



**João Cunha de
Sequeira Amaral**

**Estudo de Manganites Modificadas com Iões de
Terra Rara**

**DOCUMENTO
PROVISÓRIO**



**João Cunha de
Sequeira Amaral**

**Estudo de Manganites Modificadas com lões de
Terra Rara**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Vítor Brás de Sequeira Amaral, Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e co-orientação do Prof. Doutor João Pedro Esteves de Araújo, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

Aos meus pais e família.

o júri

presidente

Prof. Dr. Manuel Almeida Valente

professor associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Pedro Manuel de Melo Bandeira Tavares

professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Prof. Dr. Vítor Brás de Sequeira Amaral

professor associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. João Pedro Esteves de Araújo

professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade do Porto

agradecimentos

Agradeço à Universidade de Aveiro pela bolsa de mestrado concedida no ano de 2002/2003.

Agradeço aos meus orientadores, o Prof. Vítor Amaral e Prof. João Pedro Araújo por todo o apoio e encorajamento. Agradeço ao Prof. Joaquim Vieira todos os estimulantes diálogos sobre a temática da dissertação. Agradeço ao Prof. Pedro Tavares o apoio nas análises SEM/EDS realizadas na UTAD e a sua hospitalidade. Agradeço à Dra. M^ª Rosário Soares a sua disponibilidade nas análises RX. Agradeço ao Dr. Mário Reis todo o apoio e estimulantes trocas de ideias, assim como à sua família pela hospitalidade na minha estadia no Rio de Janeiro.

palavras-chave

manganites, propriedades magnéticas, transições de fase, efeito magnetocalórico, refrigeração magnética.

resumo

O presente trabalho baseia-se num estudo das propriedades magnéticas e estruturais de manganites do tipo LaSrMnO_3 e LaCaMnO_3 , modificadas por troca de iões de Lantânio por iões de Érbio ou Európio. Uma das propriedades em estudo mais detalhado é a variação de entropia magnética sob campo magnético aplicado – o efeito magnetocalórico. É desenvolvido um método de aplicação da teoria de transições de fase de Landau no estudo da influência do acoplamento magnetoelástico no efeito magnetocalórico dos materiais em estudo.

Para um dado material ferromagnético, o máximo de variação de entropia magnética ocorre perto da sua temperatura de Curie (transição paramagnética-ferromagnética, T_C). No caso das composições iniciais em estudo, os valores de T_C são ~ 375 K para $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ e ~ 260 K para $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$. Ao substituir os iões de Lantânio por iões de Érbio ou Európio, o T_C diminui em ambos os sistemas. Devido à diferença de raios iónicos entre os elementos substituídos, ao introduzir iões de Érbio no sistema $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ ocorre formação de uma segunda fase estruturalmente equivalente a ErMnO_3 . Este fenómeno tem consequências nas propriedades magnéticas do sistema em estudo. A diminuição de T_C com a substituição de iões permite o controle de T_C por composição, que tem interesse tecnológico no campo de refrigeração magnética, podendo no caso do sistema $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ ser controlada para refrigeração magnética à temperatura ambiente.

Os estudos de microscopia electrónica, difracção de raios-X, magnetização até campo aplicado de 5T permitiu um estudo detalhado das propriedades magnéticas e estruturais dos sistemas em estudo, que, em conjunto com a aplicação da teoria de Landau ao efeito magnetocalórico desenvolvida neste trabalho, permitiu igualmente interpretar a influência do acoplamento magnetoelástico nos resultados obtidos.

keywords

manganites, magnetic properties, phase transitions, magnetocaloric effect, magnetic cooling.

abstract

This work presents a study of magnetic and structural properties of LaSrMnO_3 and LaCaMnO_3 manganites, where the Lanthanum ion is substituted by Erbium or Europium ions. A detailed study of magnetic entropy variation near the ferromagnetic-paramagnetic phase transition, under an applied magnetic field (magnetocaloric effect) is presented. The Landau theory of phase transitions is applied to the study of the magnetocaloric effect.

For any type of ferromagnetic material, the maximum of magnetic entropy variation occurs near its Curie temperature (paramagnetic-ferromagnetic transition, T_C). The parent compositions under study have T_C values of ~ 375 K for $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ and ~ 260 K for $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$. By substituting the Lanthanum ions by either Erbium or Europium, the T_C values decrease. Due to the ionic size mismatch, by substituting Erbium ions in the LSMO system there occurs a formation of secondary phase, structurally equivalent to ErMnO_3 . This phenomenon will alter the magnetic properties of the studied systems.

The lowering of T_C by substitution allows the tuning of the operating temperature of the magnetic material, which can be approximated to values near room temperature in the case of the LSMO series.

The electronic microscopy, X-ray diffraction and magnetization studies (up to 5 Tesla) allowed a detailed study of the structural and magnetic properties, which, in conjunction with the application of the Landau theory of phase transitions, allowed us to also interpret the influence of magnetoelastic coupling on the magnetocaloric properties of these ferromagnetic materials.