



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)
INSTITUTO DE FÍSICA (IF)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA (PPGF)

MARLON BOLDRIN BELLUZI

Investigação da influência da estrutura cristalina no efeito
exchange bias espontâneo da série $\text{La}_{1,5}(\text{Sr}_{0,5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$

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

Marlon Boldrin Belluzi

3. Título do trabalho

Investigação da influência da estrutura cristalina no efeito exchange bias espontâneo da série $\text{La}_{1,5}(\text{Sr}_{0,5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$

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

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[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 10/09/2021, às 18:02, 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 **MARLON BOLDRIN BELLUZI, Discente**, em 13/09/2021, às 07:01, 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, informando o código verificador **2339258** e o código CRC **341C9BA2**.

MARLON BOLDRIN BELLUZI

Investigação da influência da estrutura cristalina no efeito
exchange bias espontâneo da série $\text{La}_{1,5}(\text{Sr}_{0,5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Goiás (UFG), como requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

Área da concentração: Física

Linha de pesquisa: Física dos Materiais

Orientador: Professor Doutor Leandro Felix de Sousa Bufaiçal

GOIÂNIA

2021

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

Belluzi, Marlon Boldrin

Investigação da influência da estrutura cristalina no efeito exchange bias espontâneo da série $\text{La}_{1,5}(\text{Sr}_{0,5-x}\text{Bax})\text{CoMnO}_6$ [manuscrito] / Marlon Boldrin Belluzi. - 2021.

78 f.

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 lista de figuras, lista de tabelas.

1. pervovskita dupla. 2. exchange bias. 3. supertroca. 4. cobalto. 5. manganês. 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 192 da sessão de Defesa de Dissertação de Marlon Boldrin Belluzi, que confere o título de Mestre em Física, na área de concentração em Física.

Aos 18 dias do mês de março de 2021, a partir das 14h00min, por meio de videoconferência, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação intitulada “Investigação da influência da estrutura cristalina no efeito exchange bias espontâneo da série $\text{La}_{1,5}(\text{Sr}_{0,5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$ ”. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor Leandro Felix de Sousa Bufaiçal (IF/UFG), com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professora Doutora Leticie Mendonça Ferreira (CCNH/UFABC), membro titular externo; e Professor Doutor Adolfo Franco Júnior (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, aos 18 dias do mês de março de 2021.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Adolfo Franco Junior, Professora do Magistério Superior**, em 18/03/2021, às 16:44, 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 18/03/2021, às 16:45, 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 **Leticie Mendonça Ferreira, Usuário Externo**, em 18/03/2021, às 16:50, 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, informando o código verificador **1917544** e o código CRC **C45A2BD0**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

Primeiramente, aos meus pais, Marcos Belluzi e Renata Boldrin, por toda condição e suporte para que eu chegasse até aqui. Ao meu irmão, Maykel Boldrin Belluzi, por todos ensinamentos e exemplos ao longo dos anos.

Ao meu orientador, Leandro Félix de Sousa Bufaiçal, por toda paciência e dedicação. Também, à banca, por ter aceitado o convite.

Ao GFM, por ter me acolhido e presenteado com diversas amizades. Aos discentes Gustavo Lourenço, Arthur Garcia e Leandro Coutrim, pela ajuda disponibilizada para esta dissertação.

À UFG e todos seus funcionários — é um prazer fazer parte deste ambiente. Sobretudo, aos professores do Instituto de Física, muitos deles colegas de futebol.

Aos órgãos fomentadores, responsáveis pela viabilidade da ciência no país. Em especial, à CAPES.

Por fim, aos meus amigos e às minhas amigas que conviveram comigo neste período de mestrado — com vocês tudo ficou mais fácil. Sinto falta dos nossos cafés da tarde.

RESUMO

O efeito exchange bias (EB) é de grande interesse acadêmico devido as suas aplicações na spintrônica. Recentemente foram descobertos alguns materiais que apresentam tal efeito espontaneamente, isto é, mesmo após serem resfriados na ausência de campo magnético externo. O foco deste trabalho foi o aprofundamento dos estudos da influência das estruturas cristalina e eletrônica no efeito EB espontâneo. Para tanto, aqui descrevemos a síntese e as caracterizações estrutural, eletrônica e magnética dos compostos policristalinos da série $\text{La}_{1,5}(\text{Sr}_{0,5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$. O principal objetivo foi investigar a evolução da magnetização do sistema ao substituímos gradualmente Sr por Ba.

As amostras policristalinas foram sintetizadas por reação de estado sólido convencional. As técnicas de caracterização estrutural utilizadas foram difração de raios-X de pó e posteriormente o Refinamento Rietveld. Já para o estudo das propriedades magnéticas, foram feitas medidas de magnetização em função da temperatura [$\mathbf{M}(\text{T})$] e de magnetização em função do campo magnético [$\mathbf{M}(\mathbf{H})$].

Os compostos se formaram em fase única, no grupo espacial romboédrico $R\bar{3}c$. Além disso, observou-se que os parâmetros de rede aumentam à medida que a concentração de Ba aumenta. As medidas $\mathbf{M}(\text{T})$ indicaram que todos os compostos apresentam ordenamentos ferromagnético (FM) e antiferromagnético (AFM), onde foi observado um aumento da proporção da fase AFM à medida que a concentração de Ba aumenta. Também, observou-se uma tendência de mudança no estado de spin médio dos íons de Co^{3+} , que varia da configuração low spin (LS) para a configuração high spin (HS) à medida que a concentração de Ba aumenta. As medidas $\mathbf{M}(\mathbf{H})$ realizadas após resfriar as amostras a campo zero mostraram um robusto efeito EB espontâneo, tendo na concentração $x = 0.25$ o maior efeito já observado. Medidas $\mathbf{M}(\mathbf{H})$ realizadas após o resfriamento dos materiais na presença de campo externo apresentaram comportamento qualitativo similar àquelas realizadas após o resfriamento a campo zero. As variações no efeito exchange bias observadas ao longo da série podem ser explicadas pelas variações na fase AFM e no estado de spin do Co^{3+} .

Palavras-Chave: pervovskita dupla, exchange bias, supertroca, cobalto, manganês.

ABSTRACT

The exchange bias (EB) effect is of great academic interest due to its potential applications in spintronics. Recently there were discovered some material exhibiting the EB effect spontaneously, i.e., even after being cooled in the absence of an external magnetic field. The main focus of this work is to investigate the influence of crystalline and electronic structures on the spontaneous EB effect. Therefore, here we describe the synthesis and structural, electronic and magnetic characterizations of polycrystalline samples of the $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$ series. The main objective was to investigate the evolution of the magnetization of the system when Sr is gradually substituted by Ba.

Polycrystalline samples were synthesized by conventional solid state reaction, and their structural properties were characterized by powder X-ray diffraction and the Rietveld Refinement. The magnetic properties were investigated by means of magnetization as a function of temperature [$\mathbf{M}(T)$] and magnetization as a function of magnetic field [$\mathbf{M}(\mathbf{H})$] measurements.

The compounds were formed in a single phase, in the rhombohedral space group $R\bar{3}c$. In addition, it was observed that the lattice parameters increase as the Ba concentration increases. The $\mathbf{M}(T)$ measurements indicate that all compounds have ferromagnetic (FM) and antiferromagnetic (AFM) ordering, where an increase in the proportion of the AFM phase was observed as the Ba concentration increases. Also, a trend of change is observed in the average spin state of the Co^{3+} ions, which varies from the low spin (LS) configuration to the high spin (HS) configuration as the Ba concentration increases. The $\mathbf{M}(\mathbf{H})$ measurements performed after cooling the samples in zero field showed a robust spontaneous EB effect, with the concentration $x = 0.25$ having the greatest effect ever observed. $\mathbf{M}(\mathbf{H})$ measurements taken after cooling the materials in the presence of an external field showed a qualitative behavior similar to those taken after cooling in zero field. The variations in the exchange bias effect observed throughout the series can be explained by the variations in the AFM phase and in the spin state of Co^{3+} .

Keywords: double perovskite, exchange bias, superexchange, cobalt, manganese.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 Simetria da perovskita ideal (cúbica). Modificada da referência [24]. | 20 |
| Figura 2.2 Estrutura da perovskita dupla ordenada no tipo rock salt. Modificada da referência [27]. | 20 |
| Figura 2.3 Distribuição espacial dos orbitais d de um metal de transição. Extraída de [29]. | 21 |
| Figura 2.4 Distribuição espacial dos orbitais d de um metal com coordenação octaédrica. Extraída de [32]. | 23 |
| Figura 2.5 Desdobramento dos orbitais d em t_{2g} e e_g devido ao campo cristalino. Modificada de [29]. | 23 |
| Figura 2.6 Configuração Eletrônica para um sistema d^4 (a) Configuração de spin baixo. (b) Configuração de spin alto. Adaptada de [32]. | 24 |
| Figura 2.7 Dependência do ângulo de ligação e da ocupação dos orbitais para a interação de supertroca entre os elétrons d intermediados pelo orbital p. (a) interação forte e antiferromagnética. (b) e (c) interação fraca e ferromagnética. Extraído de [42]. | 26 |
| Figura 2.8 Curva do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) de um material diamagnético em função da temperatura. Extraída da referência [46]. | 28 |
| Figura 2.9 Variação em relação à temperatura do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) de um material paramagnético (lei de Curie) e de um material ferromagnético acima da temperatura de ordem magnética. Figura extraída da referência [46]. | 29 |
| Figura 2.10 Dependência da magnetização M e do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) conforme o aumento da temperatura e, também, a representação esquemática do ferromagnetismo. Figura modificada da referência [46]. | 31 |
| Figura 2.11 Representação esquemática da variação, em relação à temperatura, da magnetização das duas sub-redes de um material antiferromagnético; também, da variação da suscetibilidade e seu inverso com a temperatura; e representação esquemática do antiferromagnetismo. Figura modificada da referência [46]. | 33 |
| Figura 2.12 Representação esquemática da variação da magnetização e do inverso da suscetibilidade em função da temperatura de um material ferrimagnético; Também, representação esquemática do ferrimagnetismo. Figura modificada da referência [46]. | 33 |
| Figura 2.13 Curva característica da histerese magnética de um material ferromagnético convencional. A curva virgem é relatada em azul enquanto o ciclo da histerese, em vermelho. Extraída de [52]. | 34 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.14 Modelo esquemático do fenômeno exchange bias de um sistema bicamadas. Adaptada de [54]. | 36 |
| Figura 2.15 Figura esquemática de uma curva de magnetização apresentando o efeito exchange bias, e ilustrando os respectivos campos. Extraída de [55]. | 38 |
| Figura 3.1 Processo de tratamento térmico e pastilhamento dos compostos $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$. | 40 |
| Figura 3.2 Esquematização do espalhamento de feixes devido a interação dos raios-X com a rede cristalina. Extraída da referência [57]. | 41 |
| Figura 3.3 Diagrama esquemático da técnica de VSM. Modificada de [63]. | 45 |
| Figura 3.4 Modelo do Equipamento PPMS. Extraída da referência [65]. | 46 |
| Figura 4.1 Difrátogramas dos compostos da série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$. 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 $R3c$. | 49 |
| Figura 4.2 Reflexão (102) dos compostos da série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$. O inset mostra o volume da célula unitária de cada composto da série. | 50 |
| Figura 4.3 Curvas $\mathbf{M}(T)$ medidas nos modos ZFC e FC no composto $x = 0.25$, com campo de 100 Oe aplicado. O inset mostra uma ampliação da curva ZFC, evidenciando os ordenamentos ferromagnéticos T_{C1} e T_{C2} . | 52 |
| Figura 4.4 Curvas $\mathbf{M}(T)$ medidas nos modos ZFC e FC com campo aplicado de 100 Oe nos compostos da série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$. | 53 |
| Figura 4.5 (a)-(f) curvas $\mathbf{M}(T)$ medidas nos modos ZFC e FC com campo aplicado de 500 Oe nos compostos da série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$. (g) $d\mathbf{M}/dT$ em torno da anomalia associada a T_N . (h) $d\mathbf{M}/dT$ em torno das anomalias associadas às transições ferromagnéticas para a concentração $x = 0.2$. | 56 |
| Figura 4.6 Evolução de (a) T_{C1} e T_{C2} e (b) T_N em função da concentração de Ba em $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$. | 57 |
| Figura 4.7 Curvas de χ^{-1} em função da temperatura obtidas a partir das medidas ZFC $\mathbf{M}(T)$ realizadas nos compostos da série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$. As linhas vermelhas mostram o ajuste de cada curva com a Lei de Curie-Weiss. | 59 |
| Figura 4.8 Evolução de θ_{CW} e μ_{eff} em função da concentração de Ba, resultados obtidos a partir do ajuste das curvas χ^{-1} com a lei de CW. | 59 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.9 Curvas ZFC $\mathbf{M(H)}$ medidas à 5 K no compostos da série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$ | 62 |
| Figura 4.10 Curva ZFC $\mathbf{M(H)}$ medida à 300 K no composto $x = 0.25$, utilizando um campo máximo de 30 kOe..... | 63 |
| Figura 4.11 $\mathbf{H_{SEB}}$ em função da concentração de Ba (x) para os compostos da série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$. Os resultados foram extraídos das medidas $\mathbf{M(H)}$ ZFC realizadas à 5 K, com campo máximo $H_m = 90$ kOe. | 64 |
| Figura 4.12 Curvas $\mathbf{M(H)}$ à 5 K dos compostos da série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$, realizadas após resfriar o sistema com $\mathbf{H_{FC}} = 30$ kOe..... | 65 |
| Figura 4.13 $\mathbf{H_{CEB}}$ em função da concentração de Ba (x) para os compostos da série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$, obtidos a partir das medidas $\mathbf{M(H)}$ realizadas após resfriar as amostras sob a ação de um campo externo $\mathbf{H_{FC}} = 30$ Koe. As medidas foram tomadas à 5 K, com campo máximo $\mathbf{H_m} = 90$ kOe..... | 66 |
| Figura 4.14 Variação do parâmetro de acoplamento \mathbf{C} Eq. 4.1 em função da concentração de Ba (x). | 68 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 4.1 Principais parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento Rietveld para a série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$. Os números entre parênteses representam a incerteza no último algarismo significativo. | 50 |
| Tabela 4.2 Resultados obtidos a partir das curvas $\mathbf{M}(T)$ e do ajuste das regiões paramagnéticas com a lei de Curie-Weiss..... | 58 |
| Tabela 4.3 Principais resultados extraídos das curvas ZFC $\mathbf{M}(H)$ realizadas à 5 K, com campo máximo $\mathbf{H}_m = 90$ kOe, na série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$ | 63 |
| Tabela 4.4 Principais resultados extraídos das curvas $\mathbf{M}(H)$ à 5 K na série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$, medidas após resfriar o sistema com $\mathbf{H}_{FC} = 30$ kOe..... | 64 |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 16 |
| 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 19 |
| 2.1. A Estrutura Perovskita Dupla | 19 |
| 2.2. Orbital d em Complexos Octaédricos | 21 |
| 2.3. Interações Magnéticas nas Perovskitas Duplas..... | 25 |
| 2.4. Magnetismo nos Sólidos | 27 |
| 2.4.1. Diamagnetismo | 28 |
| 2.4.2. Paramagnetismo | 29 |
| 2.4.3. Ferromagnetismo | 30 |
| 2.4.4. Antiferromagnetismo..... | 32 |
| 2.4.5. Ferrimagnetismo..... | 33 |
| 2.5. Efeito Exchange Bias..... | 34 |
| 3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS | 39 |
| 3.1. Síntese de Amostras por Reação de Estado Sólido..... | 39 |
| 3.2. Difração de Raios-X | 41 |
| 3.3. Método Rietveld | 43 |
| 3.4. Magnetometria de Amostra Vibrante | 45 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 48 |
| 4.1. Caracterização estrutural..... | 48 |
| 4.2. Magnetização | 52 |
| 4.2.1. Magnetização em função da temperatura | 52 |
| 4.2.2. Magnetização em Função do Campo..... | 61 |
| 4.3. Correlação entre Propriedades Estruturais e Eletrônicas e o Efeito <i>Exchange Bias</i> .. | 66 |
| 5. CONCLUSÕES | 69 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 71 |

| | |
|---|----|
| APÊNDICES | 77 |
| Apêndice A: Produtos relacionados à esta dissertação..... | 78 |

1. INTRODUÇÃO

Materiais magnéticos são fundamentais em grande parte dos dispositivos tecnológicos do cotidiano e, conseqüentemente, o estudo e desenvolvimento de novos materiais que apresentem propriedades magnéticas atraentes é de interesse tanto da comunidade acadêmica quanto da indústria tecnológica. A aplicabilidade desses materiais é diversa e tem forte atuação em campos como eletrônica de spin, na construção de dispositivos como junções com tunelamento magnético, dispositivos de injeção de spin, sensores magnetoresistivos em campos baixos e outros. Buscar por novas séries de compostos e correlacionar suas propriedades intrínsecas consiste em uma eficaz metodologia para descobrir novos fenômenos físicos, o que pode ser do interesse dos pesquisadores da física da matéria condensada e pode ainda resultar em importantes aplicações tecnológicas. Neste contexto, os chamados óxidos magnéticos ocupam posição de destaque, pois muitos desses materiais podem ser facilmente fabricados e sua estabilidade química garante uma ampla utilização em dispositivos tecnológicos.

Os óxidos magnéticos que se formam na estrutura cristalina com fórmula geral $A_2B'B''O_6$ são conhecidos como perovskitas duplas (PD) e têm em seus sítios B' e B'' dois metais de transição diferentes cercados por octaedros de oxigênio, enquanto o sítio A é geralmente ocupado por íons de terras-raras ou alcalinos terrosos. Em geral, as interações magnéticas entre os metais de transição são fortemente correlacionadas com as propriedades estruturais e eletrônicas dos materiais, levando a vários fenômenos físicos interessantes, como por exemplo a supercondutividade observada no composto $(Na_{0.25}K_{0.45})(Ba_{1.00})_3(Bi_{1.00})_4O_{12}$ [1], a magnetorresistência à temperatura ambiente no composto $NdBaMn_2O_6$ [2], o caráter meio-metálico extensivamente estudado nos compostos Sr_2FeMoO_6 e Sr_2CrReO_6 [3-5] e a multiferroicidade reportada no composto Er_2CoMnO_6 [6]

Uma vez que é inerente aos compostos com estrutura PD a presença de pelo menos dois metais de transição distintos, a competição entre fases magnéticas é frequente nestes materiais. Conseqüentemente, é comumente observado em PD o fenômeno de frustração magnética, que pode ser atribuído a inomogeneidade estrutural e magnética destes sistemas. A física de sistemas magnéticos frustrados, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico, vem se tornando atrativa nos últimos anos. O fenômeno frustração magnética resulta de uma competição entre as interações magnéticas de um estado fundamental degenerado. Um exemplo particularmente importante desses sistemas é o chamado vidro de spin (*spin glasses* – SG), que

ocorre quando há o “congelamento” dos momentos magnéticos em direções aleatórias [7-9]. Os sistemas do tipo SG constituem um estado magnético cooperativo, com magnetização média nula e parâmetro de ordem definido pela função de autocorrelação temporal de spins, isto é, o sistema exibe o fenômeno de congelamento aleatório dos spins, de natureza cooperativa em temperatura abaixo da temperatura de congelamento [10].

Um outro fenômeno que há décadas é foco de grande interesse da comunidade acadêmica é o chamado efeito *exchange bias* (EB), que é caracterizado pelo deslocamento da curva de histerese magnética ao longo do eixo do campo magnético [11]. Este efeito foi primeiramente observado em 1956 no composto Co—CoO onde medidas de histerese magnética realizadas após resfriar o material na presença de um campo magnético externo exibiram um acentuado deslocamento horizontal [12].

O fenômeno EB é usualmente atribuído à anisotropia unidirecional relacionada aos íons do metal de transição, e formado através das interações de troca nas interfaces entre fases antiferromagnética (AFM) e ferromagnética (FM)/ferrimagnética (FIM) do material [13]. Comumente observado em sistemas de multicamadas, o fenômeno EB também já foi reportado em materiais policristalinos com competição de fases magnéticas e com interfaces magnéticas indefinidas entre regiões com interações FM/FIM/AFM [14]. Neste contexto, os compostos com estrutura PD são promissores candidatos a manifestarem o efeito EB, pois o fato de apresentarem em sua composição dois íons de metais de transição frequentemente leva à competição de fases magnéticas. A facilidade de síntese dos compostos PD os torna particularmente atrativos, e por isso diversos materiais com estrutura PD já foram reportados como apresentando o efeito EB [13-16].

Convencionalmente, o efeito EB é observado após resfriar o material na presença de um campo externo. Porém, a partir de alguns anos atrás foram descobertos alguns materiais que apresentam o efeito EB espontaneamente, isto é, mesmo após serem resfriados a campo nulo [17]; a este fenômeno dá-se o nome *spontaneous exchange bias* (SEB). Aqui os fenômenos EB e SG se unem, pois os materiais que apresentam tal efeito se caracterizam por apresentarem propriedades magnéticas vítreas em baixas temperaturas [8,18].

Nesta conjuntura os compostos com estrutura PD mais uma vez se destacam pois geralmente apresentam — devido à sua inomogeneidade intrínseca — desordem estrutural e magnética; ou seja, são potenciais candidatos a exibir o comportamento SG e,

consequentemente, o efeito SEB. De fato, boa parte dos materiais SEB observados apresentam estrutura do tipo perovskita [19-21].

Dentre os materiais até então conhecidos, a PD $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ se destaca por apresentar o maior efeito SEB até então reportado [22]. O composto $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ também se caracteriza por apresentar um acentuado efeito SEB, enquanto que a substituição de Sr/Ba por Ca leva a um efeito SEB negligível no composto $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ [21]. As diferentes intensidades do efeito SEB destes compostos são atribuídas às variações estruturais, que alteram as configurações eletrônicas dos metais de transição presentes e, consequentemente, afetam o acoplamento magnético entre estes íons [20].

Apesar da intensa investigação do efeito SEB recentemente observada, os mecanismos microscópicos que regem tal fenômeno ainda não são bem compreendidos. Neste contexto, realizamos a síntese e a caracterização da série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$ ($x = 0; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4$ e $0,5$), na qual a substituição parcial de íons de Sr por Ba teve o intuito de investigar como variações estruturais do sistema afetam as propriedades magnéticas. Para isso, utilizamos a técnica de reação do estado sólido convencional para a síntese dos materiais, enquanto a caracterização estrutural se deu através da difração de raios-X de pó (DRX) e pelo refinamento Rietveld. Já as propriedades magnéticas dos compostos foram investigadas por meio de medidas de magnetização em função da temperatura [$\mathbf{M}(\mathbf{T})$] e de magnetização em função do campo magnético aplicado [$\mathbf{M}(\mathbf{H})$]. Os resultados indicam que todos os compostos da série se cristalizam no grupo espacial romboédrico $R\bar{3}c$, e mostram um esperado aumento dos parâmetros de rede com o aumento da substituição de Sr por Ba. As medidas de magnetização mostram que todos os compostos apresentam acentuado efeito SEB, e que para concentrações intermediárias de Sr/Ba o efeito é máximo. Estes resultados são discutidos em termos da variação na proporção de íons de Co^{3+} em configuração de spin alto (*high spin*) presentes no sistema que, por sua vez, são fortemente afetados pelas variações estruturais.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo descreveremos, de forma sucinta, as propriedades estruturais de sistemas com estrutura perovskita dupla e, em seguida, alguns conceitos sobre magnetismo nos sólidos. Assim, compreenderemos conceitos importantes do sistema físico estudado.

2.1. A Estrutura Perovskita Dupla

A primeira perovskita descoberta e descrita cientificamente é um mineral relativamente raro que se estrutura espacialmente em sistemas ortorrômbicos (pseudocúbicos). Sua primeira descrição foi feita por G. Rose em 1839 e recebeu esse nome em homenagem ao mineralogista russo A. von Perovskij [23]. Posteriormente, diversos materiais que apresentam a mesma estrutura cristalina foram descobertos e/ou desenvolvidos e investigados.

Por simplicidade, começaremos descrevendo a estrutura da perovskita simples. Sua célula unitária possui estequiometria ABX_3 , no qual A e B são cátions — geralmente com raio iônico de A maior que o de B — e X é o ânion. Na maioria das vezes o ânion de interesse é o Oxigênio, representando assim um óxido com fórmula química ABO_3 .

Em uma configuração de simetria ideal, esta célula unitária pode ser entendida como um cubo onde os cátions A se encontram nos vértices, enquanto os cátions B residem no centro geométrico da estrutura. Já os ânions se localizam nos centros de cada face em um arranjo octaédrico BO_6 , como pode ser visto na Figura 2.1

Caso a perovskita se cristalize em uma estrutura de simetria ideal, a forma adquirida será cúbica. Porém a maioria das estruturas possuem simetrias mais baixas, desviando-se da simetria ideal. A distorção na estrutura da perovskita pode ser atrelada a três fatores: distorção dos comprimentos de ligação do octaedro BO_6 , substituições no cátion do sítio B e inclinação do octaedro BO_6 .

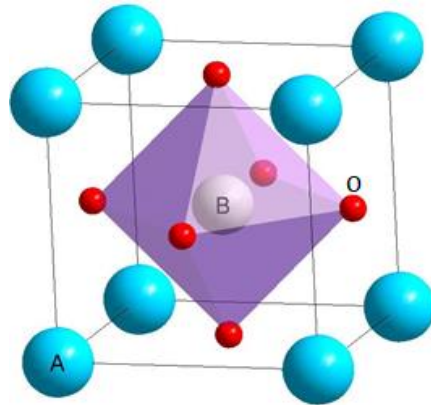


Figura 2.1 Simetria da perovskita ideal (cúbica). Modificada da referência [24].

Os dois primeiros fatores podem ser atribuídos à instabilidade eletrônica do íon no sítio octaédrico. Um exemplo de instabilidade eletrônica causadora da distorção estrutural é o efeito Jahn-Teller [25]. O terceiro (e mais frequente) fator que contribui para a distorção da estrutura trata da inclinação rígida do octaedro para garantir que o compartilhamento de íons pelos seus vértices seja preservado. Este tipo de distorção resulta em alterações nas distâncias A—O e nos ângulos B—O—B. Tais mudanças de distâncias e inclinações ocorrem de modo a garantir que a estrutura se estabilize com a menor energia possível [26].

Caso a perovskita seja ocupada por dois cátions no sítio B (B' e B'') de forma ordenada ou parcialmente ordenada, temos então a perovskita dupla. Esta nova configuração nada mais é que uma superestrutura da perovskita simples cuja célula unitária é dada por $A_2B'B''O_6$.

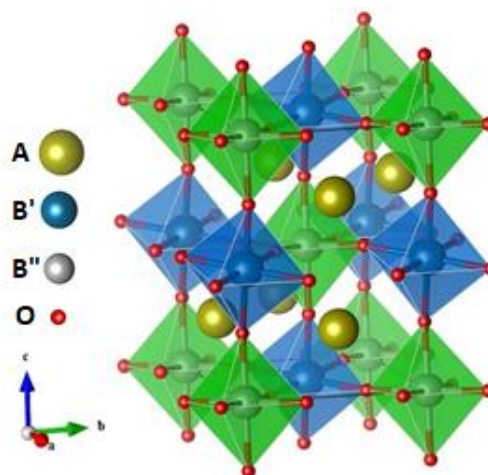


Figura 2.2 Estrutura da perovskita dupla ordenada no tipo rock salt. Modificada da referência [27].

De maneira similar à perovskita simples, os cátions do sítio A se localizam nos vértices da célula cristalina enquanto os ânions, nos centros de cada face. Já no sítio B, localizam-se os metais de transição, novamente nos centros das células. O arranjo dos octaedros que envolvem os átomos B' e B'' podem ocorrer de algumas maneiras: randômico, *rock salt* (visto na Figura 2.2) e em camadas [28].

Contudo, na grande maioria das PD que apresentam o arranjo do tipo *rock salt* observa-se um ordenamento parcial dos íons de metal de transição no qual certa quantidade de cátions B' e B'' permutam entre si. Com isso, há uma desordem local em regiões da amostra causando um desvio do ordenamento ideal. A estrutura cristalina dos óxidos de PD exerce importante influência em suas propriedades eletrônicas e magnéticas, como será discutido a seguir.

2.2. Orbital d em Complexos Octaédricos

Os metais de transição se caracterizam por possuírem os orbitais do subnível d incompletos. Tais orbitais, por serem a camada mais externa do átomo, são os responsáveis — através dos seus elétrons — por mediar as interações com outros íons. Suas formas e orientações espaciais são mostradas na Figura 2.3.

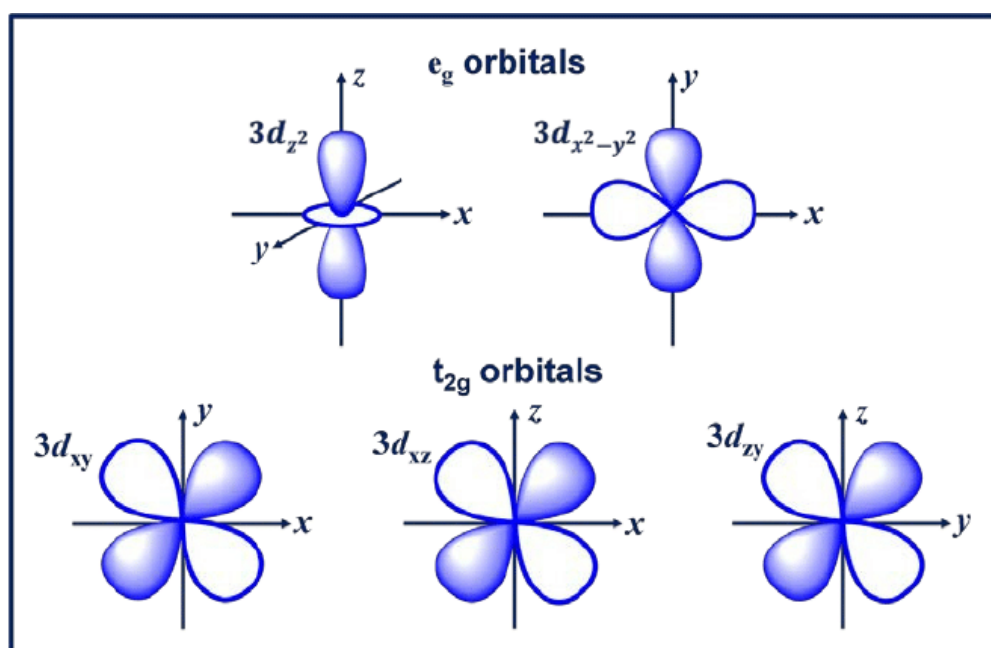


Figura 2.3 Distribuição espacial dos orbitais d de um metal de transição. Extraída de [29].

Em estruturas cristalinas, os metais de transição interagem com outros íons da rede de forma que haja um campo associado a essa interação. Tal campo é conhecido como campo cristalino. Este campo pode ser entendido como a interação eletrostática que a rede cria sobre os íons, sendo assim capaz de gerar consequências para as propriedades magnéticas dos materiais, e seus efeitos estão diretamente relacionados à simetria da rede cristalina.

Em linhas gerais, a teoria do campo cristalino é baseada em um sólido iônico no qual cada átomo doa ou recebe elétrons de maneira a alcançar uma configuração mais estável. O íon central é rodeado por íons de cargas opostas — chamados de ligantes — que produzem uma energia eletrostática sobre o primeiro [30]. Podemos caracterizar um sistema em três situações:

- Campo cristalino forte: separa o acoplamento L—S dos elétrons atômicos, de modo que o acoplamento spin-órbita é negligível. O momento angular orbital é bloqueado pela força do campo cristalino. Ocorre principalmente em metais de transição da primeira linha, ou primeira série (3d), cujas camadas são incompletas.
- Campo cristalino médio: o campo cristalino possui magnitude comparável à interação spin-órbita, bloqueando parcialmente o momento angular orbital. Um bom exemplo desse caso são os metais Co^{2+} e Ni^{2+} , além dos íons de metal de transição da terceira linha (5d).
- Campo cristalino fraco — quando o campo cristalino é pequeno se comparado à interação spin-órbita. É comum nos íons terras raras, pois a camada 4f interage diretamente com os elétrons dos íons a sua volta.

O potencial cristalino pode ser encontrado somando o potencial de cargas pontuais entre os vizinhos, sendo a maior contribuição advinda dos íons mais próximos. Dessa forma, o potencial cristalino exibe simetria de acordo com a rede cristalina [31].

Uma coordenação octaédrica é tal que o átomo central é cercado por seis ligantes (íons negativos) de modo a formar um octaedro. Esta coordenação é particularmente importante neste trabalho, uma vez que nos óxidos que apresentam estrutura perovskita, os metais de transição são circundados por um octaedro formado por íons de oxigênio. A configuração espacial dos ligantes afeta a energia e a configuração dos orbitais d do metal, os quais se distribuem espacialmente de acordo com a Figura 2.4.

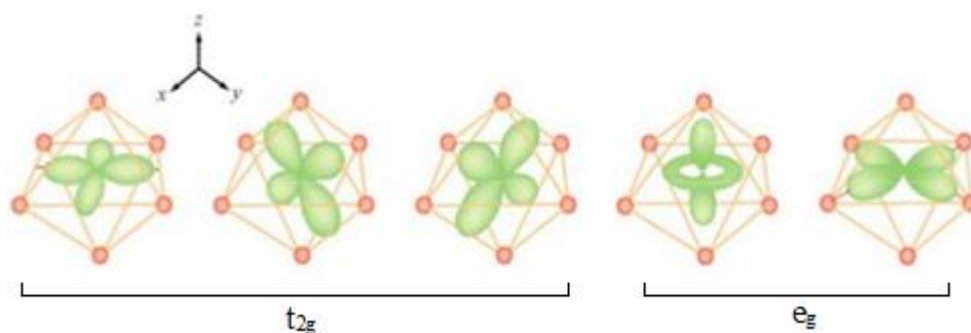


Figura 2.4 Distribuição espacial dos orbitais d de um metal com coordenação octaédrica. Extraída de [32].

A partir da Figura 2.4, percebe-se que o campo cristalino do octaedro de oxigênio afetará de maneiras diferentes os elétrons da camada d dos íons de metal de transição, a depender do orbital que estes ocupam. As cargas pontuais do ligante estão direcionadas alinhadas com os orbitais $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2}$ (conhecidos como e_g) do metal, onde a repulsão coulombiana será intensa. Já os orbitais $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ e $3d_{zy}$ (identificados como t_{2g}) estão desalinhados com as cargas pontuais do ligante, de modo que a repulsão causada pelo campo eletrostático seja menor. Sendo assim, o efeito do campo cristalino nestes orbitais será menor, os tornando mais estáveis, do ponto de vista energético, em relação aos anteriores.

Desta forma, ocorre a quebra da degenerescência dos orbitais d em coordenação octaédrica. Os orbitais e_g possuem maior energia e formam ligações do tipo σ no complexo octaédrico. Já os orbitais t_{2g} têm menor energia e formam ligações do tipo π . Dessa forma, a diferença energética entre os conjuntos de orbitais pode ser vista na Figura 2.5.

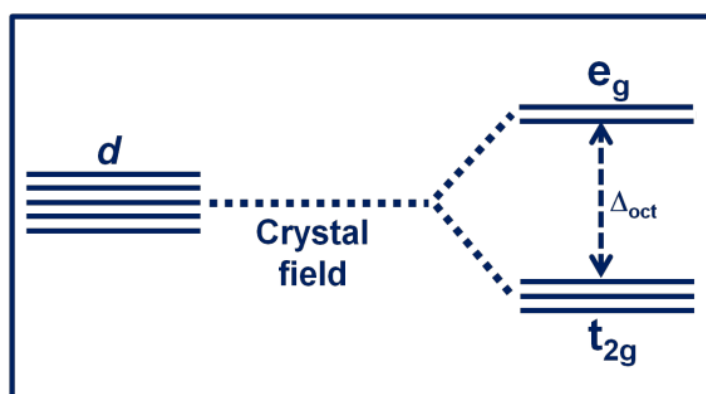


Figura 2.5 Desdobramento dos orbitais d em t_{2g} e e_g devido ao campo cristalino. Modificada de [29].

Metais com configuração d^1 , d^2 e d^3 formam complexos octaédricos estáveis, naturalmente preenchendo os orbitais t_{2g} de menor energia, com todos os spins alinhados paralelamente de acordo com as regras de Hund. Para um metal com configuração d^4 têm-se duas opções para o preenchimento dos orbitais (Figura 2.6). Sendo assim, para o quarto elétron, há uma competição entre a repulsão coulombiana intra-orbital e o *gap* de energia entre os orbitais t_{2g} e e_g . Com isso, a configuração do complexo dependerá da intensidade do campo cristalino em comparação com a repulsão coulombiana intra-orbital.

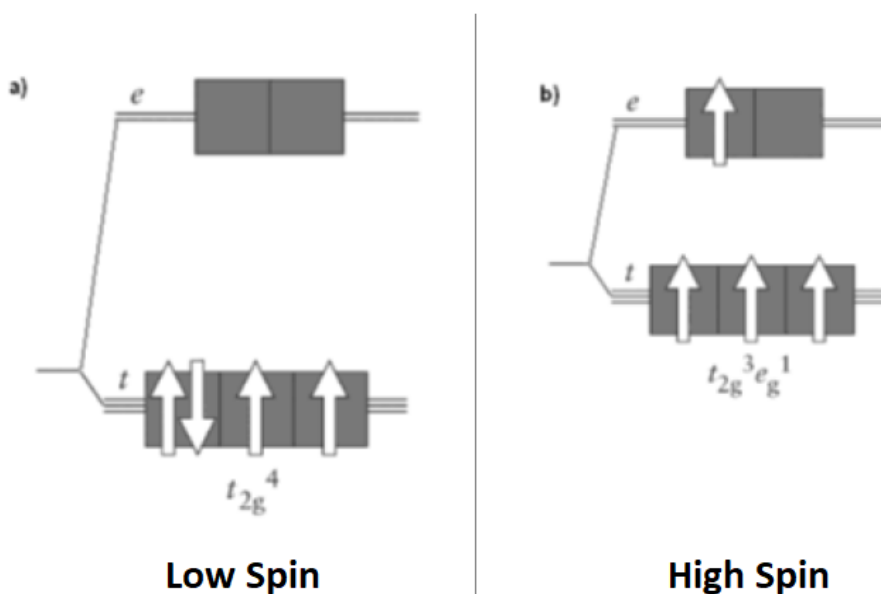


Figura 2.6 Configuração Eletrônica para um sistema d^4 (a) Configuração de spin baixo. (b) Configuração de spin alto. Adaptada de [32].

Dessa forma, para um campo cristalino fraco teremos a configuração de spin alto (*high spin*), e para um campo cristalino forte teremos a configuração de spin baixo (*low spin*) [33]. A maioria dos metais de transição 3d, quando em coordenação octaédrica, se apresentam na configuração *high spin*. Porém, há exceções. O íon Co^{3+} é um caso particularmente interessante em que a energia associada ao *gap* devido ao campo cristalino tem a mesma ordem de grandeza da energia associada a repulsão coulombiana intra-orbital, de modo que este íon pode ser facilmente observado em qualquer uma das configurações, e qualquer perturbação pode alterar o seu estado de spin [34]. Este detalhe será de fundamental importância neste trabalho.

2.3. Interações Magnéticas nas Perovskitas Duplas

A interação entre dois íons magnéticos pode ser descrita pela interação de troca de Heisenberg, cujo termo da hamiltoniana correspondente é:

$$H_{troca} = -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2.1)$$

nos quais \mathbf{S}_1 e \mathbf{S}_2 são os spins de cada um dos íons (para simplificar consideramos que o momento de dipolo magnético de cada íon seja dado pelo seu spin, todavia a equação também vale para o caso geral em que substituímos o spin de cada íon pelo seu momento angular total), e J é a integral de troca que corresponde ao acoplamento entre os dois orbitais [35].

Nas estruturas Perovskitas, a interação entre os íons magnéticos do sítio B é intermediada pelo ânion Oxigênio, sendo denominada interação indireta de supertroca. Nela, os orbitais d dos metais de transição se sobrepõem aos orbitais p do íon intermediário, configurando assim uma interação de longo alcance.

O processo de acoplamento entre os diferentes íons envolvidos nesta interação de troca é derivado da teoria de perturbação de segunda ordem. A integral de troca que aborda tal fenômeno consiste em dois termos: o primeiro representa a repulsão entre os elétrons e tende a favorecer o acoplamento ferromagnético, enquanto o segundo é o termo correspondente à energia cinética e tende a favorecer o acoplamento antiferromagnético. Ou seja, essa interação de troca indireta depende, de forma geral, do grau de hibridização, da ocupação dos orbitais d dos metais de transição e do ângulo de ligação entre os orbitais semipreenchidos. Sabendo esses parâmetros, é possível classificar o acoplamento em ferromagnético ou antiferromagnético [36,37].

John B. Goodenough [30,38,39] investigou este tipo de interação indireta para explicar o acoplamento magnético em óxidos e aprofundou o estudo das equações que descrevem as interações magnéticas até chegar em um conjunto de regras simples que preveem e explicam o tipo de ordenamento magnético de diversos sistemas. Posteriormente, Kanamori [40] e Anderson [41] o complementaram, relacionando a orientação relativa dos orbitais e sua ocupação com a magnitude e o tipo de ordenamento magnético, como veremos a seguir.

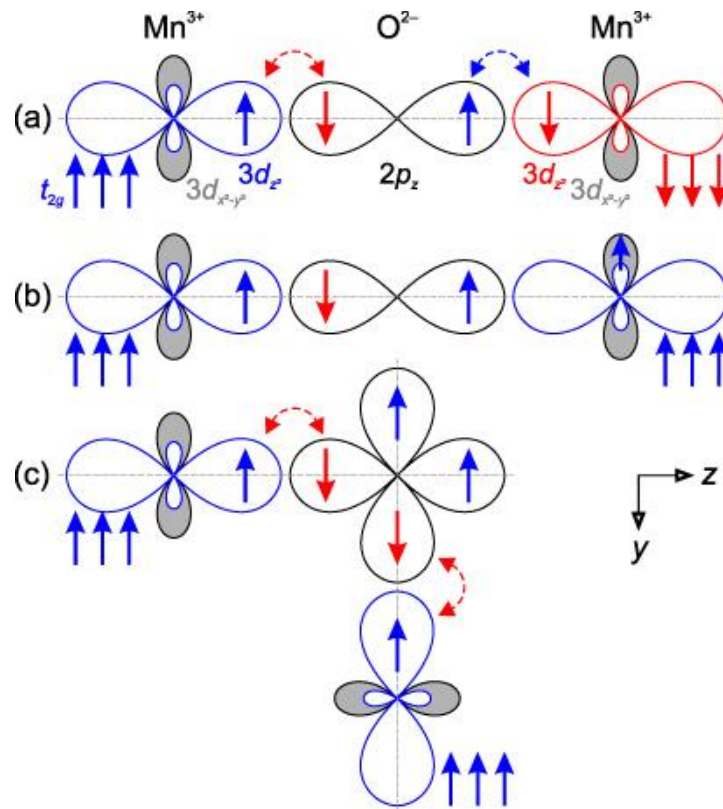


Figura 2.7 Dependência do ângulo de ligação e da ocupação dos orbitais para a interação de supertroca entre os elétrons d intermediados pelo orbital p. (a) interação forte e antiferromagnética. (b) e (c) interação fraca e ferromagnética. Extraído de [42].

Na Figura 2.7 são esquematizadas as possíveis interações entre os elétrons dos orbitais d dos íons magnéticos com os elétrons dos orbitais p do íon não magnético. As setas dentro dos orbitais indicam os elétrons itinerantes, já as do lado de fora indicam os elétrons t_{2g} .

As chamadas regras de Goodenough, Kanamori e Anderson (GKA) podem ser resumidas da seguinte maneira:

- A interação entre orbitais semipreenchidos formando um ângulo de 180° é relativamente forte e antiferromagnética. Este caso está ilustrado na Figura 2.7 (a), onde os cálculos de Goodenough-Kanamori-Anderson resultaram em uma integral de troca de valor negativo, favorecendo assim que os spins se acoplem antiferromagneticamente.
- Quando a interação de troca é devida à superposição de orbitais ocupados e vazios, formando um ângulo de 180°, o ordenamento é relativamente fraco e ferromagnético, conforme mostrado na Figura 2.7 (b). Neste caso, temos uma integral de troca positiva, e o acoplamento ferromagnético ocorrerá preferencialmente.

- A interação entre orbitais semipreenchidos formando um ângulo de 90° é relativamente fraca e ferromagnética. Ilustrado na Figura 2.7 (c). Neste caso, a integral de troca é positiva, de modo que o acoplamento ferromagnético entre os íons diminui a energia do sistema

2.4. Magnetismo nos Sólidos

O momento magnético de um átomo provém da contribuição do momento angular orbital e do momento eletrônico de spin. As contribuições dependem da configuração eletrônica do átomo e seguem um conjunto de regras, como o princípio da exclusão de Pauli [43] e as regras de Hund [44].

As camadas eletrônicas completamente preenchidas de um átomo não contribuem para o momento magnético, já que os elétrons se estabilizam em pares de spins opostos, resultando num momento magnético relativo nulo. Portanto, somente os elétrons desemparelhados são capazes de causar o momento eletrônico de spin de um átomo.

Em sólidos, os momentos magnéticos dos átomos interagem entre si produzindo diferentes estados ordenados. O ordenamento magnético que o material possui pode ser inferido pela grandeza susceptibilidade magnética. Esta está diretamente ligada à resposta do material quando submetido a um campo magnético externo.

Definindo a susceptibilidade magnética como a capacidade de um material se magnetizar na presença de um estímulo magnético e a magnetização como o campo vetorial produzido pelos momentos magnéticos do material, temos a relação:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (2.2)$$

na qual:

\mathbf{M} é a magnetização adquirida;

χ é a susceptibilidade magnética e;

\mathbf{H} é o campo magnético externo aplicado.

Assim, determinando o comportamento da susceptibilidade magnética do material, pode-se inferir como deve ser sua resposta a um campo magnético aplicado, ou seja, determinar

qual é o ordenamento magnético que o material possui. A seguir, veremos alguns dos ordenamentos magnéticos da matéria e algumas das suas propriedades [45].

2.4.1. Diamagnetismo

O diamagnetismo é caracterizado por uma pequena susceptibilidade magnética negativa, ou seja, a magnetização induzida no interior do material é contrária ao campo externo aplicado e independente da temperatura (Figura 2.8). Pode-se entender esta resposta como a reação das cargas do material de modo a minimizar a variação de um fluxo magnético aplicado sobre o mesmo (lei de Lenz).

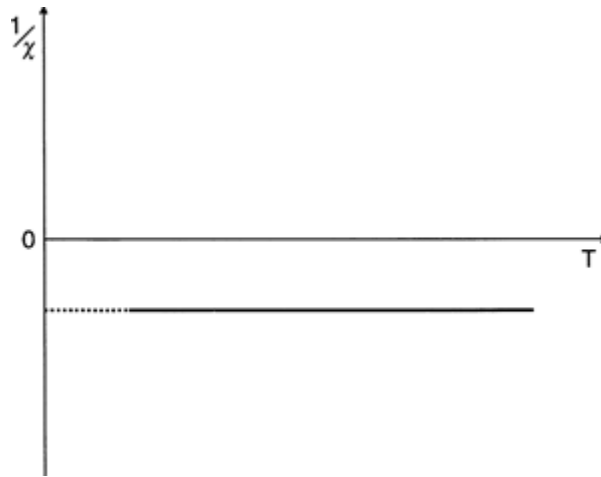


Figura 2.8 Curva do inverso da susceptibilidade ($1/\chi$) de um material diamagnético em função da temperatura. Extraída da referência [46].

Todos materiais apresentam o diamagnetismo, isto é, apresentam uma parcela de magnetização contrária ao campo aplicado. Todavia, na grande maioria dos materiais a contribuição diamagnética à susceptibilidade é muito pequena (da ordem de $\sim 10^{-6} emu/cm^3$) comparada às demais contribuições, podendo assim ser desprezada.

Supercondutores são chamados de diamagnéticos perfeitos, já que apresentam o efeito Meissner. Este efeito consiste na expulsão das linhas de campo magnético no interior do material, e para este fim a susceptibilidade magnética deve ser próxima de $\chi = -1$ [47]. Tais materiais também apresentam resistividade elétrica nula abaixo de certa temperatura crítica.

2.4.2. Paramagnetismo

Nos materiais paramagnéticos, há íons que apresentam momento magnético não-nulo, porém não há interação entre os momentos, ou as interações são muito pequenas (desprezíveis) de modo a não ocorrer ordenamento magnético. Os momentos apontam em direções aleatórias, resultando em magnetização macroscópica nula quando na ausência de campo magnético externo. Já sob a ação de um campo magnético, o sistema se caracteriza por apresentar uma susceptibilidade magnética positiva, cuja sua inversa varia linearmente com a temperatura (Figura 2.9). Esta dependência é convencionalmente explicada pela chamada lei de Curie e é aplicada em situações em que o campo magnético externo aplicado não seja muito alto.

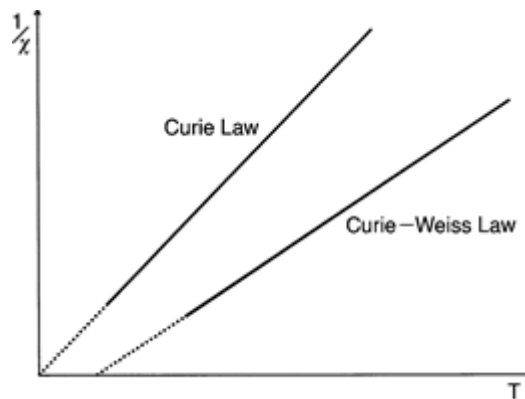


Figura 2.9 Variação em relação à temperatura do inverso da susceptibilidade ($1/\chi$) de um material paramagnético (lei de Curie) e de um material ferromagnético acima da temperatura de ordem magnética. Figura extraída da referência [46].

A lei de Curie é definida como:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} \quad (2.3)$$

onde T é a temperatura e C é a constante de Curie.

A susceptibilidade magnética sofre uma queda com o aumento da temperatura. Tal comportamento é devido ao aumento da razão energia térmica sobre energia dos momentos magnéticos atômicos na presença de um campo magnético externo. Existe, também, o paramagnetismo de Pauli [48,49], no qual a susceptibilidade magnética é praticamente constante com a temperatura.

Em muitos materiais, faz-se necessário uma adaptação na lei de Curie que leve em conta interações de curto alcance e o campo interno do material. Em aproximação de campo médio, a expressão mais geral que descreve o comportamento paramagnético da matéria é conhecida como lei de Curie-Weiss, dada por:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C} \quad (2.4)$$

na qual θ é a temperatura de Curie-Weiss característica do material.

Pode-se relacionar o valor experimental do momento magnético com a constante de Curie efetivo através da seguinte relação:

$$C = \frac{\mu_{eff}^2}{8} \quad (2.5)$$

sendo μ_{eff} o momento magnético efetivo [45].

Já o valor experimental de θ indica o tipo de ordenamento magnético que o material apresenta, podendo, dentre outros, ser classificados como ferromagnéticos e antiferromagnéticos. Sendo assim, a temperatura de Curie-Weiss estipula um ordenamento:

- Ferromagnético, caso $\theta > 0$. Ou seja, o campo molecular age no mesmo sentido do campo magnético externo aplicado, de forma a alinhar os momentos magnéticos elementares paralelos uns aos outros, aumentando assim a susceptibilidade magnética.
- Antiferromagnético, caso $\theta < 0$. Neste caso, o campo molecular atua em sentido oposto ao do campo magnético externo aplicado, diminuindo assim a susceptibilidade magnética. No ordenamento antiferromagnético, os momentos magnéticos são alinhados em pares com sentidos inversos uns aos outros, resultando a princípio numa magnetização nula na ausência de campo externo. Quando sob a ação de um campo externo, a magnetização será pequena, porém não-nula.

2.4.3. Ferromagnetismo

Sistemas ferromagnéticos são caracterizados por um alinhamento paralelo espontâneo dos momentos magnéticos atômicos vizinhos, com ordem de longo alcance. Sendo assim, formam-se domínios magnéticos — pequenas regiões do material em que os momentos

magnéticos dos átomos estão alinhados paralelamente. Essa divisão do material em pequenos domínios ocorre para diminuir a energia do sistema.

P. Weiss propõe que cada momento magnético individual é orientado sob a influência dos outros momentos magnéticos, sendo tal interação de maior magnitude conforme mais próximo os átomos vizinhos estão. Esta ordem induzida gera campos magnéticos localizados dentro e fora do material. Acima de certa temperatura, chamada de temperatura de Curie (T_C), a energia térmica passa a ser muito grande se comparada às interações magnéticas entre os íons, e o material se torna paramagnético.

Na Figura 2.10, tem-se a curva da variação da magnetização e do inverso da susceptibilidade conforme o aumento da temperatura. A partir da T_C , o gráfico do inverso da susceptibilidade tende a uma reta, levando a uma curva característica de um material paramagnético. Também, é representado o alinhamento paralelo entre os momentos magnéticos dos átomos vizinhos, demonstrando um possível domínio ferromagnético.

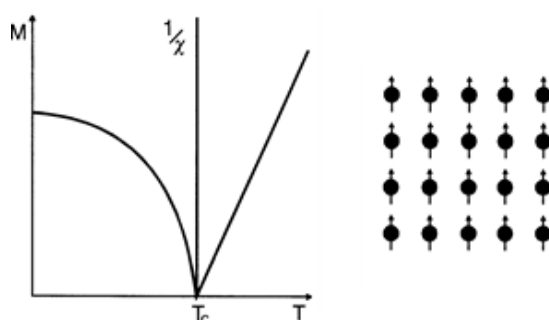


Figura 2.10 Dependência da magnetização M e do inverso da susceptibilidade ($1/\chi$) conforme o aumento da temperatura e, também, a representação esquemática do ferromagnetismo. Figura modificada da referência [46].

A magnetização de um ferromagneto, de maneira geral, só é observada se previamente for aplicado um campo externo ao material. Após tal aplicação, ocorre o favorecimento dos domínios cuja direção está alinhada com o mesmo campo. Além disso, domínios cujas direções divergem da direção do campo magnético externo aplicado sofrem torque, ou seja, uma tendência de rotação no sentido de se orientarem paralelamente ao campo externo.

Mesmo após desligar o campo magnético externo aplicado, a magnetização de alguns materiais não vai a zero. Isso ocorre pois os limites (paredes) dos domínios não retornam totalmente às suas posições originais após a remoção do campo, ou seja, o processo não é

reversível. Sendo assim, alguns materiais permanecem magnetizados mesmo quando não há campo magnético externo aplicado. Tal magnetização é denominada de remanente.

2.4.4. Antiferromagnetismo

Assim como no ferromagnetismo, nos materiais antiferromagnéticos ocorrem interações magnéticas entre os íons, porém tais interações de troca levam os átomos vizinhos a assumirem orientações de spin antiparalelas, resultando assim em uma magnetização resultante nula na ausência de campo externo.

A Figura 2.11, a seguir, ilustra o acoplamento antiferromagnético. Observa-se que este acoplamento ocorre abaixo de uma temperatura de transição magnética denominada temperatura de Néel (T_N). Também, pode-se notar que em baixas temperaturas a magnetização do sistema antiferromagnético é baixa, devido à orientação antiparalela dos spins, e positiva, uma vez que um campo magnético positivo induz um torque que rotaciona alguns spins na direção do campo. À medida que a temperatura aumenta, a energia térmica permite que um número cada vez maior de spins rotacionem na direção do campo aplicado, levando ao aumento da magnetização.

Porém, a partir de T_N , o comportamento antiferromagnético deixa de ser dominante e o material passa a se comportar como paramagnético. Isso porque a agitação térmica tende a orientar os momentos de dipolo magnético em direções aleatórias, desvinculando da direção preferencial impelida pelo campo magnético externo. Ainda na Figura 2.11, mostra-se a curva da inversa da susceptibilidade magnética, evidenciando assim o comportamento paramagnético do material para temperaturas acima de T_N .

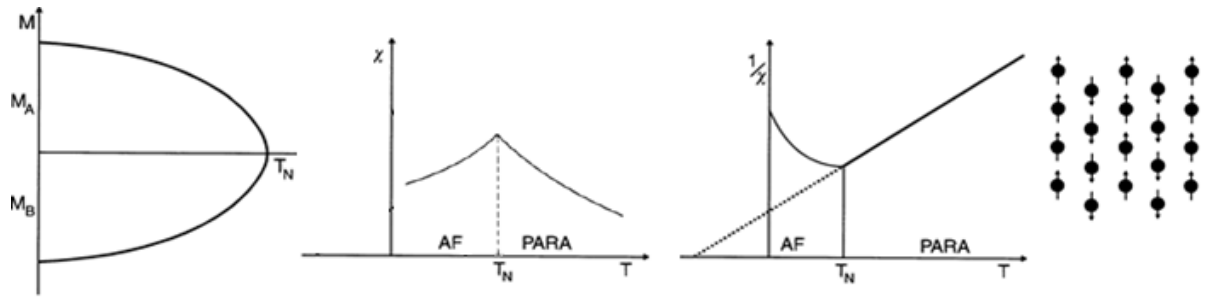


Figura 2.11 Representação esquemática da variação, em relação à temperatura, da magnetização das duas sub-redes de um material antiferromagnético; também, da variação da suscetibilidade e seu inverso com a temperatura; e representação esquemática do antiferromagnetismo. Figura modificada da referência [46].

2.4.5. Ferrimagnetismo

O ferrimagnetismo é uma ordem magnética na qual existem duas ou mais espécies de átomos diferentes com momentos magnéticos colineares. O acoplamento dos íons é antiparalelo e seus momentos magnéticos possuem diferentes magnitudes, resultando assim em uma magnetização resultante não nula.

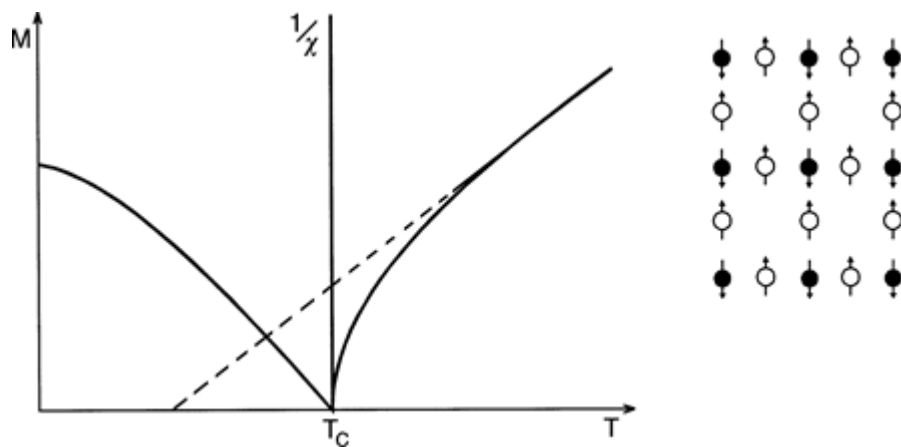


Figura 2.12 Representação esquemática da variação da magnetização e do inverso da suscetibilidade em função da temperatura de um material ferrimagnético; Também, representação esquemática do ferrimagnetismo. Figura modificada da referência [46].

O comportamento dos materiais ferrimagnéticos se assemelha ao dos ferromagnéticos, como podemos ver na Figura 2.12. Apesar do acoplamento dos íons ser antiparalelos, a

diferença de magnitude entre os momentos de dipolos magnéticos garante uma magnetização resultante similar a de um material ferromagnético.

Como as perovskitas duplas possuem metais de transição diferentes em seus sítios B, os momentos magnéticos dos íons possuem diferentes magnitudes e, conseqüentemente, muitos compostos PD apresentam comportamento ferrimagnético [50].

2.5. Efeito Exchange Bias

Histerese, em um sentido mais amplo, pode ser definida como a tendência de conservar parte de suas propriedades na ausência do estímulo que as geraram [51]. No caso da investigação de propriedades magnéticas, a curva de histerese magnética mede a magnetização em função do campo magnético externo aplicado (Figura 2.13), ou seja, tem-se como eixo vertical a magnetização enquanto no eixo horizontal tem-se o campo magnético externo aplicado.

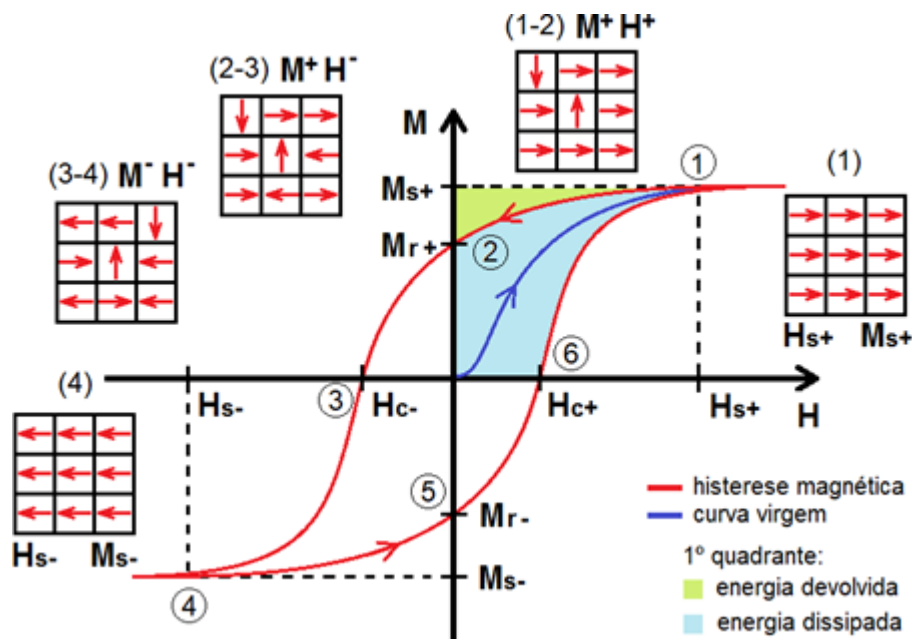


Figura 2.13 Curva característica da histerese magnética de um material ferromagnético convencional.

A curva virgem é relatada em azul enquanto o ciclo da histerese, em vermelho. Extraída de [52].

Partindo de um material desmagnetizado, ou seja, de $\mathbf{H} = \mathbf{0}$ e $\mathbf{M} = \mathbf{0}$, a curva virgem é produzida conforme a intensidade de \mathbf{H} aumenta gradativamente. Este aumento de \mathbf{H} influencia os momentos e os domínios magnéticos a saírem dos seus posicionamentos aleatórios para se

orientarem na direção do campo externo aplicado, gerando uma pronunciada magnetização no material.

Quando todos os momentos magnéticos estiverem orientados paralelos ao campo \mathbf{H} , a magnetização terá alcançado seu valor limite, chamada assim de magnetização de saturação \mathbf{M}_s . O campo externo responsável por tal magnetização é conhecido como campo de saturação \mathbf{H}_s . Já os símbolos de + e – são utilizados para especificação dos valores positivos e negativos de acordo com o referencial adotado.

Ainda na Figura 2.13 são mostradas situações nas quais as setas mostram o comportamento qualitativo dos momentos magnéticos, sendo gradualmente modificados pela presença do campo externo. Em (1), todos os momentos estão alinhados na mesma direção e sentido do campo, região de máximo valor de magnetização já que o sistema se encontra saturado. Já em (1-2), o campo é reduzido continuamente até zero, enquanto parte dos momentos magnéticos tendem a se orientarem em outras direções, diminuindo assim a magnetização líquida até o valor da magnetização remanente \mathbf{M}_R quando o $\mathbf{H} = \mathbf{0}$. No trecho (2-3), o campo \mathbf{H} é continuamente aumentado em sentido oposto ao inicial, reduzindo assim a magnetização até o valor de $\mathbf{M} = \mathbf{0}$; o campo necessário para atingir $\mathbf{M} = \mathbf{0}$ é chamado de campo coercivo \mathbf{H}_c . Ao continuar aumentado o campo externo (negativo), a magnetização toma sentido contrário aos dos trechos citados acima, situação essa descrita no trecho (3-4). Por fim, na situação (4) ocorre a saturação da magnetização similar à que ocorreu em (1), porém com sentido contrário.

As curvas de histerese de materiais magnéticos convencionais FM, AFM ou FIM livres (sem nenhuma outra fase magnética) são, usualmente, simétricas tanto em relação ao eixo da magnetização quanto ao do campo magnético. Alguns materiais, porém, apresentam uma anisotropia magnética quando submetidos ao ciclo de histerese que gera assimetria na curva resultante, sendo o deslocamento geralmente observado no eixo \mathbf{H} e no sentido contrário ao do primeiro campo magnético aplicado. Tal fenômeno foi denominado de efeito *exchange bias* (EB). Modelos foram propostos com a intenção de explicar o efeito observado, como o modelo intuitivo de Meiklejohn [53]. Sua proposta considera a interação dos spins na interface entre um material ferromagnético e um antiferromagnético para explicar qualitativamente o efeito EB. A análise consistiu em considerar que os spins ferromagnéticos da fronteira exerciam influência de acoplamento colinear, através de interações de troca, com os spins antiferromagnéticos, privilegiando assim uma orientação específica onde os momentos da

região antiferromagnética da interface se orientassem paralelamente aos momentos ferromagnéticos.

O modelo pode ser compreendido considerando um sistema magnético acoplado do tipo FM—AFM com a temperatura de Curie T_C maior que a temperatura de Néel T_N . O processo de resfriamento na presença de um campo magnético externo H_{FC} (*field cooled* — FC) se inicia a uma temperatura T tal que todos os spins do FM estejam orientados favoravelmente ao H_{FC} enquanto os spins do AFM estejam ainda na fase paramagnética, ou seja, $T_N < T < T_C$. À medida em que a temperatura diminui, os spins da camada AFM se orientam antiferromagneticamente ao alcançar a T_N , de modo que a magnetização da fase AFM seja nula. Todavia, na interface de contato, os spins AFM se alinham paralelamente aos spins FM, como pode ser visto na Figura 2.14.

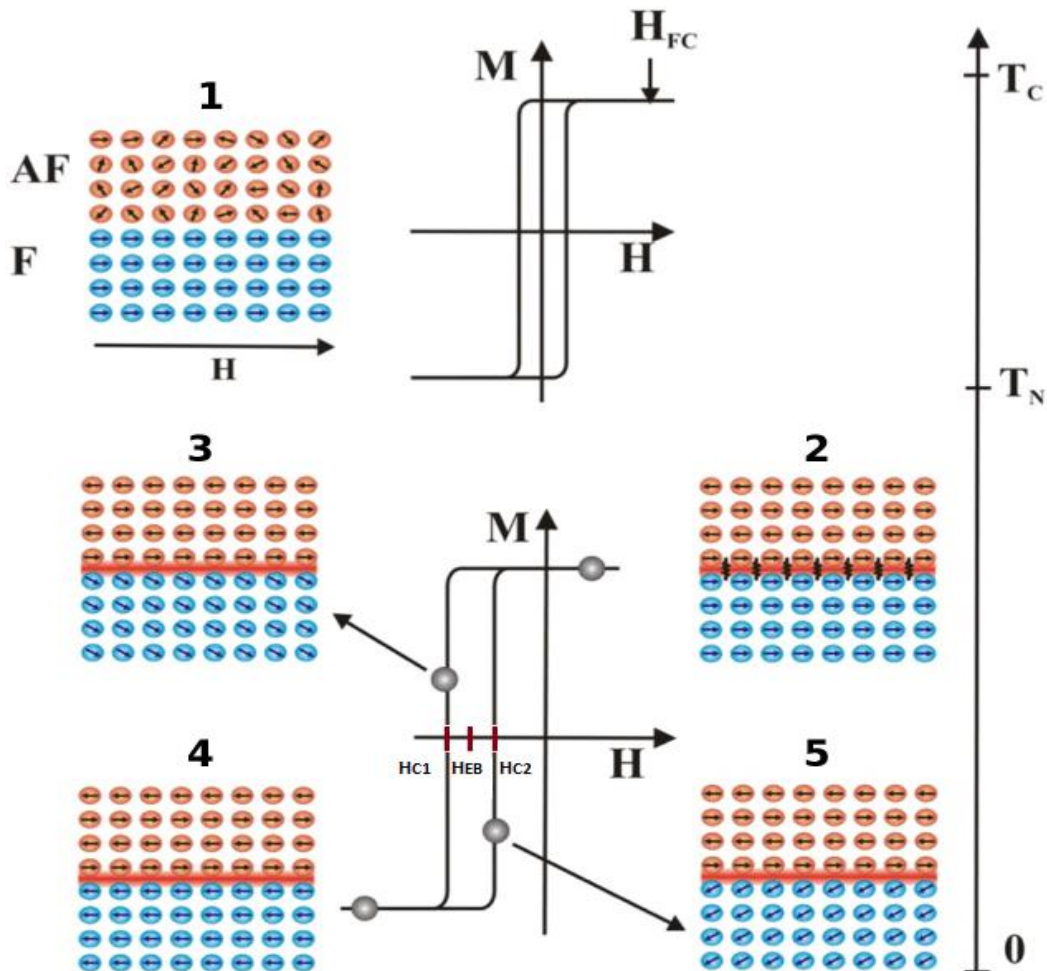


Figura 2.14 Modelo esquemático do fenômeno exchange bias de um sistema bicamadas. Adaptada de [54].

Durante o ciclo completo de uma medida de histerese magnética, $\mathbf{M}(\mathbf{H})$, o campo magnético inverte o seu sentido por pelo menos duas vezes. Quando isso acontece, os spins da fase FM acompanham as inversões do campo, porém na interface onde existe o acoplamento com a fase AFM, a rotação acontece com maior dificuldade na passagem de campo positivo para negativo (de 3 para 4 na Figura 2.14). Isso se dá porque existe uma contribuição de um torque gerado pela interação com os momentos dipolo magnético AFM vizinhos apontando no sentido contrário ao torque do campo externo. Sendo assim, torna-se necessário a aplicação de um campo de maior intensidade para superar a contribuição dos spins AFM, resultando em um aumento do campo coercivo \mathbf{H}_{C1} .

À medida que o ciclo de histerese avança, os spins do material FM se alinham no sentido do campo de modo a atingir a magnetização de saturação negativa. Posteriormente, ao variar novamente o campo no sentido de valores positivos para completar o ciclo, a segunda rotação dos spins FM da interface acontece com maior facilidade, pois as contribuições dos torques AFM estão alinhadas no mesmo sentido do campo externo, resultando em uma mais fácil magnetização e conseqüentemente permite que a camada FM seja desmagnetizada com um campo coercivo menor \mathbf{H}_{C2} . A curva se completa quando os spins FM atingirem a magnetização de saturação inicial.

Define-se o campo coercivo \mathbf{H}_C como a metade da largura da curva de histerese para $\mathbf{M} = \mathbf{0}$, e o campo *exchange bias* \mathbf{H}_{EB} como o campo que mede o deslocamento da curva de histerese em relação a origem (podem ser vistos nas Figura 2.15):

$$\mathbf{H}_C = \frac{|\mathbf{H}_{C1} - \mathbf{H}_{C2}|}{2} \quad (2.6)$$

$$\mathbf{H}_{EB} = \frac{|\mathbf{H}_{C1} + \mathbf{H}_{C2}|}{2} \quad (2.7)$$

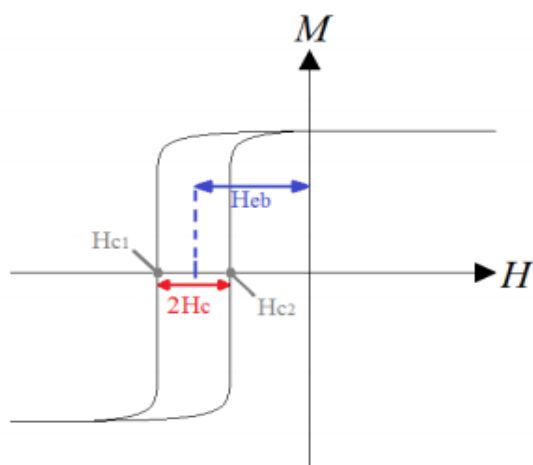


Figura 2.15 Figura esquemática de uma curva de magnetização apresentando o efeito exchange bias, e ilustrando os respectivos campos. Extraída de [55].

O efeito *exchange bias* é fortemente relacionado à temperatura. Percebe-se que ao elevar a temperatura até certo valor T_B (temperatura de bloqueio) o efeito some, o que pode estar relacionado ao tamanho dos grãos interfaciais ou à anisotropia de fase AFM [14].

Por muitas décadas acreditou-se que o efeito EB só poderia ser alcançado caso o material fosse resfriado na presença de um campo magnético externo ou quando um campo externo fosse aplicado durante a sua fabricação. Pouco tempo atrás, foram descobertos alguns compostos que apresentam tal efeito de forma espontânea, ou seja, mesmo quando resfriados na ausência de campo externo. Este fenômeno é chamado de *exchange bias* espontâneo (*SEB* — *spontaneous exchange bias*, do inglês). Acredita-se que a presença de uma fase *spin glass* (SG) seja necessária para a observação do efeito SEB [8].

Um dos principais objetivos deste trabalho é contribuir para o entendimento dos mecanismos microscópicos que regem o fenômeno SEB. Recentemente, um modelo para explicar a correlação entre tais fenômenos foi proposto baseado na dinâmica não convencional dos momentos da fase SG durante a medição de um ciclo de histerese [18]. Porém, este modelo não consegue descrever completamente o fenômeno, já que muitos detalhes referentes aos mecanismos microscópicos que regem o efeito SEB ainda não são muito bem conhecidos. Não se sabe ao certo, por exemplo, qual o papel que a estrutura cristalina exerce no efeito SEB. Sendo assim, a síntese e investigação de novos sistemas SEB se faz necessária e é neste contexto que o presente trabalho se desenvolve.

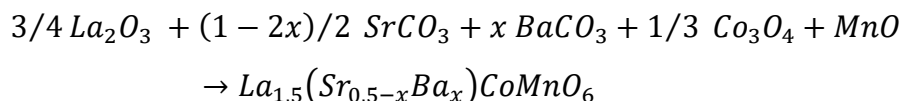
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Este capítulo é dedicado a uma breve descrição das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho.

3.1. Síntese de Amostras por Reação de Estado Sólido

Os compostos da série $La_{1,5}(Sr_{0,5-x}Ba_x)CoMnO_6$ foram sintetizados pela técnica de Reação de Estado Sólido convencional. Este método de síntese é bastante utilizado por ser simples, rápido e barato, não exigindo equipamentos caros. A técnica consiste em misturar quantidades estequiométricas e em forma de pó dos elementos que compõem o policristal a ser formado e, em seguida, faz-se um aquecimento do material em um forno. Este tratamento térmico pode ser feito em diferentes tipos de atmosfera, como por exemplo Argônio, Oxigênio, vácuo ou até mesmo o ar ambiente. Já a temperatura utilizada no aquecimento deve ser alta o suficiente para garantir a formação da fase e, também, menor que a temperatura de fusão dos elementos. Normalmente é necessário mais de um aquecimento e após cada aquecimento o material deve ser misturado novamente, podendo, também, ser pastilhado em um formato que facilite medidas posteriores.

No caso específico da série estudada $La_{1,5}(Sr_{0,5-x}Ba_x)CoMnO_6$, foram utilizados os óxidos precursores La_2O_3 , $SrCO_3$, $BaCO_3$, Co_3O_4 e MnO , cuja reação química não balanceada segue:



Para alcançar a fase desejada, misturou-se os óxidos precursores em um almofariz de ágata, até atingirem uma coloração homogênea. Em seguida, o pó foi colocado em um cadinho de alumina e submetido ao primeiro tratamento térmico que consistiu em uma rampa de $5^\circ C/min$ até atingir $750^\circ C$, temperatura na qual as amostras ficaram em banho térmico por 10h, em atmosfera ambiente. Posteriormente, houve um resfriamento térmico de $5^\circ C/min$ até a temperatura ambiente.

Após o primeiro tratamento térmico, o material foi novamente misturado para, então, iniciar o segundo tratamento térmico que consistiu numa rampa de aquecimento de 3°C/min até atingir a temperatura de 1400°C por 12h. Após o banho térmico, o sistema foi resfriado numa taxa de 3°C/min até a temperatura ambiente. O terceiro tratamento térmico foi feito de forma idêntica ao segundo, com exceção da inclinação/declinação da rampa de aquecimento/resfriamento que foi de 2°C/min e do tempo no forno que foi de 24h.

Posteriormente a este processo, o material foi novamente misturado, e, desta vez, prensado em forma de pastilha para viabilizar medidas posteriores. Com o material pastilhado, o quarto (e último) tratamento térmico se deu por uma rampa de aquecimento de 2°C/min até alcançar a temperatura de 1400°C, a qual permaneceu por 24 h. Por fim, o resfriamento térmico utilizado foi de 1°C/min até atingir a temperatura ambiente. Um esquema de todos os processos do tratamento térmico pode ser visto na Figura 3.1.

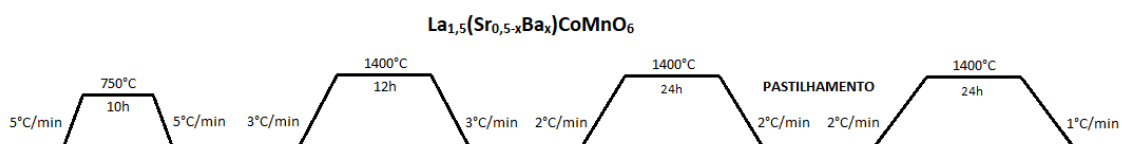


Figura 3.1 Processo de tratamento térmico e pastilhamento dos compostos $\text{La}_{1,5}(\text{Sr}_{0,5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$.

Após os procedimentos térmicos descritos, obteve-se as fases desejadas das amostras policristalinas da série $\text{La}_{1,5}(\text{Sr}_{0,5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$. Devemos comentar que, como alguns dos compostos investigados neste trabalho ainda não haviam sido reportados na literatura, os procedimentos acima descritos foram estabelecidos após algumas tentativas de síntese, tomando como base procedimentos descritos na literatura para compostos similares [21]. Por fim, cabe destacar também que não conseguimos sintetizar em fase única compostos com concentrações $0 < x < 0.2$. As tentativas realizadas utilizando a rota de síntese acima descrita e outras similares resultaram em fases espúrias.

3.2. Difração de Raios-X

A difratometria de raios-X corresponde a uma das técnicas mais importantes na caracterização microestrutural de materiais. Esta técnica surgiu quando Bragg, ao analisar o diagrama de von Laue, percebeu que as redes cristalinas serviriam como grades de difração de raios-X, desde que o comprimento de onda λ do feixe incidente fosse da ordem de grandeza das distâncias interatômicas do cristal [56].

Ao disparar feixes de raios-X em uma amostra cristalina, parte do feixe incidente é refletido de forma regular, de modo que o ângulo de incidência corresponda ao ângulo refletido, como pode ser visto na Figura 3.2. Observa-se um padrão de difração com picos onde as ondas refletidas se somam de forma construtiva.

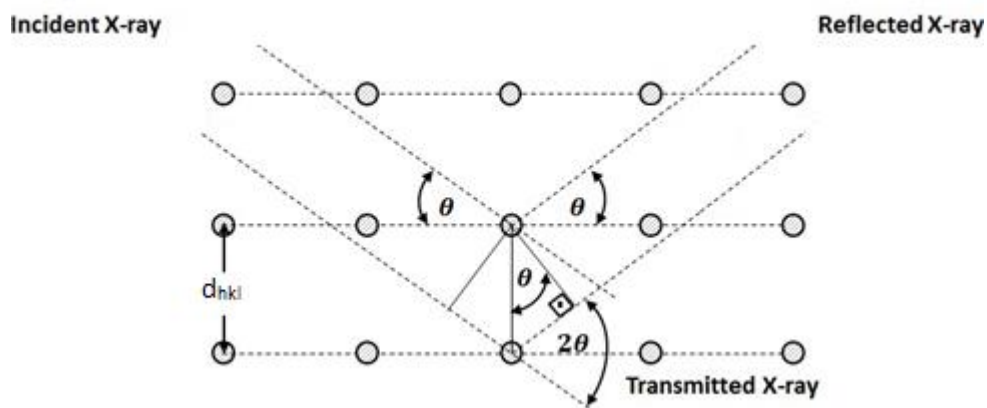


Figura 3.2 Esquemática do espalhamento de feixes devido a interação dos raios-X com a rede cristalina. Extraída da referência [57].

Com isso, deduz-se uma das equações mais importante na teoria da difração, conhecida como Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta; \quad n = 1,2,3 \dots \quad (3.1)$$

Essa equação relaciona o comprimento de onda do feixe incidente λ e o ângulo entre o vetor de propagação do feixe de onda incidente/refletida e o plano de espalhamento θ .

Já a distância entre os planos paralelos d_{hkl} no espaço real para sistemas cristalinas cúbicos, tetragonais e ortorrômbicos, é definida como:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

onde h, k, l são os índices de Miller e a, b, c são as constantes cristalográficas da rede no espaço real.

Devido à periodicidade da estrutura cristalina, pode-se condensar o estudo do padrão de difração em torno da célula unitária e suas vizinhanças próximas. Assim, a onda incidente, ao atingir essa estrutura periódica, é espalhada com várias fases diferentes, e os picos de difração se dão quando essas fases interferirem construtivamente.

Os fótons do feixe de raios-X incidentes interagem com a nuvem eletrônica que cerca o núcleo dos átomos, sendo a seção transversal dessa interação proporcional ao número atômico Z . Por isso, estruturas compostas por átomos leves não podem ser determinadas com boa precisão, e a posição exata de alguns átomos não pode ser resolvida.

A amplitude de espalhamento da onda é dada por:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp [2\pi(u_j h + v_j k + w_j l)] \quad (3.3)$$

onde j é o índice do átomo na célula unitária com coordenadas atômicas u_j, v_j e w_j , e f é o fator de forma, que depende diretamente do número atômico.

Caso o experimento seja feito com a amostra na forma de pó, os picos de difração com intensidade proporcional a $|F_{hkl}|^2$ (para um ângulo 2θ) serão observados somente se a condição de Bragg for satisfeita [58].

Neste trabalho, as propriedades estruturais dos materiais foram inicialmente verificadas a partir de dados de difração de raios-X obtidos no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI). O aparato instrumental utilizado consiste em um difratômetro Bruker D8 Discover. Utilizou-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) acoplado a um monocromador Johansson para $K_{\alpha 1}$ operando em 40KV e 40mA, configuração Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$). Os difratogramas das seis amostras investigadas foram obtidos em temperatura ambiente, para um intervalo em 2θ de 10° a 90° , com passo de $0,01^\circ$. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante cada medida.

A partir dos difratogramas obtidos, podemos obter informações acerca da estrutura cristalina de cada amostra. Para uma determinação detalhada das propriedades estruturais dos materiais de interesse utilizamos o método de refinamento de Rietveld.

3.3. Método Rietveld

O método de Rietveld [59] é utilizado para refinar estruturas cristalinas com base nos dados de difração de raios-X ou nêutrons por pó. O processo de refinamento consiste em aproximar o padrão de difração calculado com base na estrutura cristalina com o padrão de difração observado.

No refinamento de Rietveld, a quantidade:

$$S = \sum_i w_i (Y_{i(obs)} - Y_{i(calc)})^2 \quad (3.4)$$

dada pela diferença ponderada entre os padrões de difração observado e calculado é minimizada pelo método dos mínimos quadrados.

O padrão de difração calculado é obtido a partir de:

$$Y_{i(calc)}(x) = I_o \left[\sum_k k_h F_h^2 m_h L_h P(\Delta_h) + I_b \right] \quad (3.5)$$

no qual I_o é a intensidade incidente, k_h é o fator de escala para uma fase particular (caso haja apenas uma fase, $h = 1$), F_h^2 é o fator de estrutura para uma reflexão particular, m_h é a multiplicidade para uma dada reflexão, L_h é o fator de correção de intensidade, $P(\Delta_h)$ é a função de forma do pico e I_b é a contribuição do background.

Esta contribuição de background é modelada de maneira empírica a partir de uma função — geralmente polinomial — com parâmetros refináveis. Já a função de forma do pico é utilizada para modelar a forma dos picos de Bragg do padrão calculado.

Dentre as diversas funções que a função de forma do pico pode assumir, a mais apropriada para um padrão obtido por difração de raios X é a pseudo-Voigt:

$$P(\Delta_h) = \eta L + (1 - \eta)G \quad (3.6)$$

onde η é a contribuição da parte Lorentziana (L) e Gaussiana (G):

$$L(x) = \frac{2}{\pi\Gamma} \frac{1}{1 + \left(\frac{4}{\Gamma^2}\right)x} \quad (3.7)$$

$$G(x) = \frac{2}{\Gamma} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left[-\frac{4\ln 2}{\Gamma^2}x^2\right] \quad (3.8)$$

no qual Γ é a largura a meia altura.

Devido à divergência do feixe a baixos ângulos, um fator adicional deve ser colocado na função de forma do pico para que a assimetria dos picos situados a baixos ângulos seja corrigida (a espessura da amostra também pode influenciar essa assimetria) [60]. A correção da largura a meia altura Γ em função de 2θ deve ser feita separadamente para cada contribuição.

$$\Gamma_L = \frac{X \tan \theta + Y}{\cos \theta} \quad (3.9)$$

$$\Gamma_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (3.10)$$

Sendo assim, os parâmetros U, V, W, X e Y são refináveis.

A qualidade do ajuste pode ser determinada através dos parâmetros:

- Média ponderada da função de perfil

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i (Y_{i(obs)} - Y_{i(calc)})^2}{\sum_i w_i (Y_{i(obs)})^2} \right\} \quad (3.11)$$

- Qualidade do ajuste

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (3.12)$$

- Intensidade de Bragg

$$R_{Bragg} = \left\{ \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl(obs)} - I_{hkl(calc)}|}{\sum_i w_i |I_{hkl(obs)}|} \right\} \quad (3.13)$$

com $I_{hkl} = mF_{hkl}^2$, onde m é a multiplicidade do pico.

A qualidade do refinamento dependerá da proximidade do R_{wp} com o R_{exp} , ou seja, um bom refinamento terá o χ^2 próximo de 1. O erro esperado R_{exp} é obtido através do erro estatístico associado às intensidades medidas (refletindo a qualidade da medida). Já o valor de R_{Bragg} está diretamente relacionado a uma melhora no modelo estrutural durante o ajuste.

Neste trabalho, os dados de difração foram analisados através do software GSAS [61] utilizando a plataforma EXPGUI [62]. Para iniciar o processo de refinamento, deve-se fornecer ao programa o grupo espacial, assim como valores iniciais dos parâmetros de rede e das posições atômicas do sistema a ser investigado. Com esses dados, o padrão de difração teórico é calculado e, a partir da escolha do background e da função de perfil, os parâmetros podem ser refinados. Os dados de entrada para o refinamento estrutural das amostras sintetizadas nesse trabalho foram retirados de Arquivos de Informação Cristalográfica (Crystallographic Information File — CIF) obtidos em bases de dados conhecidas.

3.4. Magnetometria de Amostra Vibrante

A magnetometria de amostra vibrante (Vibrating Sample Magnetometry — VSM) é, de modo geral, uma das principais técnicas utilizadas para medir propriedades magnéticas de materiais. Seu princípio está na lei de indução magnética de Faraday, isto é, se um magneto (neste caso, a amostra magnética) é movido através de uma bobina, a variação de fluxo magnético produzida pela amostra causará, na bobina, uma força eletromotriz (voltagem) induzida.

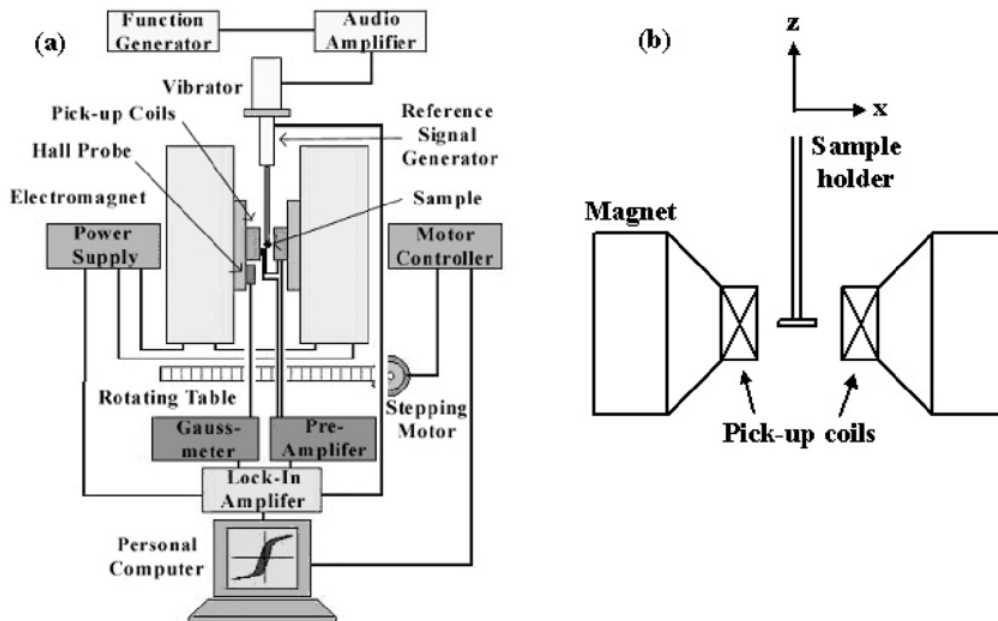


Figura 3.3 Diagrama esquemático da técnica de VSM. Modificada de [63].

A técnica de VSM [64] consiste na aplicação de um campo magnético constante sobre a amostra, fazendo com que ela se magnetize, ou seja, alinhando seus domínios magnéticos com o campo magnético externo. Assim, o momento de dipolo magnético da amostra criará um campo magnético ao redor da mesma.

Ao vibrar a amostra em uma frequência fixa próxima do conjunto de bobinas, induz-se um sinal de voltagem AC que é medido por um amplificador lock-in (eletrônica capaz de captar e amplificar o sinal induzido nas bobinas coletoras). A corrente induzida será proporcional à magnetização da amostra, podendo, através do uso de softwares, obter resultados de interesse. Um modelo do aparato experimental pode ser visto na Figura 3.3.



Figura 3.4 Modelo do Equipamento PPMS. Extraída da referência [65].

Utilizamos, neste trabalho, o equipamento comercial Physical Property Measurement System (PPMS) da Quantum Design, modelo EverCool II (modelo similar pode ser visto na Figura 3.4), instalado no laboratório PPMS do Instituto de Física da UFG, ao qual uma cabeça VSM foi acoplada para permitir a investigação das propriedades magnéticas das amostras de interesse. O PPMS utilizado possui uma bobina que propicia campos magnéticos máximos de até 9 T para medidas magnéticas e de transporte. Ele pode operar, no caso de medidas de VSM, num intervalo de temperatura de 1,8 K até 400 K.

Dois tipos de medidas foram realizados: a curva de magnetização em função da temperatura, $\mathbf{M}(T)$, e a curva de magnetização em função do campo magnético, $\mathbf{M}(\mathbf{H})$. As medidas de magnetização em função da temperatura foram feitas nos regimes *Zero Field Cooled* (ZFC), em que a amostra é resfriada a campo zero e em seguida sua magnetização é investigada enquanto a temperatura aumenta, e *Field Cooled* (FC), em que a amostra é resfriada sob a ação de um campo magnético externo e, em seguida, sua magnetização é captada enquanto a temperatura aumenta. As medidas de magnetização em função do campo magnético foram realizadas com campo máximo aplicado de 9 T, em diferentes temperaturas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização estrutural

Conforme discutido na seção 3.1, os compostos da série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$ foram sintetizados por reação de estado sólido convencional. Após a síntese de cada composto, o primeiro passo foi a realização de medidas de raios-X de pó à temperatura ambiente, a fim de verificar a formação das fases desejadas. A comparação dos difratogramas obtidos com os de compostos similares disponíveis nas bases de dados de estruturas cristalinas mostrou que as concentrações $x = 0, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4$ e 0.5 da série de interesse se formam em fase única, com estrutura perovskita. Tentativas de obter concentrações $0 < x \leq 0.15$ utilizando a mesma rota de síntese e, também, rotas ligeiramente diferentes não foram exitosas, resultando na formação de pequenas concentrações das fases espúrias BaMnO_3 e/ou BaCoO_3 . Por isso, tais concentrações não foram consideradas neste trabalho.

A fim de obter informações mais detalhadas acerca da estrutura cristalina de cada composto, realizou-se o refinamento Rietveld de cada difratograma utilizando o programa GSAS e sua plataforma EXPGUI [62,66]. A Figura 4.1 a seguir mostra o resultado gráfico do refinamento dos compostos da série, com a comparação entre o difratograma obtido experimentalmente e aquele calculado. Os refinamentos indicaram que todas as concentrações de interesse deste trabalho, $x = 0, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4$ e 0.5 , se cristalizam no grupo espacial romboédrico $R\bar{3}c$, o que era esperado uma vez que as extremidades $x = 0$ e $x = 0.5$ apresentam esta mesma simetria [21,22]. Os principais parâmetros obtidos a partir do refinamento de cada composto estão disponíveis na Tabela 4.1. Comparando os valores da tabela, observamos uma tendência de aumento dos parâmetros de rede à medida que a concentração de Ba aumenta, como esperado. Nota-se ainda que os valores dos parâmetros de rede obtidos para as concentrações $x = 0$ e $x = 0.5$ são similares aos valores já reportados para estes mesmos compostos [21,22].

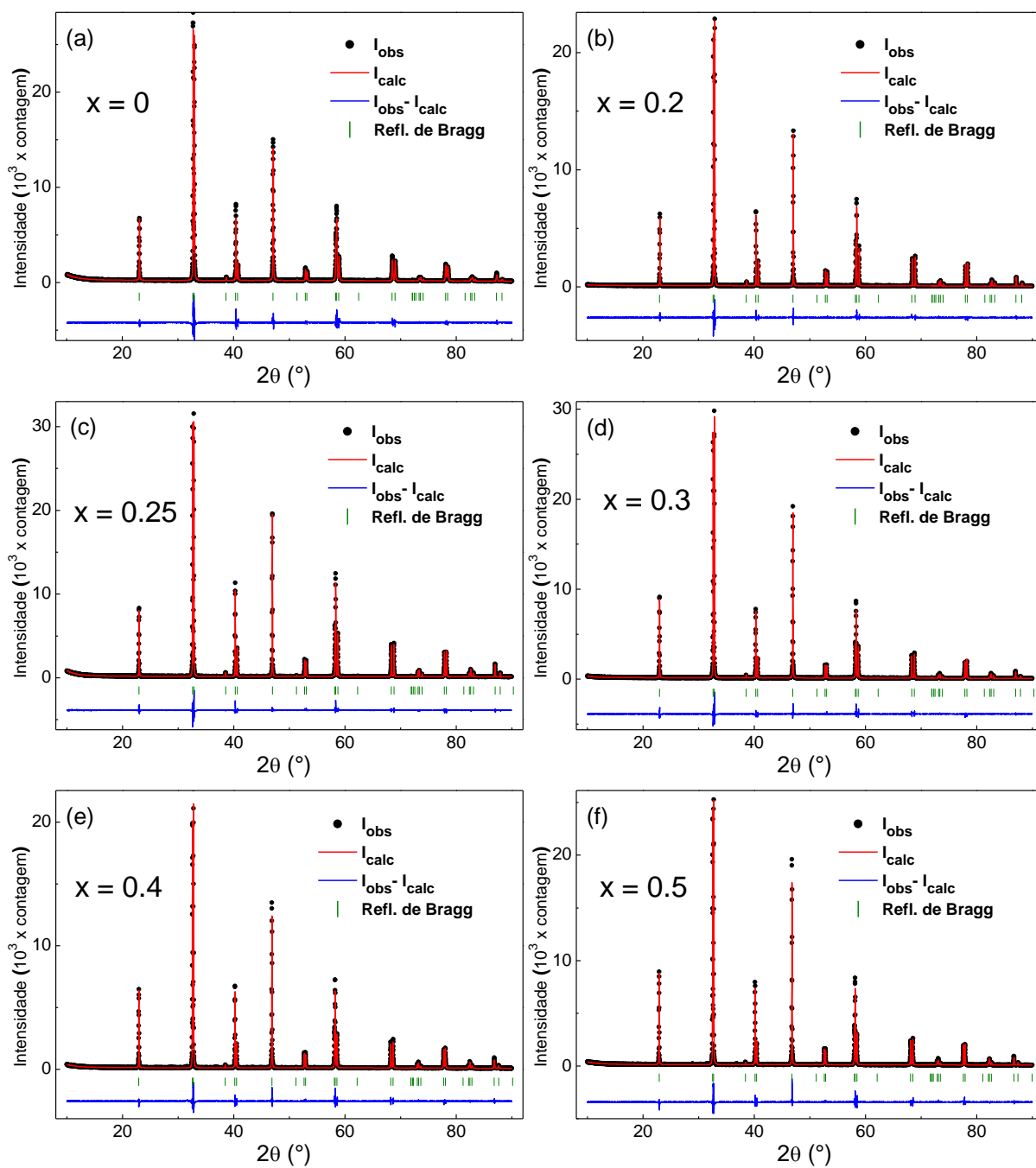


Figura 4.1 Difratomogramas dos compostos da série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$. Os pontos em preto representam os resultados experimentais, a linha vermelha mostra o difratograma calculado através do método de Rietveld, enquanto a linha azul mostra a diferença entre as curvas experimental e calculada.

As linhas verdes verticais representam as reflexões de Bragg para o grupo espacial $R\bar{3}c$.

| Composto (x) | a (Å) | c (Å) | V (Å ³) | Comp. B--O (Å) | Ângulo B--O--B (°) | R _{wp} (%) | R _p (%) |
|--------------|-----------|------------|---------------------|----------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| 0 | 5.4733(1) | 13.2575(2) | 343.95(1) | 1.9433(1) | 165.6(1) | 10.3 | 7.3 |
| 0.2 | 5.4852(1) | 13.2937(1) | 346.38(1) | 1.9508(1) | 164.3(1) | 10.8 | 8.0 |
| 0.25 | 5.4886(1) | 13.3157(1) | 347.39(1) | 1.9482(4) | 166.2(2) | 8.8 | 6.4 |
| 0.3 | 5.4885(1) | 13.3221(1) | 347.54(1) | 1.9456(4) | 167.8(2) | 10.1 | 7.6 |
| 0.4 | 5.4952(1) | 13.3531(1) | 349.2(1) | 1.9466(4) | 168.5(3) | 11.1 | 8.2 |
| 0.5 | 5.5025(1) | 13.3777(1) | 350.9(1) | 1.9475(4) | 170.4(3) | 12.1 | 8.7 |

Tabela 4.1 Principais parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento Rietveld para a série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$. Os números entre parênteses representam a incerteza no último algarismo significativo.

A Figura 4.2 a seguir mostra uma comparação da reflexão $(10\bar{2})$ entre todas as concentrações de interesse, evidenciando um sistemático deslocamento do pico para baixos ângulos à medida que a concentração de Ba (x) aumenta. Este comportamento indica um aumento dos parâmetros de rede à medida que a porção de Ba no sistema aumenta, o que é confirmado pelo aumento do volume da célula unitária evidenciado no *inset* da figura. É importante ressaltar que esse efeito era esperado, uma vez que em coordenação XII o raio iônico do Ba^{2+} (1.61 Å) é significativamente maior que o do Sr^{2+} (1.44 Å) [67]. Sabe-se que, nos compostos com estrutura perovskita, quanto maior for o raio iônico médio dos íons no sítio A maior será o volume da célula unitária do sistema [68,69].

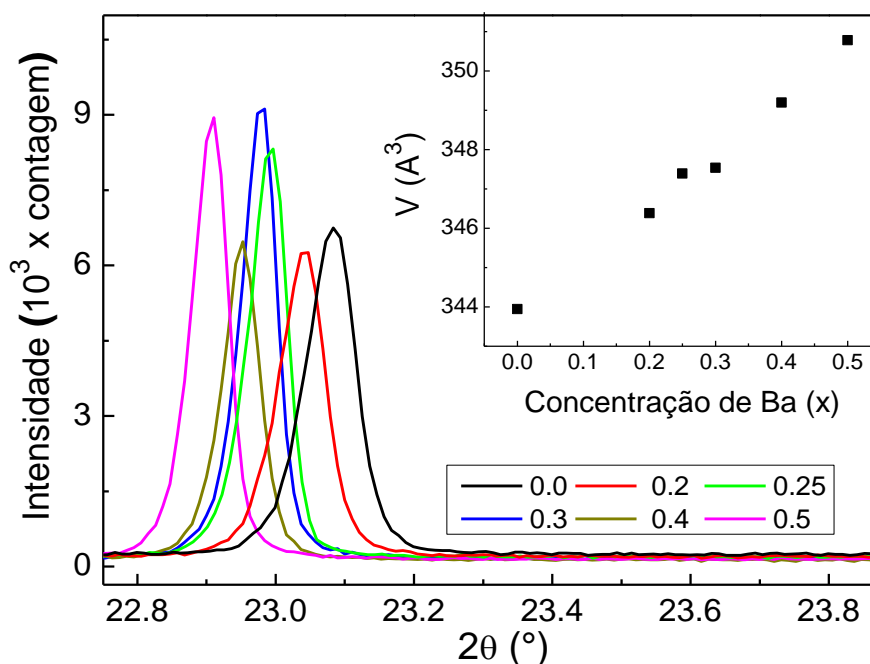


Figura 4.2 Reflexão $(10\bar{2})$ dos compostos da série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$. O inset mostra o volume da célula unitária de cada composto da série.

A Tabela 4.1 mostra os comprimentos de ligação Co/Mn—O e, também, os ângulos de ligação Co—O—Mn obtidos para cada composto a partir do refinamento Rietveld. Observa-se variações não-monotônicas dos valores obtidos, o que pode indicar uma competição entre distintos efeitos da variação nas concentrações de Ba/Sr. Por um lado, como discutido acima, a substituição parcial de Sr^{2+} por Ba^{2+} no sistema $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ leva a um aumento da célula unitária, o que costumeiramente leva ao aumento da simetria de sistemas com estrutura perovskita, uma vez que o aumento da rede permite uma melhor acomodação dos íons de oxigênio e, portanto, uma menor rotação dos octaedros de oxigênio [69]. Por outro lado, a incorporação de um novo íon no sistema, que no caso apresenta raio iônico significativamente maior que o do íon parcialmente substituído, costuma levar a distorções na rede. Assim, a combinação destes distintos efeitos levaria às variações observadas. Aqui é importante ressaltar que há uma imprecisão intrínseca a esses resultados de comprimentos e ângulos de ligação pois os mesmos dependem das posições atômicas dos íons de oxigênio. Devido à sua baixa densidade eletrônica, os íons O^{2-} apresentam baixo fator de espalhamento para fótons com comprimentos de onda da ordem dos raios-X.

Ainda com relação ao íon de oxigênio, o seu baixo fator de espalhamento para o comprimento de onda de raios-X utilizado também nos impede de obter informações precisas a respeito da sua estequiometria. É comum observar em óxidos PD algumas poucas vacâncias dos íons ao longo da rede, de modo que sua fórmula química é costumeiramente escrita como $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_{6-\delta}$, onde o parâmetro δ indica o grau de vacância dos íons de oxigênio. Apesar de não termos observado nenhum indicativo de vacância de oxigênio em nossa investigação, medidas de difração de nêutrons ou de análise termogravimétrica seriam necessárias para confirmar a estequiometria completa do oxigênio.

As propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de compostos com estrutura perovskita costumam estar fortemente correlacionadas entre si, de modo que as variações na rede cristalina discutidas acima afetarão significativamente os estados de valência e de spin dos íons de metal de transição presentes nos compostos, o que acarretará em importantes variações no magnetismo do sistema, como será discutido a seguir.

4.2. Magnetização

4.2.1. Magnetização em função da temperatura

A Figura 4.3 a seguir mostra as curvas de magnetização em função da temperatura $[M(T)]$ realizadas no composto $x = 0.25$ nos modos *zero field cooled* (ZFC) e *field cooled* (FC), nas quais foi aplicado um campo externo de 100 Oe. As curvas $M(T)$ das demais concentrações estão mostradas na Figura 4.4. Observa-se nas curvas FC de todas as amostras um comportamento típico de sistema ferromagnético, com ordenamento magnético abaixo de 200 K para todas as concentrações.

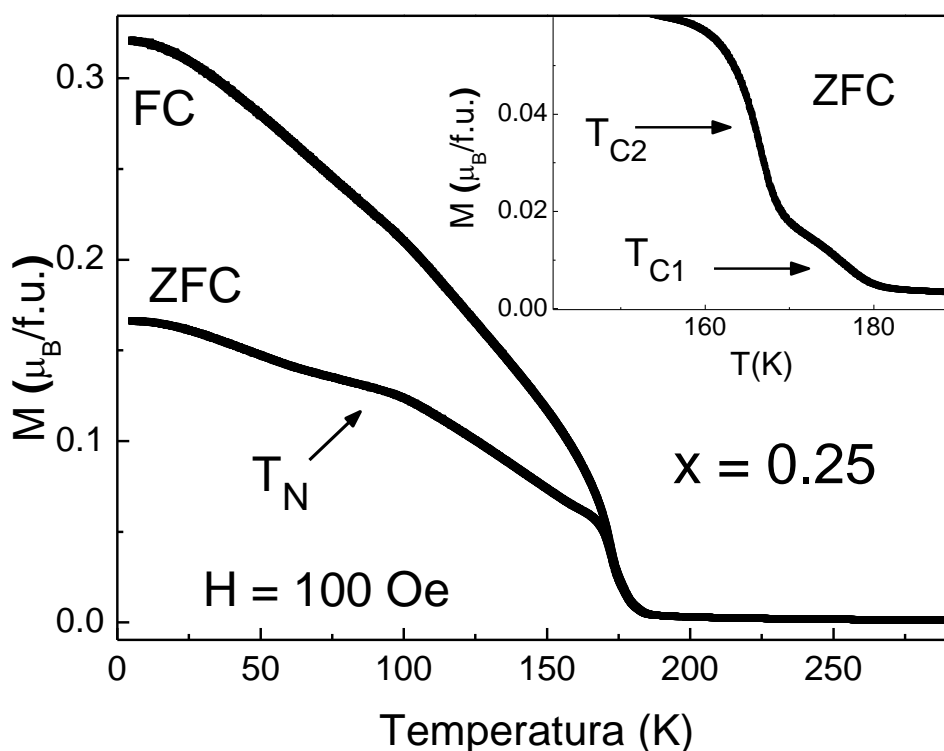


Figura 4.3 Curvas $M(T)$ medidas nos modos ZFC e FC no composto $x = 0.25$, com campo de 100 Oe aplicado. O inset mostra uma ampliação da curva ZFC, evidenciando os ordenamentos ferromagnéticos T_{C1} e T_{C2} .

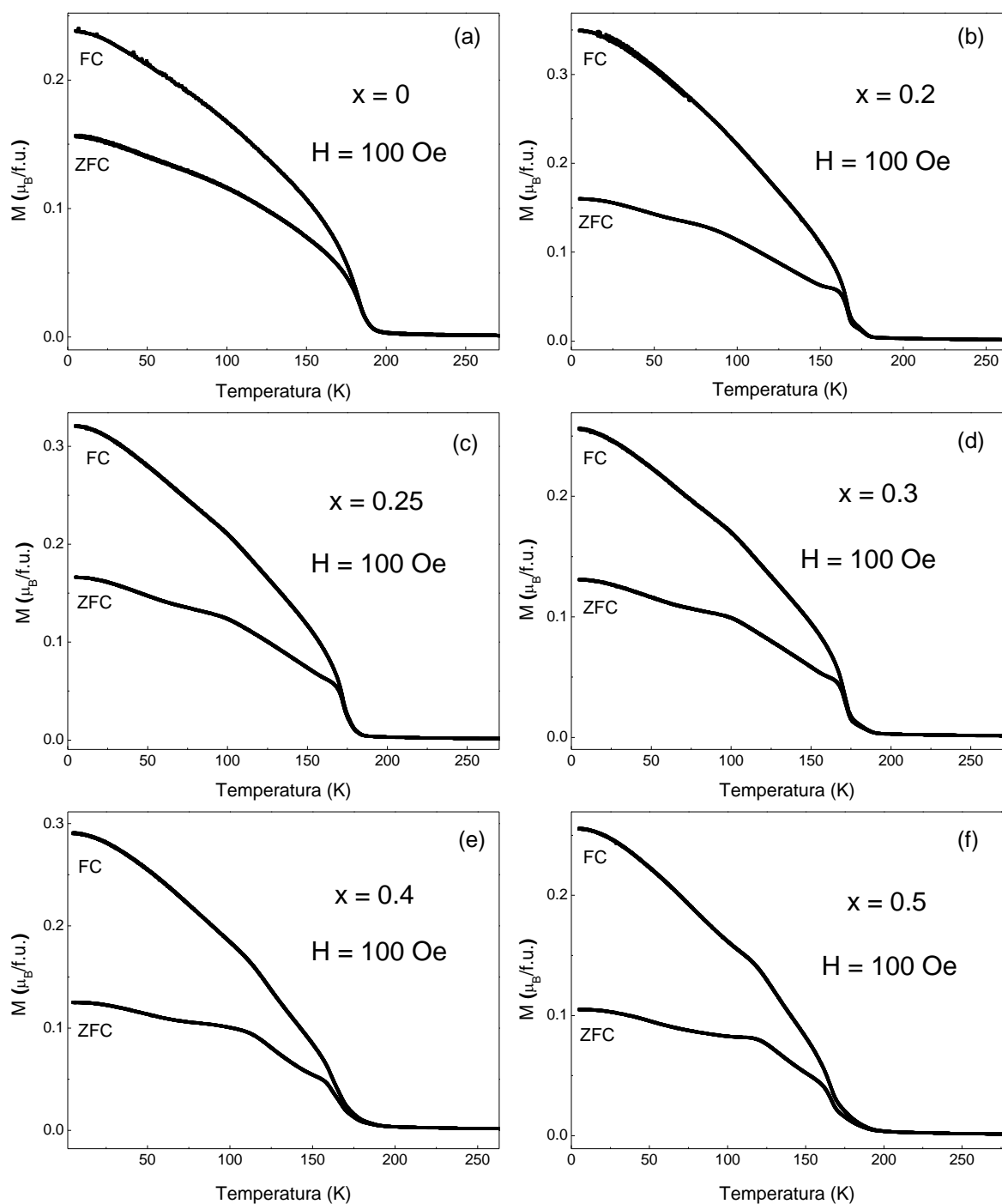


Figura 4.4 Curvas $M(T)$ medidas nos modos ZFC e FC com campo aplicado de 100 Oe nos compostos da série $La_{1.5}(Sr_{0.5-x}Ba_x)CoMnO_6$.

Uma cuidadosa investigação mostra três anomalias nas curvas ZFC dos compostos aqui investigados. Estudos prévios reportados na literatura para os compostos das extremidades, $x = 0$ e 0.5 [21,22] indicaram a presença de valência mista nos íons de Co (Co^{2+}/Co^{3+}) e Mn (Mn^{3+}/Mn^{4+}), de modo que a transição magnética observada em mais altas temperaturas, T_{C1} ,

foi associada ao acoplamento $\text{Co}^{2+}\text{—O—Mn}^{4+}$ enquanto que a segunda transição, T_{C2} , estaria relacionada ao acoplamento $\text{Co}^{3+}\text{—O—Mn}^{3+}$, ambas previstas pelas regras de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) a serem interações ferromagnéticas [30]. Já a terceira anomalia, observada em temperaturas mais baixas na curva ZFC, apresenta um ponto de máximo tipicamente encontrado em sistemas antiferromagnéticos. Os estudos prévios confirmaram que se trata de uma temperatura de transição antiferromagnética, possivelmente associada ao acoplamento antiferromagnético $\text{Co}^{3+}\text{—O—Mn}^{4+}$ [21,22], muito embora outras interações AFM, como por exemplo $\text{Co}^{2+}\text{—O—Co}^{3+}$, $\text{Mn}^{4+}\text{—O—Mn}^{4+}$ e outras, sejam possíveis neste sistema desordenado.

Embora uma investigação precisa e específica da natureza das interações magnéticas presentes neste sistema tenha sido realizada apenas para os compostos das extremidades $x = 0$ e $x = 0.5$ [21], acreditamos que as anomalias observadas nas curvas $\mathbf{M}(T)$ de todos os compostos estejam associadas aos mesmos acoplamentos entre os metais de transição, pois todas as curvas apresentam comportamento semelhante. Além disso, os íons de Sr^{2+} e Ba^{2+} não apresentam momento magnético, de modo que as diferentes proporções dos mesmos em cada composto influenciam o magnetismo do sistema apenas de maneira indireta.

A fim de evidenciar a anomalia associada à transição antiferromagnética de cada composto, realizamos também medidas $\mathbf{M}(T)$ com campo aplicado de 500 Oe. Como discutido na seção 2.4.4, a curva de magnetização típica de um sistema antiferromagnético apresenta um ponto de máximo associado à sua temperatura de transição magnética T_N . Abaixo de T_N observa-se um aumento da magnetização com a temperatura devido ao ganho de energia térmica, que permite a rotação de um número cada vez maior de momentos magnéticos na direção do campo aplicado. Acima de T_N a agitação térmica é muito maior que o acoplamento magnético entre os íons e o sistema passa a se comportar como um paramagneto.

Uma diferença fundamental entre um sistema antiferromagnético convencional e os compostos da série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$ é que para esta série aqui estudada temos múltiplas fases magnéticas com a presença de transições ferromagnéticas em temperaturas superiores à transição antiferromagnética. Desse modo, nesse sistema complexo não temos paramagnetismo em temperaturas imediatamente acima de T_N , mas sim ferromagnetismo associado aos acoplamentos $\text{Co}^{2+}\text{—O—Mn}^{4+}$ e $\text{Co}^{3+}\text{—O—Mn}^{3+}$. Apenas acima de T_{C1} a fase paramagnética é observada.

A Figura 4.5 (a) a seguir mostra as curvas obtidas com $H = 500$ O. Nesta figura, fica evidente o caráter antiferromagnético da anomalia observada abaixo de 100 K. Já a Figura 4.5 (b) mostra as temperaturas de transição antiferromagnética obtidas para todas as amostras, na qual fica claro o aumento de T_N com o aumento na concentração de Ba, x . Como será discutido adiante, tal resultado está diretamente relacionado com as variações estruturais induzidas pela incorporação do íon Ba^{2+} na rede. Ou seja, a expansão da rede leva ao aumento na proporção de íons Co^{3+} na configuração *high spin*, o que acarreta no crescimento da fase AFM relacionada ao acoplamento $Co^{3+}-O-Mn^{4+}$ e ao consequente aumento de T_N .

Os principais resultados observados nas curvas $M(T)$ estão disponíveis na Tabela 4.2, onde as temperaturas de transição ferromagnética T_{C1} e T_{C2} foram definidas como os pontos de inflexão das curvas $M(T)$, ou seja, os pontos de mínimos locais das derivadas da magnetização com relação à temperatura. A Figura 4.5 (h) mostra um trecho da curva dM/dT para o composto $x = 0.2$, evidenciando a presença de duas transições nessa região. A temperatura de transição antiferromagnética T_N , por outro lado, foi definida como sendo o ponto de máximo local na curva da magnetização, ou seja, o ponto em que a curva dM/dT cruza o eixo da temperatura, como mostra a figura 4.5 (g).

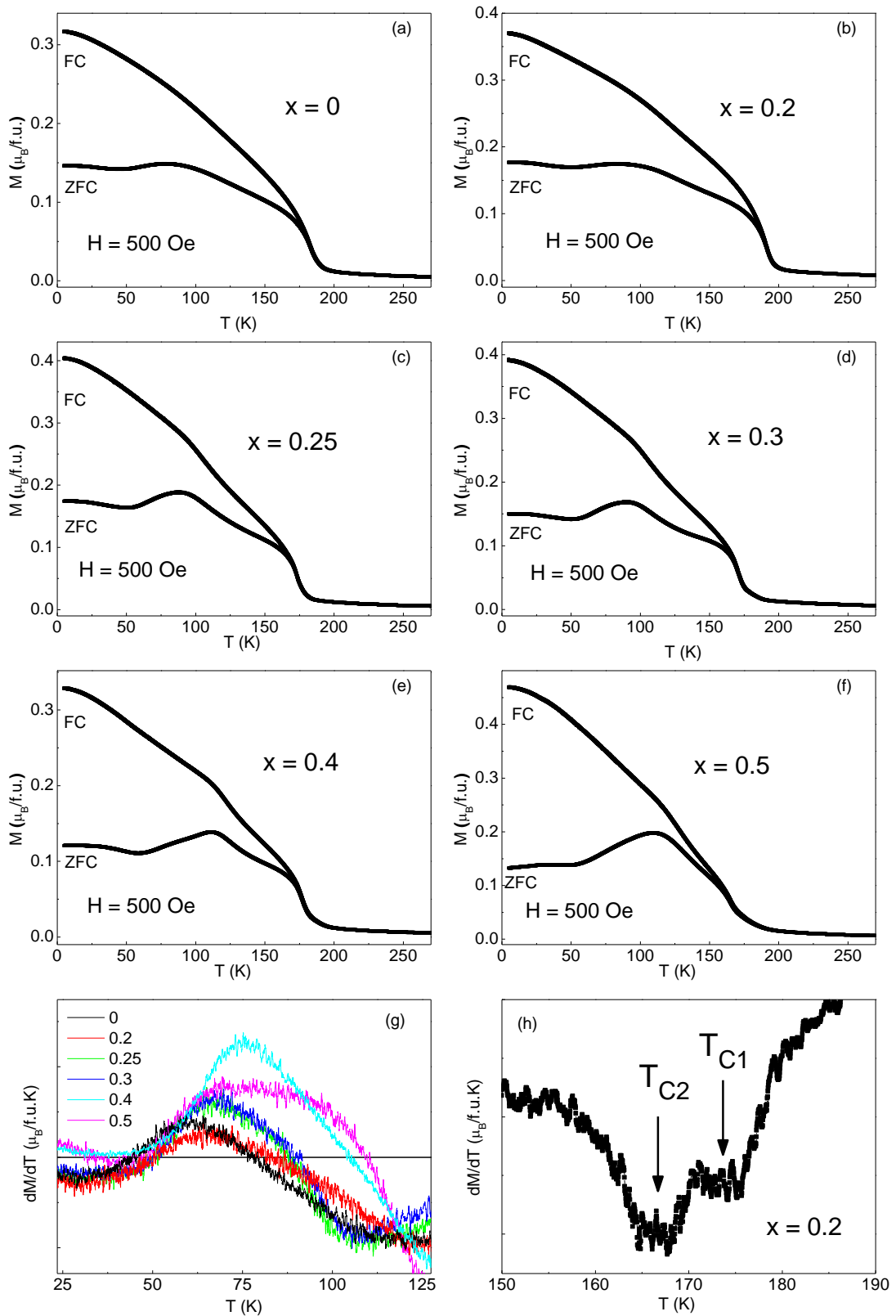


Figura 4.5 (a)-(f) curvas $\mathbf{M}(T)$ medidas nos modos ZFC e FC com campo aplicado de 500 Oe nos compostos da série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$. (g) $d\mathbf{M}/dT$ em torno da anomalia associada a T_N . (h) $d\mathbf{M}/dT$ em torno das anomalias associadas às transições ferromagnéticas para a concentração $x = 0.2$.

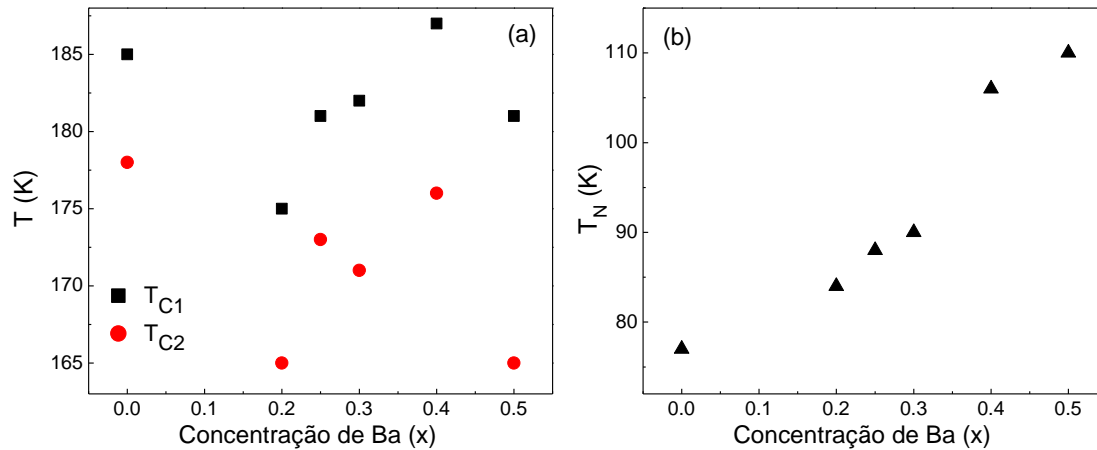


Figura 4.6 Evolução de (a) T_{C1} e T_{C2} e (b) T_N em função da concentração de Ba em $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{CoMnO}_6$.

Observa-se na Tabela 4.2 e na Figura 4.6 (a) que as variações em T_{C1} e T_{C2} são não-monotônicas, o que evidencia que distintos fatores influenciam no ordenamento magnético deste sistema. Por um lado, o aumento da rede leva a um maior distanciamento entre os íons de metal de transição, o que atua no sentido de diminuir o acoplamento magnético entre eles. Por outro lado, como será visto a seguir, tal aumento leva ao aumento do momento efetivo do sistema, o que pode atuar no sentido de aumentar o acoplamento entre os íons. Além disso, em sistemas com competição de fases magnéticas em geral o aumento de uma fase magnética costuma ocorrer em detrimento de outra, de modo que as variações em T_{C1} e T_{C2} observadas neste sistema complexo seriam influenciadas pela variação em T_N .

É importante destacar que as temperaturas de ordenamento magnético aqui descritas são ligeiramente diferentes daquelas previamente reportadas para as concentrações $x = 0$ e 0.5 [21,22]. Neste contexto, deve-se ressaltar que as amostras aqui investigadas foram obtidas através de rota de síntese ligeiramente diferente daquelas anteriormente reportadas. As propriedades físicas dos sistemas perovskita em geral são fortemente dependentes do método de preparação dos mesmos, em especial os materiais que contém Co [34]. Além disso, a proximidade entre as transições ferromagnéticas impede uma boa precisão nas estimativas de T_{C1} e T_{C2} . Medidas de magnetização AC seriam necessárias para que as temperaturas de ordenamento magnético dos materiais aqui investigados sejam verificadas com precisão.

| Concentração (x) | T _{C1} (K) | T _{C2} (K) | T _N (K) | Θ _{CW} (K) | μ _{eff} (μ _B /f.u.) | C (μ _B K/f.u.) |
|------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---|---------------------------|
| 0 | 185 | 178 | 77 | 210 | 6.3 | 1323 |
| 0.2 | 175 | 165 | 84 | 197 | 6.8 | 1340 |
| 0.25 | 181 | 173 | 88 | 193 | 7.1 | 1370 |
| 0.3 | 182 | 171 | 90 | 186 | 7.2 | 1339 |
| 0.4 | 187 | 176 | 106 | 177 | 7.4 | 1310 |
| 0.5 | 181 | 165 | 110 | 165 | 7.9 | 1304 |

Tabela 4.2 Resultados obtidos a partir das curvas $\mathbf{M}(T)$ e do ajuste das regiões paramagnéticas com a lei de Curie-Weiss.

Observamos também na Figura 4.5 uma pronunciada bifurcação entre as curvas ZFC e FC logo abaixo da temperatura de ordenamento magnético de cada composto. Isto é comum em sistemas perovskitas duplas desordenadas e com competição entre fases magnéticas, o que costumeiramente leva a comportamento do tipo *spin glass* (SG) em baixas temperaturas. A fase SG já foi confirmada em estudos anteriores para as concentrações $x = 0$ e 0.5 [21,22] e por isso é provável que os demais compostos da série apresentem o mesmo comportamento em baixas temperaturas. Pretende-se realizar em futuro próximo medidas de susceptibilidade magnética AC a fim de confirmar esta hipótese.

A partir das curvas $\mathbf{M}(T)$ ajustou-se, à altas temperaturas (acima de 350 K), as curvas da inversa da susceptibilidade, χ^{-1} , com a lei de Curie-Weiss (CW), Equação 2.4. Da análise dos coeficientes das retas obteve-se o momento magnético efetivo (μ_{eff}) e a temperatura de CW (θ_{CW}) para cada composto. A Figura 4.7 a seguir mostra a região de altas temperaturas das curvas de χ^{-1} ZFC, onde observa-se um bom ajuste da curva experimental com a lei de CW. Os resultados obtidos do ajuste com a lei de CW para cada amostra são mostrados na Tabela 4.2.

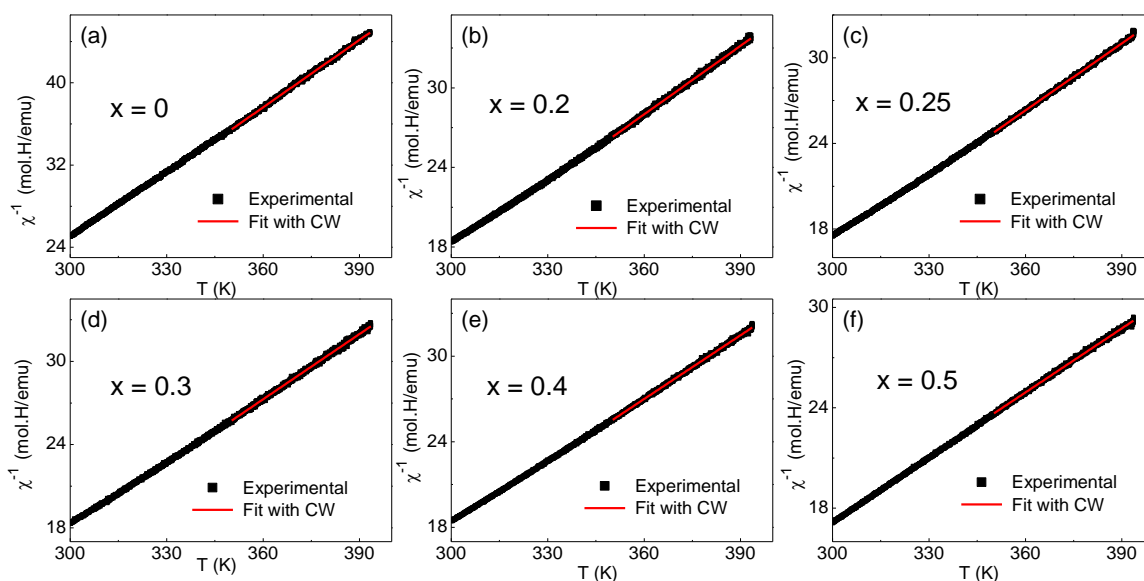


Figura 4.7 Curvas de χ^{-1} em função da temperatura obtidas a partir das medidas ZFC $M(T)$ realizadas nos compostos da série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$. As linhas vermelhas mostram o ajuste de cada curva com a Lei de Curie-Weiss.

A Figura 4.8 (a) a seguir mostra que θ_{CW} é positivo para todos os compostos da série, confirmando a predominância do acoplamento ferromagnético no sistema. Observa-se ainda sua sistemática diminuição com o aumento da concentração de Ba, o que está de acordo com o aumento de T_N observado na Figura 4.4 acima. Por outro lado, a Figura 4.8 (b) mostra que o momento efetivo μ_{eff} aumenta monotonicamente em função da concentração de Ba, indicando importantes variações nos momentos magnéticos dos íons de metal de transição presentes no sistema.

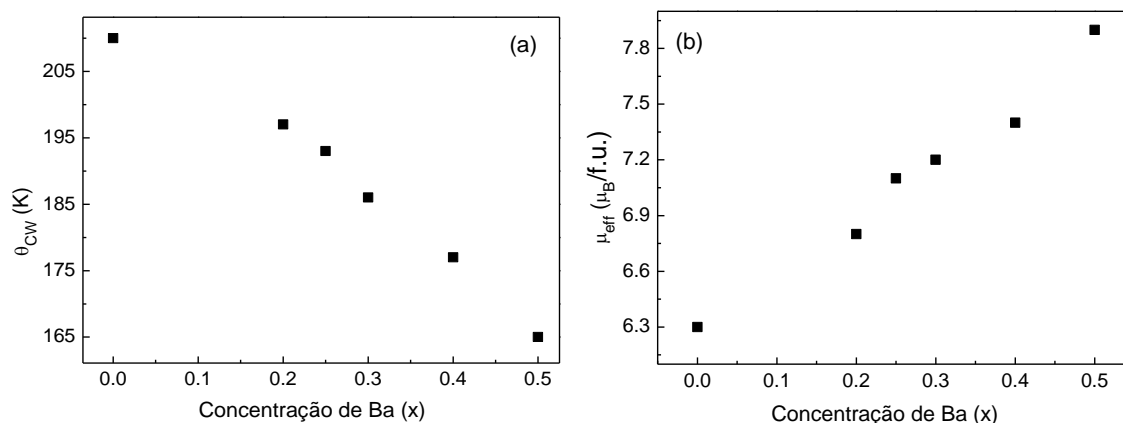


Figura 4.8 Evolução de θ_{CW} e μ_{eff} em função da concentração de Ba, resultados obtidos a partir do ajuste das curvas χ^{-1} com a lei de CW.

Uma detalhada investigação da valência dos íons de Co e Mn no sistema $\text{La}_{1.5}\text{A}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$) realizada através de medidas de absorção de raios-X mostrou que ambos os íons apresentam valência mista nestes compostos [21]. Uma vez que neste estudo estamos investigando os efeitos da substituição parcial de Sr^{2+} por Ba^{2+} , ou seja, dois íons com a mesma valência efetiva, não esperamos que as valências médias dos íons de Co e Mn sejam alteradas ao longo da série. Também, este estudo anterior indicou considerável presença de Co^{3+} nestes materiais. Este íon, quando em simetria octaédrica, é particularmente sensível a variações de campo cristalino. Perovskitas à base de Co^{3+} são muito interessantes devido à possibilidade de, nesta estrutura, este íon se apresentar em estado *high spin*, *low spin* ou mesmo *intermediate spin*. Isto se deve ao fato de a energia relacionada à repulsão coulombiana intra-orbital e a diferença de energia entre os orbitais t_{2g} e e_g , cuja degenerescência é quebrada pelos efeitos do campo cristalino, terem a mesma ordem de magnitude. Desta forma, pequenas variações na estrutura do sistema podem levar a alterações no estado de spin do Co^{3+} [34].

No caso da série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$, acreditamos que o aumento da rede cristalina devido à gradual incorporação de íons de Ba^{2+} esteja intimamente relacionada às variações do momento efetivo observadas. O aumento do espaçamento entre os íons leva a uma diminuição do efeito de campo cristalino, induzindo assim um aumento na proporção de íons Co^{3+} em configuração *high spin*. Como foi anteriormente verificado para as concentrações $x = 0$ e $x = 0.5$ [8,21] através de medidas de dicroísmo circular magnético, o estado de spin dos íons Co^{3+} está diretamente relacionado com o efeito *exchange bias* espontâneo, como será discutido a seguir.

4.2.2. Magnetização em Função do Campo

O principal objetivo deste trabalho foi investigar a influência da substituição parcial de Sr por Ba no efeito *exchange bias* espontâneo (SEB) da série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$. Para isto, mediu-se em cada amostra a magnetização em função do campo magnético [$\mathbf{M}(\mathbf{H})$]. As medidas foram realizadas à 5 K utilizando um campo externo máximo de 90 kOe, após resfriar as amostras a campo zero.

A Figura 4.9 a seguir mostra as curvas medidas, onde percebe-se um acentuado deslocamento da curva para a esquerda, caracterizando o efeito SEB [14]. Como discutido anteriormente, a magnetização deste sistema resulta da contribuição de fases ferromagnéticas e antiferromagnéticas, e ainda de possíveis fases do tipo *spin glass*, que já foram reportadas para os compostos $x = 0$ e 0.5 e serão em breve verificadas para as demais concentrações. Por isso, não se observa a saturação magnética na curva $\mathbf{M}(\mathbf{H})$ de nenhuma das amostras aqui investigadas. Nota-se também nas curvas $\mathbf{M}(\mathbf{H})$ da série investigada que os ciclos de histerese são fechados, excluindo assim a possibilidade de assimetria das curvas aqui observadas estarem associadas a efeitos de *minor loop* [70]. Por fim, a Figura 4.9 mostra que a curva inicial de magnetização, corriqueiramente chamada de curva virgem, situa-se fora do ciclo de histerese até determinado campo crítico. Esta é uma característica comum em muitos materiais que apresentam o efeito SEB, estando relacionada com transições magnéticas induzidas por campo [16,20,22,71]. Os principais resultados extraídos das curvas estão disponíveis na Tabela 4.3.

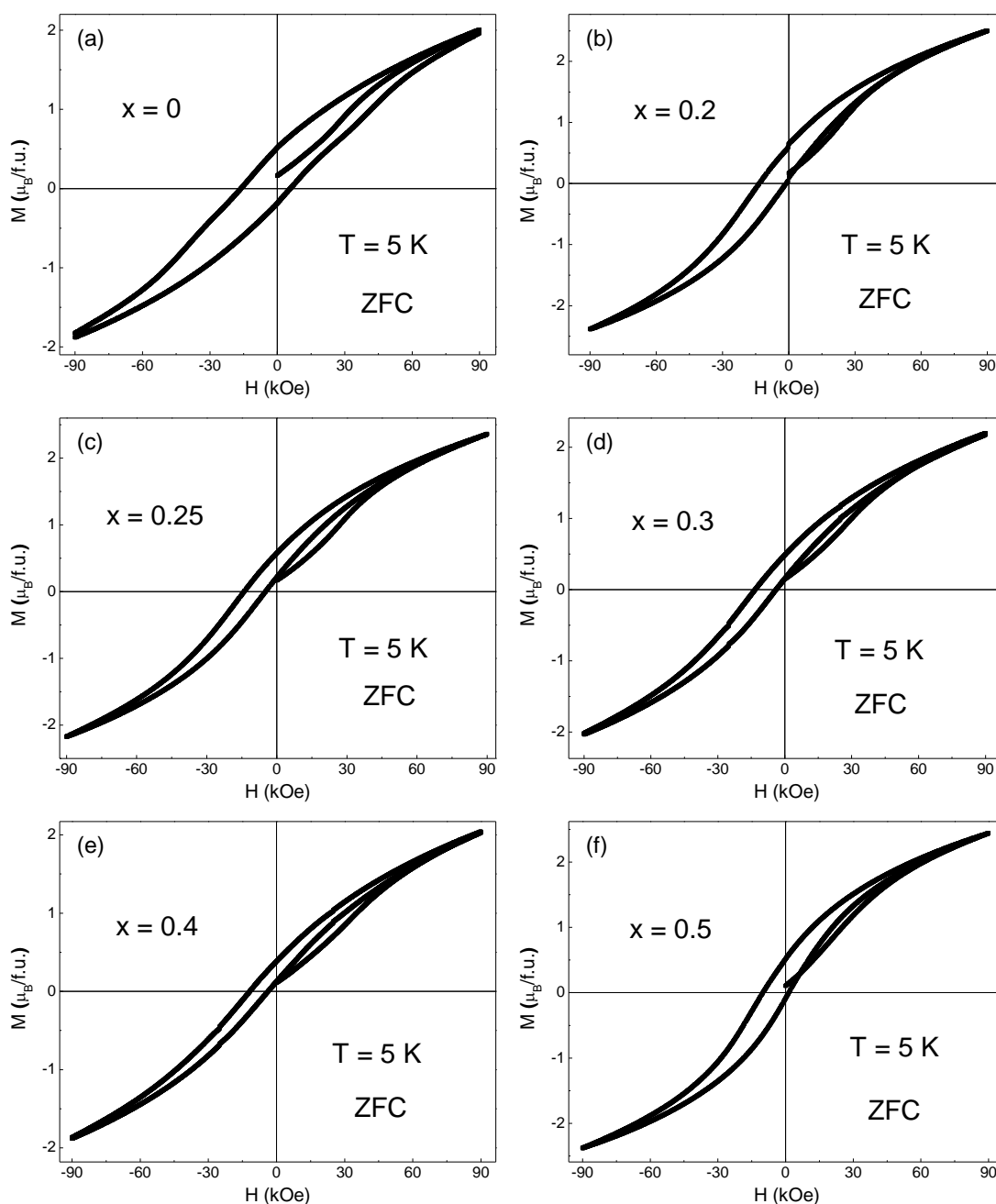


Figura 4.9 Curvas ZFC $M(H)$ medidas à 5 K no compostos da série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$.

A Figura 4.10 a seguir mostra a curva de histerese à temperatura ambiente da amostra $x = 0.25$, medida até um campo máximo de 30 kOe. Como se percebe, não há qualquer assimetria na curva, que mostra um comportamento típico de um paramagneto, excluindo a possibilidade de os deslocamentos das curvas aqui investigadas estarem relacionados a efeitos extrínsecos como o aprisionamento de campo remanente no equipamento utilizado para as medições, e

confirmando que o efeito EB deste sistema está relacionado aos acoplamentos magnéticos que ocorrem em mais baixas temperaturas.

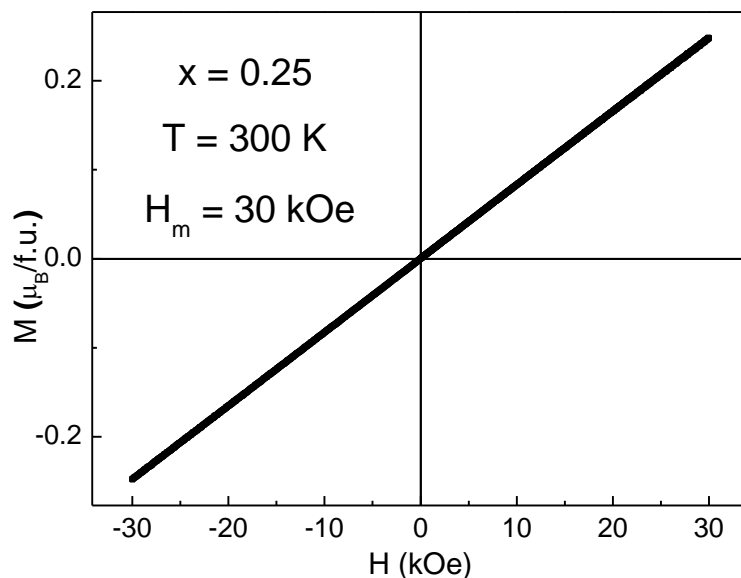


Figura 4.10 Curva ZFC $M(H)$ medida à 300 K no composto $x = 0.25$, utilizando um campo máximo de 30 kOe.

| Concentração (x) | H_{C1} (Oe) | H_{C2} (Oe) | H_{EB} (Oe) | H_C (Oe) |
|------------------|---------------|---------------|---------------|------------|
| 0 | -16080 | 5855 | 5112.5 | 10967.5 |
| 0.2 | -13327 | -1071 | 7199 | 6128 |
| 0.25 | -13971 | -4714 | 9342.5 | 4628.5 |
| 0.3 | -13226 | -3829 | 8527.5 | 4698.5 |
| 0.4 | -11678 | -3635 | 7656.5 | 4021.5 |
| 0.5 | -10052 | 1531 | 4260.5 | 5791.5 |

Tabela 4.3 Principais resultados extraídos das curvas ZFC $M(H)$ realizadas à 5 K, com campo máximo $H_m = 90$ kOe, na série $La_{1.5}(Sr_{0.5-x}Ba_x)CoMnO_6$.

A Figura 4.11 mostra a variação do campo *exchange bias*, definido pela Equação 2.7, que dá uma medida do deslocamento da curva $M(H)$. Como se observa, ocorre inicialmente um aumento de H_{SEB} com o aumento da concentração de Ba, até que o sistema atinge um máximo em concentrações intermediárias de Ba e Sr e em seguida o campo EB passa a diminuir com o aumento da concentração x . O valor observado para o composto $x = 0.25$, $H_{SEB} \cong 9342$ Oe, é significativamente maior que aqueles reportados para os materiais que apresentam o chamado efeito SEB gigante [22,72], sendo na verdade o maior campo H_{SEB} já observado. Como será

discutido posteriormente, as variações em H_{SEB} observadas nesta série podem ser entendidas a partir das mudanças estruturais e eletrônicas do sistema.

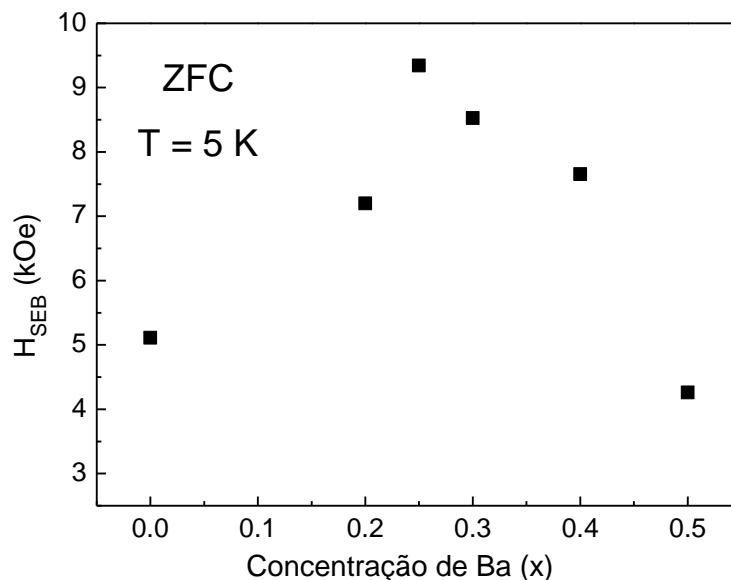


Figura 4.11 H_{SEB} em função da concentração de Ba (x) para os compostos da série $La_{1.5}(Sr_{0.5-x}Ba_x)CoMnO_6$. Os resultados foram extraídos das medidas $M(H)$ ZFC realizadas à 5 K, com campo máximo $H_m = 90$ kOe.

O efeito EB convencional (*convencional exchange bias - CEB*), isto é, aquele observado em curvas de histerese realizadas após resfriar a amostra na presença de um campo magnético, também foi verificado nos compostos da série $La_{1.5}(Sr_{0.5-x}Ba_x)CoMnO_6$. Neste trabalho, as medidas $M(H)$ foram realizadas à 5 K, com campo de resfriamento $H_{FC} = 30$ kOe e com campo máximo aplicado de $H_m = 90$ kOe. A Figura 4.12 a seguir mostra as curvas obtidas, e os principais resultados obtidos das curvas estão disponíveis na Tabela 4.4.

| Concentração (x) | H_{C1} (Oe) | H_{C2} (Oe) | H_{EB} (Oe) | H_C (Oe) |
|------------------|---------------|---------------|---------------|------------|
| 0 | -16925 | 7516 | 4704.5 | 12220.5 |
| 0.2 | -13323 | -2128 | 7725.5 | 5597.5 |
| 0.25 | -17456 | -8501 | 12978.5 | 4477.5 |
| 0.3 | -16093 | -8692 | 12392.5 | 3700.5 |
| 0.4 | -16667 | -7403 | 12035 | 4632 |
| 0.5 | -14691 | -2449 | 8570 | 6121 |

Tabela 4.4 Principais resultados extraídos das curvas $M(H)$ à 5 K na série $La_{1.5}(Sr_{0.5-x}Ba_x)CoMnO_6$, medidas após resfriar o sistema com $H_{FC} = 30$ kOe.

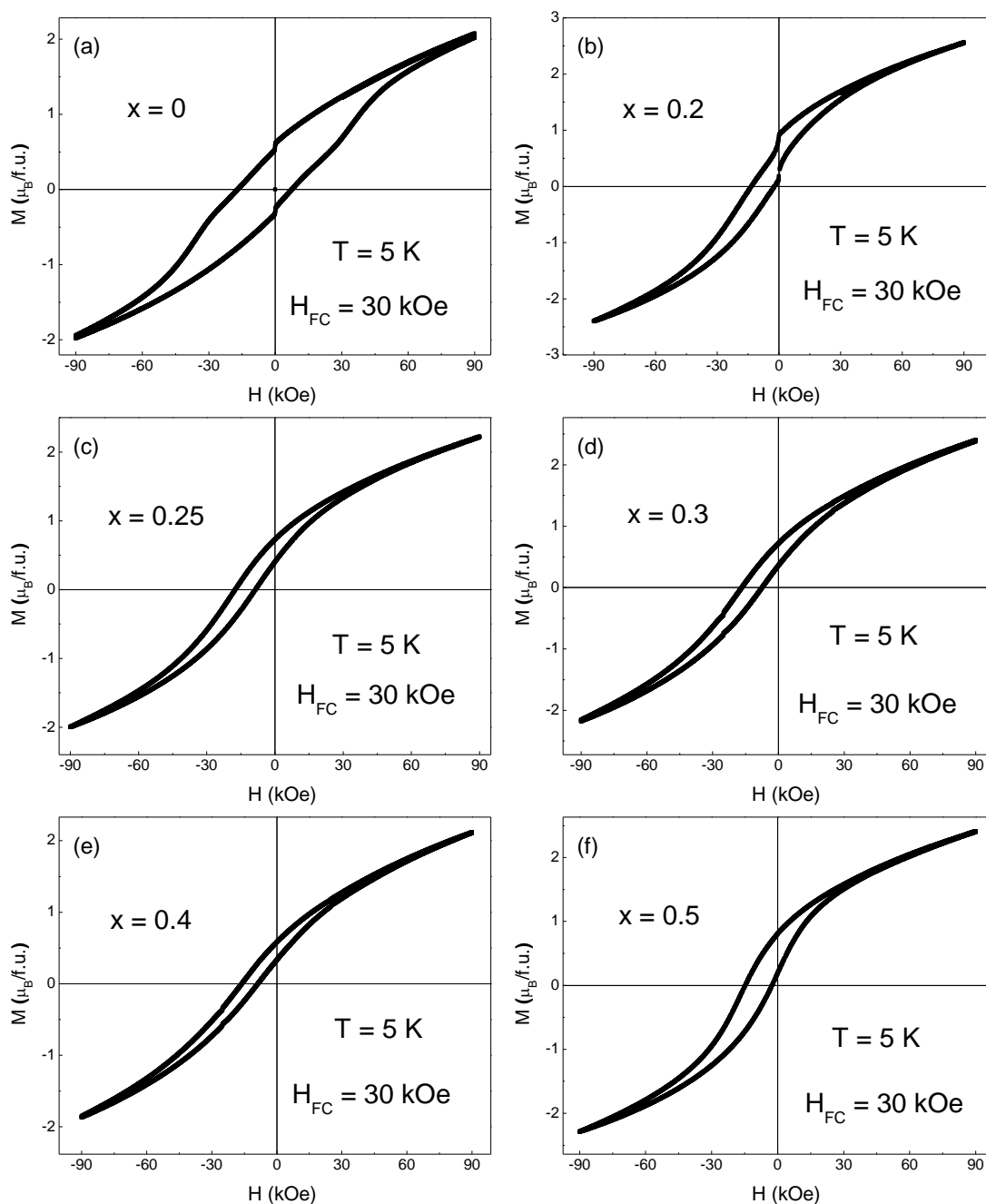


Figura 4.12 Curvas $M(H)$ à 5 K dos compostos da série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$, realizadas após resfriar o sistema com $H_{\text{FC}} = 30$ kOe

A Figura 4.13 compara os efeitos EB obtidos a partir das medidas $M(H)$ realizadas após resfriar as amostras com campo $H_{\text{FC}} = 30$ kOe. O campo EB é aqui definido por H_{CEB} para se diferenciar dos valores obtidos no protocolo ZFC. Observa-se na figura um comportamento qualitativo similar ao observado nas medidas realizadas após resfriar as amostras a campo zero, com valor máximo em $x = 0.25$. Comparando os valores dos campos SEB e CEB, observa-se

que em geral ocorre um aumento do deslocamento das curvas quando as mesmas são realizadas após resfriar as amostras na presença de um campo externo. Para o composto $x = 0.5$, por exemplo, o aumento do campo EB é de aproximadamente 100%. Estes resultados eram esperados, uma vez que o campo H_{FC} aplicado favorece a orientação dos spins na direção do campo desde altas temperaturas, induzindo assim o crescimento da fase ferromagnética e, conseqüentemente, a área de interface entre as fases FM e AFM, que exerce importante papel no efeito EB [15,20,22].

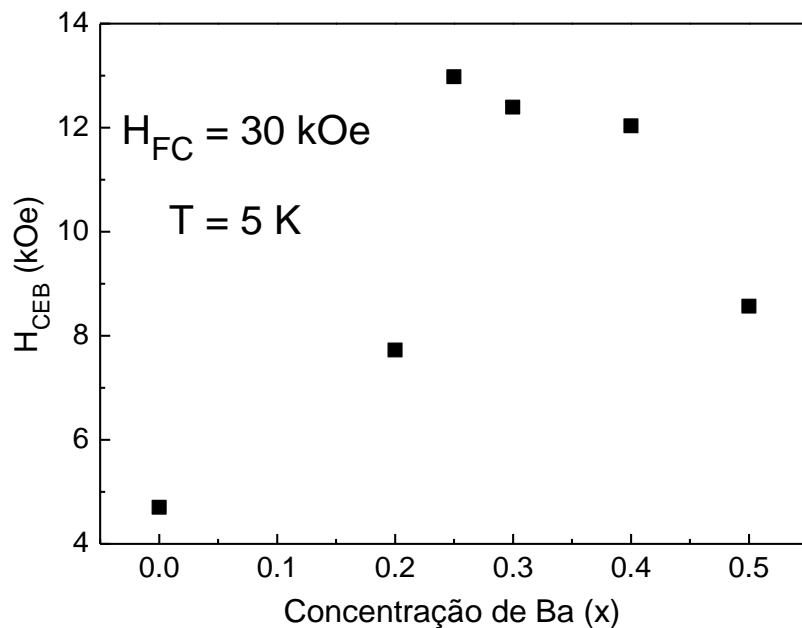


Figura 4.13 H_{CEB} em função da concentração de Ba (x) para os compostos da série $La_{1.5}(Sr_{0.5-x}Ba_x)CoMnO_6$, obtidos a partir das medidas $M(H)$ realizadas após resfriar as amostras sob a ação de um campo externo $H_{FC} = 30$ kOe. As medidas foram tomadas à 5 K, com campo máximo $H_m = 90$ kOe.

4.3. Correlação entre Propriedades Estruturais e Eletrônicas e o Efeito *Exchange Bias*

Como discutido em seções anteriores, as propriedades magnéticas dos óxidos com estrutura perovskita dependem fortemente da estrutura e da configuração eletrônica dos materiais. Vimos na seção 4.1 que a substituição parcial do Sr por Ba leva ao aumento da rede cristalina, uma vez que o raio iônico do Ba^{2+} é maior do que o do Sr^{2+} . Este aumento exerce importante papel nos resultados observados na seção 4.2.1, onde verificou-se a sistemática

diminuição de θ_{CW} e o sistemático crescimento do μ_{eff} com o aumento da concentração de Ba. O aumento da rede leva a um maior espaçamento entre os metais de transição, diminuindo o efeito do campo cristalino nos metais de transição, que por sua vez diminui o *splitting* dos orbitais *d* e assim favorece a configuração eletrônica do tipo *high spin* nos íons de Co^{3+} . Isto leva ao aumento da fase antiferromagnética relacionada ao acoplamento $Co^{3+}-O-Mn^{4+}$ e ao consequente aumento da temperatura de transição relacionada a esta interação (temperatura e Néel), o que leva à diminuição de θ_{CW} .

Estudos anteriores realizados nos compostos $x = 0$ e 0.5 indicaram que o efeito SEB nestes materiais surge do acoplamento antiferromagnético não-compensado entre os íons de Mn e Co, onde a proporção de íons Co^{3+} na configuração *low spin/high spin* exerce importante papel [21]. Curvas de histerese magnética criadas a partir de medidas de dicroísmo circular magnético realizadas em separado para os íons de Mn e Co mostraram que, nestes materiais, o acoplamento antiferromagnético leva ao deslocamento para a esquerda na curva de histerese do Mn, enquanto que a curva do Co tende a se deslocar para a direita. Porém, como os momentos magnéticos destes íons são diferentes, em especial devido ao fato de o sistema apresentar em sua estrutura íons de Co^{3+} tanto na configuração *high spin* ($S = 2$) quanto na *low spin* ($S = 0$), o deslocamento da curva do Mn é significativamente maior que a do Co, de modo que a curva resultante das contribuições dos dois íons apresenta um pronunciado deslocamento para a esquerda, caracterizando o efeito EB.

No caso da série aqui investigada, a inserção de Ba acarreta em dois efeitos antagônicos que exercem influência direta no efeito EB. Por um lado, o aumento na proporção de íons Co^{3+} na configuração *high spin* causado pelo aumento da rede leva ao aumento da fase antiferromagnética relacionada ao acoplamento $Co^{3+}-O-Mn^{4+}$, o que atua no sentido de aumentar o efeito SEB. Por outro, este mesmo aumento na concentração de Co^{3+} em configuração *high spin* leva a uma diminuição no descompensamento entre os íons de Co e Mn neste mesmo acoplamento antiferromagnético, o que atua no sentido de diminuir o efeito SEB. A combinação destes dois efeitos pode explicar de maneira plausível a variação no efeito EB observada nesta série.

Para quantificar o cenário discutido acima, podemos definir o seguinte parâmetro de acoplamento:

$$\mathbb{C} = \theta_{CW} \cdot \mu_{eff}. \quad (4.1)$$

A Figura 4.14 a seguir mostra a evolução do parâmetro C em função da concentração de Ba. Como se observa, o comportamento qualitativo da curva é análogo à variação do efeito EB (Figura 4.11), de modo que os valores máximos de H_{SEB} e C coincidem em $x = 0.25$, resultando para este composto no maior efeito SEB já observado. Podemos concluir, portanto, que a diminuição de θ_{CW} está relacionada ao aumento de T_N , indicando assim o crescimento da fase antiferromagnética. Já o μ_{eff} está diretamente relacionado ao estado de spin dos íons magnéticos, em especial do Co^{3+} , cuja configuração de spin influencia diretamente o acoplamento entre os íons de Co e Mn e, conseqüentemente, o efeito EB.

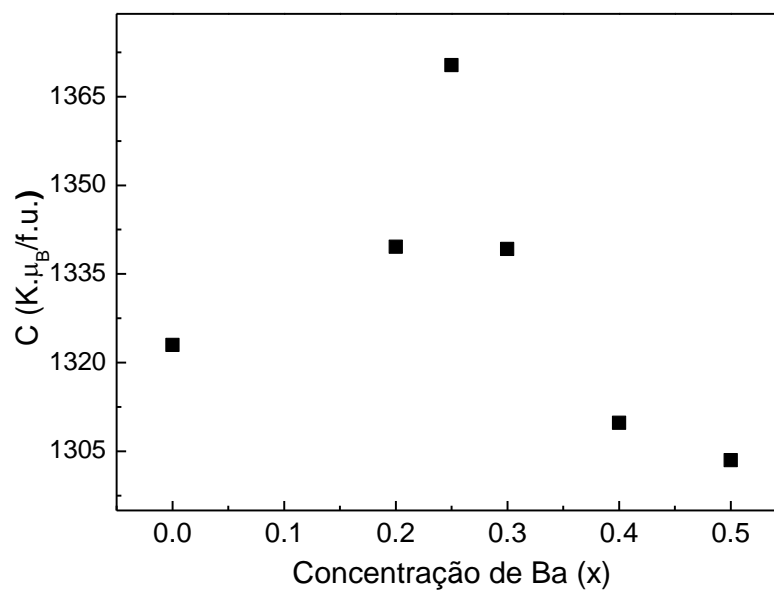


Figura 4.14 Variação do parâmetro de acoplamento C Eq. 4.1 em função da concentração de Ba (x).

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho conseguimos sintetizar com sucesso, por reação de estado sólido, os compostos da série $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$ nas concentrações $x = 0; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4$ e $0,5$, e investigamos suas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas. Resultados de DRX mostraram que todos os compostos investigados se formam em fase única, no grupo espacial romboédrico $R\bar{3}c$, o que já era esperado, uma vez que os compostos das extremidades $x = 0$ e $0,5$ da série já haviam sido reportados como pertencendo a este mesmo grupo espacial. Uma investigação detalhada das propriedades estruturais da série, através de refinamento Rietveld, evidenciaram o também esperado aumento dos parâmetros de rede à medida que a concentração de Ba aumenta.

Medidas de magnetização em função da temperatura indicaram que estes materiais apresentam um comportamento magnético complexo, com a presença de fases FM e AFM, assim como também já havia sido reportado para as extremidades $x = 0$ e $0,5$. O ajuste da região paramagnética das curvas com a lei de CW resultou em θ_{CW} positivo para todos os compostos da série, confirmando a predominância do acoplamento ferromagnético no sistema. Além disso, a sistemática diminuição no valor de θ_{CW} com o aumento em x está de acordo com o aumento na temperatura de ordenamento da fase AFM, indicando o sistemático aumento na proporção desta fase.

Já para o momento efetivo μ_{eff} , observa-se o sistemático aumento à medida em que a concentração de Ba aumenta. Esta tendência indica mudanças no estado de spin médio dos íons Co^{3+} , onde o aumento da rede induzido pela substituição de Sr por Ba leva à diminuição dos efeitos de campo cristalino e induz, por conseguinte, a mudança no estado de spin de LS para HS.

As medidas $\mathbf{M}(\mathbf{H})$ em função da concentração de Ba mostraram interessantes resultados, tais como o maior efeito SEB até hoje observado, no composto $x = 0,25$. Os expressivos valores do campo SEB observados nos compostos com concentrações intermediárias de Sr/Ba resultam diretamente do aumento do momento efetivo. Por um lado, a maior proporção de íons Co^{3+} leva ao aumento na fração da fase AFM, sabidamente necessária para a observação do efeito EB. Por outro lado, este aumento na proporção de HS Co^{3+} aumenta a compensação desta interação AFM, o que atua para diminuir o efeito EB. Estes efeitos combinados resultam em um valor

máximo para $x = 0.25$. As medidas $\mathbf{M}(\mathbf{H})$ realizadas após resfriar os materiais na presença de campo externo apresentaram comportamento qualitativo similar àqueles observados nas medidas ZFC.

Como perspectivas futuras, pretendemos a curto/médio prazo realizar medidas de susceptibilidade magnética AC a fim de verificar se, assim como as extremidades $x = 0$ e 0.5 , os compostos da região intermediária da série também apresentam comportamento do tipo *spin glass*. A longo prazo, pretendemos investigar mais detalhadamente as propriedades eletrônicas e magnéticas do sistema através de medidas de dicroísmo circular magnético, a fim de confirmar as mudanças no estado de spin do Co. Finalmente, também a longo prazo, pretendemos sintetizar e investigar sistemas similares tais como $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ca}_x)\text{CoMnO}_6$ e $\text{La}_{1.5}(\text{Ba}_{0.5-x}\text{Ca}_x)\text{CoMnO}_6$, onde espera-se que a comparação entre as diferentes séries, além da possível observação de novas e importantes propriedades magnéticas, possam contribuir para o melhor entendimento do interessante fenômeno SEB.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ali, M. S., Aftabuzzaman, M., Roknuzzaman, M., Rayhan, M. A., Parvin, F., Ali, M. M., ... & Islam, A. A. (2014). New superconductor (Na_{0.25}K_{0.45})Ba₃Bi₄O₁₂: A first-principles study. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 506, 53-58.
- [2] Yamada, S., Abe, N., Sagayama, H., Ogawa, K., Yamagami, T., & Arima, T. (2019). Room-temperature low-field colossal magnetoresistance in double-perovskite manganite. *Physical review letters*, 123(12), 126602.
- [3] Tomioka, Y., Okuda, T., Okimoto, Y., Kumai, R., Kobayashi, K. I., & Tokura, Y. (2000). Magnetic and electronic properties of a single crystal of ordered double perovskite Sr₂FeMoO₆. *Physical Review B*, 61(1), 422.
- [4] Kato, H., Okuda, T., Okimoto, Y., Tomioka, Y., Takenoya, Y., Ohkubo, A., ... & Tokura, Y. (2002). Metallic ordered double-perovskite Sr₂CrReO₆ with maximal Curie temperature of 635 K. *Applied physics letters*, 81(2), 328-330.
- [5] Kobayashi, K. I., Kimura, T., Sawada, H., Terakura, K., & Tokura, Y. (1998). Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature*, 395(6703), 677-680.
- [6] Kim, M. K., Moon, J. Y., Oh, S. H., Oh, D. G., Choi, Y. J., & Lee, N. (2019). Strong magnetoelectric coupling in mixed ferrimagnetic-multiferroic phases of a double perovskite. *Scientific reports*, 9(1), 1-10.
- [7] Ohldag, H., Scholl, A., Nolting, F., Arenholz, E., Maat, S., Young, A. T., ... & Stöhr, J. (2003). Correlation between exchange bias and pinned interfacial spins. *Physical review letters*, 91(1), 017203.
- [8] Coutrim, L. T., Bittar, E. M., Garcia, F., & Bufaical, L. (2018). Influence of spin glass-like magnetic relaxation on the zero-field-cooled exchange bias effect. *Physical Review B*, 98(6), 064426.
- [9] Coutrim, L. T., Bittar, E. M., Baggio-Saitovitch, E., & Bufaical, L. (2017). Spin glass-like properties and exchange bias in La₁₋₅Sr_{0.5}CoIrO₆. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 441, 243-247.

- [10] Edwards, S. F., & Anderson, P. W. (1975). Theory of spin glasses. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5(5), 965.
- [11] Stamps, R. L. (2000). Mechanisms for exchange bias. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(23), R247.
- [12] Meiklejohn, W. H., & Bean, C. P. (1956). New magnetic anisotropy. *Physical review*, 102(5), 1413.
- [13] Kiwi, M. (2001). Exchange bias theory. *Journal of Magnetism and Magnetic materials*, 234(3), 584-595.
- [14] Nogués, J., & Schuller, I. K. (1999). Exchange bias. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 192(2), 203-232.
- [15] Coutrim, L. T., Bittar, E. M., Stavale, F., Garcia, F., Baggio-Saitovitch, E., Abbate, M., ... & Bufaiçal, L. (2016). Compensation temperatures and exchange bias in $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoIrO}_6$. *Physical Review B*, 93(17), 174406.
- [16] Coutrim, L. T., Bittar, E. M., Baggio-Saitovitch, E., & Bufaiçal, L. (2017). 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*, 428, 70-72.
- [17] Wang, B. M., Liu, Y., Ren, P., Xia, B., Ruan, K. B., Yi, J. B., ... & Wang, L. (2011). Large exchange bias after zero-field cooling from an unmagnetized state. *Physical review letters*, 106(7), 077203.
- [18] Bufaiçal, L., Coutrim, L. T., Bittar, E. M., & Garcia, F. (2020). A phenomenological model for the spontaneous exchange bias effect. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 167048.
- [19] Zhang, H. G., Xie, L., Liu, X. C., Xiong, M. X., Cao, L. L., & Li, Y. T. (2017). The reversal of the spontaneous exchange bias effect and zero-field-cooling magnetization in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$: the effect of Fe doping. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(36), 25186-25196.
- [20] Bufaiçal, L., Finkler, R., Coutrim, L. T., Pagliuso, P. G., Grossi, C., Stavale, F., ... & Bittar, E. M. (2017). Training-induced inversion of spontaneous exchange bias field on $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoMnO}_6$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 433, 271-277.

- [21] Coutrim, L. T., Rigitano, D., Macchiutti, C., Mori, T. J. A., Lora-Serrano, R., Granado, E., ... & Bittar, E. M. (2019). 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*, 100(5), 054428.
- [22] Krishna Murthy, J., & Venimadhav, A. (2013). 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*, 103(25), 252410.
- [23] Raveau, B. (2007). The perovskite history: More than 60 years of research from the discovery of ferroelectricity to colossal magnetoresistance via high TC superconductivity. *Progress in Solid State Chemistry*, 2(35), 171-173.
- [24] Hermet, Jessica. (2013). Theoretical study of protonic conduction in Gd-doped BaCeO_3 : an electrolyte for fuel cell.
- [25] Kugel, K. I., & Khomskii, D. I. (1982). The Jahn-Teller effect and magnetism: transition metal compounds. *Soviet Physics Uspekhi*, 25(4), 231.
- [26] Woodward, P. M. (1997). Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations. *Acta Cryst.* B53, 32-43.
- [27] Xuedong, Ou & Zhengwei, Li & hua, Wu. (2014). Long-range magnetic interaction and frustration in double perovskites $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ and $\text{Sr}_2\text{ZnIrO}_6$. *Scientific Reports*. 10.1038/srep0754.
- [28] Anderson, M. T., Greenwood, K. B., Taylor, G. A., & Poeppelmeier, K. R. (1993). B-cation arrangements in double perovskites. *Progress in solid state chemistry*, 22(3), 197-233.
- [29] Jeong, Y. H., Biswas, A., & Kim, K. S. (2016). Metal-Insulator Transitions and Non-Fermi Liquid Behaviors in 5d Perovskite Iridates. *Chapters*.
- [30] Goodenough, J. B. (1963). *Magnetism and the chemical bond* (Vol. 1). Interscience publishers.
- [31] Jahn, H. A. (1938). Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states II-Spin degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 164(916), 117-131.
- [32] DEPIANTI, J. (2013). Estudo de Propriedades Estruturais e Magnéticas em Compostos de $\text{Ca}_{(2-x)}\text{A}_x\text{MnReO}_6$ com A= Y, Ce. Universidade Federal do Espírito Santo..

- [33] Jahn, H. A., & Teller, E. (1937). Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states—I—Orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 161(905), 220-235.
- [34] Raveau, B., & Seikh, M. (2012). *Cobalt oxides: from crystal chemistry to physics*. John Wiley & Sons.
- [35] Getzlaff, M. (2007). *Fundamentals of magnetism*. Springer Science & Business Media.
- [36] Moriya, T. (1960). Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Physical review*, 120(1), 91.
- [37] Anderson, P. W. (1950). Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction. *Physical Review*, 79(2), 350.
- [38] Goodenough, J. B. (1955). Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M (II)] Mn O₃. *Physical Review*, 100(2), 564.
- [39] Goodenough, J. B. (1971). Metallic oxides. *Progress in solid state chemistry*, 5, 145-399.
- [40] Kanamori, J. (1959). Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10(2-3), 87-98.
- [41] Anderson, P. W. (1963). Theory of magnetic exchange interactions: exchange in insulators and semiconductors. In *Solid state physics* (Vol. 14, pp. 99-214). Academic Press.
- [42] Opel, M. (2011). Spintronic oxides grown by laser-MBE. *Journal of physics D: Applied physics*, 45(3), 033001.
- [43] Kaplan, I. G. (2017). *The Pauli Exclusion Principle: Origin, Verifications, and Applications*. John Wiley & Sons.
- [44] Katriel, J., & Pauncz, R. (1977). Theoretical interpretation of Hund's rule. In *Advances in quantum chemistry* (Vol. 10, pp. 143-185). Academic Press.
- [45] Kittel, C., McEuen, P., & McEuen, P. (1996). *Introduction to solid state physics* (Vol. 8, pp. 105-130). New York: Wiley.
- [46] Guimarães, A. P., & Oliveira, I. S. (2009). *Magnetismo e ressonância magnética em sólidos*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo.

- [47] Essén, H., & Fiolhais, M. C. (2012). Meissner effect, diamagnetism, and classical physics—a review. *American Journal of Physics*, 80(2), 164-169.
- [48] Maki, K., & Tsuneto, T. (1964). Pauli paramagnetism and superconducting state. *Progress of Theoretical Physics*, 31(6), 945-956.
- [49] Maki, K. (1964). Pauli paramagnetism and superconducting state. II. *Progress of Theoretical Physics*, 32(1), 29-36.
- [50] Feng, H. L., Arai, M., Matsushita, Y., Tsujimoto, Y., Guo, Y., Sathish, C. I., ... & Yamaura, K. (2014). High-temperature ferrimagnetism driven by lattice distortion in double perovskite $\text{Ca}_2\text{FeOsO}_6$. *Journal of the American Chemical Society*, 136(9), 3326-3329.
- [51] Della Torre, E. (2000). *Magnetic hysteresis*. Wiley.
- [52] Chikazumi, S., & Graham, C. D. (2009). *Physics of Ferromagnetism 2e* (No. 94). Oxford University Press on Demand.
- [53] Meiklejohn, W. H. (1962). Exchange anisotropy—a review. *Journal of Applied Physics*, 33(3), 1328-1335.
- [54] Gruber, Manuel. (2014). *Propriétés électroniques et magnétiques d'interfaces hybrides : des molécules isolées aux films moléculaires ultra-minces sur des substrats métalliques*.
- [55] Guimarães, J. (2016). *Evolução temporal do exchange bias em filmes finos de IrMn/CoFe*.
- [56] Saitovitch, H. (1995). Cem anos da descoberta dos raios-X: caracterização estrutural de sólidos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 17(3).
- [57] Kot, Małgorzata. (2014). *In-operando hard X-ray photoelectron spectroscopy study on the resistive switching physics of HfO₂-based RRAM*.
- [58] Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing.
- [59] Young, R. A. (Ed.). (1993). *The rietveld method* (Vol. 6). Oxford: Oxford university press.
- [60] Finger, L. W., Cox, D. E., & Jephcoat, A. P. (1994). A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *Journal of applied Crystallography*, 27(6), 892-900.
- [61] Larson, A. C., & Von Dreele, R. B. (2004). *General structure analysis system (GSAS)*(Report LAUR 86-748). Los Alamos National Laboratory, New Mexico, USA.

- [62] Toby, B. H. (2001). EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *Journal of applied crystallography*, 34(2), 210-213.
- [63] Srinivasan, K. (2004). L1(o) iron-platinum on nanocrystalline HITPERM soft magnetic underlayers for perpendicular recording media. Carnegie Mellon University.
- [64] Foner, S. (1959). Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 30(7), 548-557.
- [65] Design, Q. (2008). Physical Property Measurement System Hardware Manual, Part Number 1070-150, B-5.
- [66] Lawson, A. C., Martinez, B. S., Roberts, J. A., & von Dreele, R. B. (2001). Low-temperature instability in $[\text{Pu}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}]$ (No. LA-UR-01-5833). Los Alamos National Laboratory.
- [67] Shannon, R. D. (1976). 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*, 32(5), 751-767.
- [68] Vasala, S., & Karppinen, M. (2015). A2B'B'O₆ perovskites: a review. *Progress in solid state chemistry*, 43(1-2), 1-36.
- [69] Serrate, D., De Teresa, J. M., & Ibarra, M. R. (2006). Double perovskites with ferromagnetism above room temperature. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(2), 023201.
- [70] Harres, A., Mikhov, M., Skumryev, V., De Andrade, A. M. H., Schmidt, J. E., & Geshev, J. (2016). Criteria for saturated magnetization loop. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 402, 76-82.
- [71] Nayak, A. K., Nicklas, M., Chadov, S., Shekhar, C., Skourski, Y., Winterlik, J., & Felser, C. (2013). Large zero-field cooled exchange-bias in bulk Mn₂PtGa. *Physical review letters*, 110(12), 127204.
- [72] Giri, S. K., Sahoo, R. C., Dasgupta, P., Poddar, A., & Nath, T. K. (2016). Giant spontaneous exchange bias effect in Sm_{1-x}Ca_xCoMnO₆ perovskite. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(16), 165002.

APÊNDICES

Apêndice A: Produtos relacionados à esta dissertação

Artigos diretamente relacionados:

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.
2. Boldrin, M., Coutrim, L. T., & Bufaiçal, L. (2020). The Spontaneous Exchange Bias Effect on $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoMnO}_6$. *Brazilian Journal of Physics*, 50(6), 711-715.

Artigo indiretamente relacionado:

3. Silva, A. G., Rodríguez, K. S., Medrano, C. C., Lourenço, G. S. G., Boldrin, M., Baggio-Saitovitch, E., & Bufaiçal, L. (2020). 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*, 33(6), 065804.