Physics*, vol. 2, pp. 154-157, 2011.
- [49] NIEBIESKIKWIAT, D. et al., “High-temperature properties of the  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  double perovskite: Electrical resistivity, magnetic susceptibility, and ESR,” *Physical Review B*, vol. 62, n° 5, p. 3340, 2000.
- [50] PAL, Arkadeb et al., “B-site disorder driven multiple-magnetic phases: Griffiths phase, re-entrant cluster glass, and exchange bias in  $\text{Pr}_2\text{CoFeO}_6$ ,” *Applied Physics Letters*, vol. 114, n° 25, pp. 252403-1-5, 2019.
- [51] MYDOSH, J. A., *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Washington DC,: Taylor and Francis London., 1993.
- [52] MUKADAM, M. D. et al., “Dynamics of spin clusters in amorphous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,” *Physical Review B*, vol. 72, n° 17, p. 174408, 2005.
- [53] MUKHERJEE, S. et al., “Static and dynamic response of cluster glass in  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ,” *Physical Review B*, vol. 54, n° 13, p. 9267, 1996.
- [54] FREITAS, R. S. et al., “Magnetic relaxation phenomena and cluster glass properties of  $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  manganites,” *Physical Review B*, vol. 64, n° 14, p. 144404, 2001.

- [55] KLEEMANN, W. et al., “Coexistence of antiferromagnetic and spin cluster glass order in the magnetoelectric relaxor multiferroic  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ,” *Physical review letters*, vol. 105, n° 25, p. 257202.
- [56] DE ALMEIDA, Jairo RL; THOULESS, David J., “Stability of the Sherrington-Kirkpatrick solution of a spin glass model,” *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 11, n° 5, p. 983, 1978.
- [57] PALAKKAL, Jasnamol Pezhumkattil et al., *Observation of high-temperature magnetic transition and existence of ferromagnetic short-range correlations above transition in double perovskite  $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$* , 128 ed., vol. 5, RSC advances, 2015, pp. 105531-105536.
- [58] CHAKRABORTY, Tirthankar et al., “Disordered ferromagnetism in  $\text{Ho}_2\text{NiMnO}_6$  double perovskite,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, n° 2, p. 025804, 2016.
- [59] GIRI, S. K. et al., “Giant spontaneous exchange bias effect in  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoMnO}_6$  perovskite,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 49, n° 16, p. 165002, 2016.
- [60] MISHRA, S. K. et al., “Training-induced positive exchange bias in  $\text{NiFe}/\text{IrMn}$  bilayers,” *Physical review letters*, vol. 102, n° 17, p. 177208, 2009.
- [61] KITTEL, Charles., *Introdução À Física Do Estado Sólido*, Grupo Gen-LTC, 2000.
- [62] COEY, J. M. D., *Magnetism and magnetic materials*, Cambridge University Press, 2010.
- [63] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D., *Introduction to magnetic materials*, John Wiley & Sons, 2011.
- [64] SERRATE, D.; DE TERESA, J. M.; IBARRA, M. R., “Double perovskites with ferromagnetism above room temperature,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, n° 2, p. 023201, 2006.
- [65] BLUNDELL, S., *Magnetism in Condensed Matter*, New York: Oxford Series Publications, 2001.

- [66] KIWI, Miguel., “Exchange bias theory,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 234, n° 3, pp. 584-595, 2001.
- [67] DE OLIVEIRA, Mário José., *Equilibrium Thermodynamics*, São Paulo: Springer, 2017.
- [68] NIEBIESKIKWIAT, D. et al., “High-temperature properties of the Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> double perovskite: Electrical resistivity, magnetic susceptibility, and ESR.,” *Physical Review B*, vol. 62, n° 5, pp. 3340-3345, 2000.
- [69] COUTRIM, L. T. et al., “Structural and magnetic properties of the La<sub>2-*x*</sub>Ca<sub>*x*</sub>CoIrO<sub>6</sub> double perovskite series.,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 221, pp. 373-377, 2015.
- [70] DE ALMEIDA, Jairo RL; THOULESS, David J., “Stability of the Sherrington-Kirkpatrick solution of a spin glass model.,” *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 11, n° 5, p. 983, 1978.