

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>5</b>
1.1	Manganites . . . . .	5
1.1.1	Manganites e o efeito magnetocalórico . . . . .	6
1.2	Resumo e objectivo do trabalho . . . . .	7
<b>2</b>	<b>O efeito magnetocalórico</b>	<b>9</b>
2.1	História do efeito magnetocalórico . . . . .	9
2.2	Descrição microscópica . . . . .	10
2.3	Termodinâmica do efeito magnetocalórico . . . . .	11
2.4	Métodos de medição . . . . .	14
2.4.1	Métodos directos . . . . .	15
2.4.2	Métodos indirectos . . . . .	16
2.5	Aplicabilidade de um dado material magnético . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Aplicação da teoria de transições de fase de Landau</b>	<b>21</b>
3.1	Expansão da energia livre de Gibbs . . . . .	21
3.2	A equação de estado $H/M$ . . . . .	23
3.3	Exemplo de aplicação: a amostra $\text{La}_{0.686}\text{Er}_{0.014}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . . . . .	24
3.4	Modelização da variação de entropia magnética . . . . .	26
<b>4</b>	<b>Método Experimental</b>	<b>31</b>
4.1	Composições em estudo . . . . .	31
4.2	Métodos de preparação de amostras . . . . .	32
4.2.1	Sol–Gel . . . . .	32
4.2.2	Reacção em estado sólido . . . . .	32
4.3	Métodos de análise química e estrutural . . . . .	33
4.3.1	Análise estrutural . . . . .	33
4.3.2	Estudo de microscopia e análise de composição . . . . .	35
4.4	Estudos de propriedades magnéticas . . . . .	38

<b>5</b>	<b>Apresentação e análise de resultados</b>	<b>41</b>
5.1	$\text{La}_{0.686}\text{Er}_{0.014}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . . . . .	41
5.1.1	Propriedades Estruturais . . . . .	41
5.1.2	Propriedades Magnéticas . . . . .	42
5.1.3	Análise por teoria de Landau . . . . .	44
5.2	$\text{La}_{0.665}\text{Er}_{0.035}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . . . . .	45
5.2.1	Propriedades Estruturais . . . . .	45
5.2.2	Propriedades Magnéticas . . . . .	45
5.2.3	Análise por teoria de Landau . . . . .	46
5.3	$\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . . . . .	48
5.3.1	Propriedades Estruturais . . . . .	48
5.3.2	Propriedades Magnéticas . . . . .	48
5.3.3	Análise por teoria de Landau . . . . .	51
5.4	$\text{La}_{0.49}\text{Er}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . . . . .	52
5.4.1	Propriedades Estruturais . . . . .	52
5.4.2	Propriedades Magnéticas . . . . .	53
5.4.3	Análise por teoria de Landau . . . . .	54
5.5	$\text{La}_{0.665}\text{Eu}_{0.035}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . . . . .	56
5.5.1	Propriedades Estruturais . . . . .	56
5.5.2	Propriedades Magnéticas . . . . .	56
5.5.3	Análise por teoria de Landau . . . . .	57
5.6	$\text{La}_{0.56}\text{Eu}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . . . . .	59
5.6.1	Propriedades Estruturais . . . . .	59
5.6.2	Propriedades Magnéticas . . . . .	60
5.6.3	Análise por teoria de Landau . . . . .	61
5.7	$\text{La}_{0.49}\text{Eu}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . . . . .	63
5.7.1	Propriedades Estruturais . . . . .	63
5.7.2	Propriedades Magnéticas . . . . .	64
5.7.3	Análise por teoria de Landau . . . . .	66
5.8	$\text{La}_{0.665}\text{Er}_{0.035}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . . . . .	67
5.8.1	Propriedades Estruturais . . . . .	67
5.8.2	Propriedades Magnéticas . . . . .	67
5.8.3	Análise por teoria de Landau . . . . .	69
5.9	$\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . . . . .	71
5.9.1	Propriedades Estruturais . . . . .	71
5.9.2	Propriedades Magnéticas . . . . .	71
5.9.3	Análise por teoria de Landau . . . . .	72
5.10	$\text{La}_{0.638}\text{Eu}_{0.032}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ . . . . .	74
5.10.1	Propriedades Estruturais . . . . .	74

5.10.2	Propriedades Magnéticas . . . . .	75
5.10.3	Análise por teoria de Landau . . . . .	76
5.11	Resumo de resultados . . . . .	78
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>81</b>
6.1	Série $\text{La}_{0.70-x}(\text{Er,Eu})_x\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ . . . . .	81
6.1.1	Análise de $T_C$ . . . . .	81
6.1.2	Propriedades estruturais . . . . .	84
6.1.3	Análise de Magnetização de saturação, $M_S$ . . . . .	85
6.1.4	Propriedades Magnetocalóricas . . . . .	86
6.1.5	Acoplamento magnetoestrutural . . . . .	88
6.2	Série $\text{La}_{0.70-x}(\text{Er,Eu})_x\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ . . . . .	89
6.2.1	Análise de $T_C$ . . . . .	89
6.2.2	Análise de Magnetização de saturação, $M_S$ . . . . .	89
6.2.3	Propriedades Magnetocalóricas . . . . .	90
6.2.4	Acoplamento magnetoestrutural . . . . .	93
6.3	Análise final e planos futuros . . . . .	93
	<b>Bibliografia</b>	<b>97</b>



# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Manganites

No início dos anos 50, Jonker e van Santen [1] sintetizaram e analisaram uma nova família de óxidos de Manganês com estrutura do tipo perovskite, de fórmula geral  $ABMnO_3$ , onde A representa um íon trivalente e B um íon divalente. Estes autores apresentaram pela primeira vez um óxido com acoplamento ferromagnético, acompanhado de um surpreendente comportamento metálico abaixo da temperatura de Curie: a série  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ . Outra interessante propriedade desta série de materiais é a elevada temperatura de transição paramagnética-ferromagnética ( $T_C$  – temperatura de Curie) de 270 K para  $x \sim 0.30$ . As Manganites de fórmula geral  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$  e  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ , com comportamentos análogos, apresentaram  $T_C$  máximos de 350 K e 370 K respectivamente. Estudos teóricos de Zener, Anderson e de Gennes [2, 3, 4] seguiram-se à descoberta destes materiais, onde foi mostrada a existência de um novo tipo de acoplamento magnético entre íões, a dupla troca.

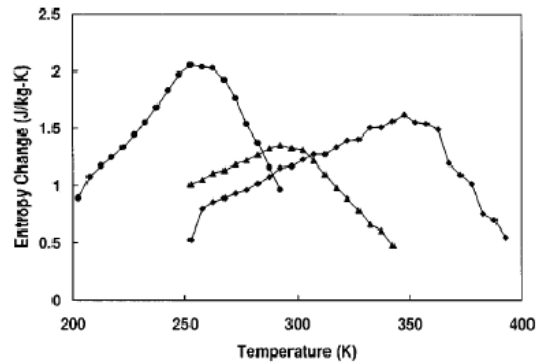
Um renovado interesse científico e tecnológico nas manganites iniciou-se nos anos 90, após a descoberta, praticamente simultânea, de magnetoresistência intensa em filmes finos de manganite por Helmut *et al.* [5] e Chahara *et al.* [6]. À temperatura ambiente, filmes do sistema  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$  apresentam uma redução de resistividade eléctrica de cerca de 60% em relação ao valor a campo magnético nulo, com campos magnéticos de alguns Tesla. Seguiu-se a descoberta por McCormack *et al.* [7] de valores de magnetoresistência colossal ainda superiores para filmes finos do sistema  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ , perto dos 100% para um campo magnético aplicado de 6 Tesla e à temperatura de 77 K. A comunidade científica baptizou então este efeito de magnetoresistência colossal, CMR do inglês *Colossal Magnetoresistance* [8, 9].

Seguiram-se vários estudos nas propriedades únicas das manganites de fórmula geral  $La(Ca,Sr)MnO_3$  por parte da comunidade científica, como a descoberta de transições de fase estruturais, magnéticas e electrónicas simultâneas no  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  por Radaelli *et al.* [10], o estudo experimental da presença do efeito Jahn-Teller dinâmico no

$\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  por Dai *et al.* [11], o elevado efeito de magnetoestricção e magnetovolume em  $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.033}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  por Ibarra *et al.* [12] e estudos de efeitos de rede e ordenamento magnético em  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_{0.31-\delta}$  por Argyriou *et al.* [13], assim como estudos termodinâmicos de manganites La–Ca e La–Ni–Sr por Ramirez *et al.* [14, 15], entre outros.

### 1.1.1 Manganites e o efeito magnetocalórico

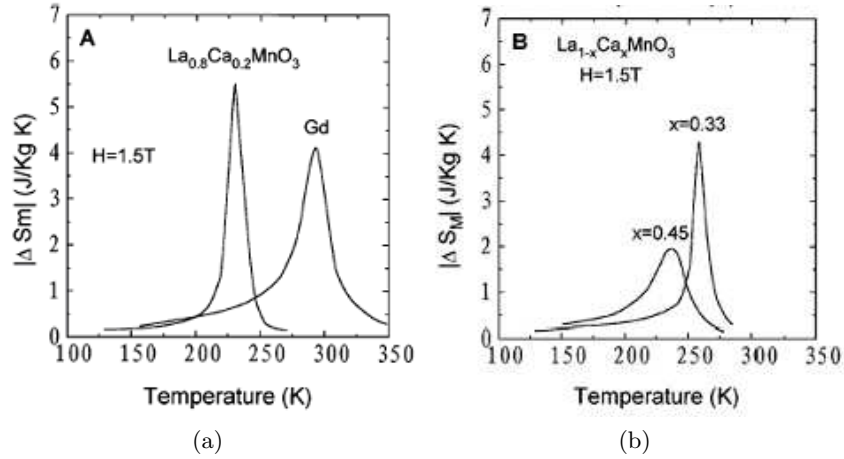
Em finais de 1995 Morelli *et al.* mediram pela primeira vez a variação de entropia magnética por aplicação de um campo magnético em filmes espessos de manganites de fórmula geral  $\text{La}_{0.66}(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})_{0.33}\text{MnO}_3$  (figura 1.1), obtidos por deposição de vapor metalo-orgânica [16].



**Figura 1.1:** Variação de entropia para as manganites La–Ca–Mn–O (●), La–Ba–Mn–O (▲) e La–Sr–Mn–O (◆), para um campo máximo aplicado de 5 T [16].

Esta investigação precedeu uma análise mais completa do efeito magnetocalórico em manganites por Guo *et al.* em 1997 [17], onde mostraram que as manganites da família  $\text{La}_{1-x}(\text{Ca},\text{Sr})_x\text{MnO}_3$  apresentavam uma elevada variação de entropia magnética perto de  $T_C$  (Figura 1.2).

Os valores de variação de entropia magnética obtidos são comparáveis ao material considerado “por excelência” como o indicado para refrigeração magnética até à data, o Gadolínio, abrindo uma nova ramificação nas áreas de estudo científico e de aplicação tecnológica das manganites – o efeito magnetocalórico.



**Figura 1.2:** Variação de entropia magnética de (a)  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.2$ ) e comparação com o Gd (b)  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.33$  e  $0.45$ ) num campo magnético de 1.5 T, em função da temperatura [17].

## 1.2 Resumo e objectivo do trabalho

Neste trabalho é apresentado o estudo magnético e estrutural da família de manganites  $\text{La}_{1-x-y}(\text{Er},\text{Eu})_y(\text{Sr},\text{Ca})_x\text{MnO}_3$ , onde se dá particular relevo às propriedades magnetocalóricas das composições analisadas. Sintetizaram-se amostras cerâmicas policristalinas pelo método convencional de reacção em estado sólido e também pelo método sol-gel, seguido por estudos estruturais por análise de difracção de raios-X e estudos de magnetização por medidas num magnetómetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) e VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*). Foram feitos estudos adicionais de análise química por AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy*), EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) e microscopia electrónica de varrimento (SEM – *Scanning Electron Microscopy*). O trabalho aqui apresentado tem interesses científicos na temática geral do estudo das propriedades magnéticas e estruturais de manganites, particularmente no estudo da influência do acoplamento magnetoelástico no efeito magnetocalórico dos materiais em estudo. O interesse científico está também aliado ao interesse tecnológico do estudo do efeito magnetocalórico nestes materiais, num tema sob intenso desenvolvimento e muito prometededor em futuras aplicações a nível industrial (refrigeração à larga escala) e também a nível doméstico em substituição da refrigeração convencional de compressão/expansão de gases.

O segundo capítulo do trabalho introduz o efeito magnetocalórico e a sua história, uma interpretação microscópica e macroscópica do efeito, assim como uma descrição dos vários métodos, directos e indirectos, de quantificar as propriedades magnetocalóricas de um material magnético.

O terceiro capítulo apresenta a aplicação da teoria de transições de fase de Landau ao

estudo do efeito magnetocalórico, desde a sua justificação dentro da metodologia da teoria fenomenológica de Landau até exemplos de aplicação e comparação com os métodos de análise descritos no capítulo 2.

Segue-se a descrição, no capítulo 4, do método experimental utilizado, enunciando quais as composições estudadas e o método utilizado para sintetizar as amostras, assim como a metodologia e técnicas de estudo de propriedades estruturais e magnéticas.

O capítulo 5 apresenta os resultados obtidos dos vários estudos realizados e o capítulo 6 uma vista global comparativa entre esses resultados, seguido da apresentação de ideias e sugestões para estudos futuros.



## Capítulo 2

# O efeito magnetocalórico

### 2.1 História do efeito magnetocalórico

O efeito magnetocalórico foi descoberto pelo físico alemão Emil Warburg em 1881, que, ao aplicar um campo magnético a uma amostra de ferro puro, notou que esta emitia calor [18]. A remoção do campo magnético faria com que a amostra absorvesse calor. Em clara semelhança aos métodos de arrefecimento convencionais, onde um gás é comprimido e expandido também com absorção e emissão de calor, o efeito magnetocalórico apresentou-se como uma possibilidade de evolução em sistemas de arrefecimento.

Uma das primeiras aplicações do efeito magnetocalórico deu-se no meio científico nos anos 20, permitindo obter temperaturas abaixo de 1,5 K, o valor mínimo obtido usando hélio liquefeito [19]. O físico holandês Peter Debye (1884–1966) e o químico norte-americano William F. Giaque (1895–1982) propuseram independentemente um novo processo baseado na magnetização e desmagnetização de um sal paramagnético, que permitiria reduzir a temperatura absoluta de um corpo para valores inferiores a 1 K [20, 21, 22]. De seguida Giaque e MacDougall construíram um refrigerador magnético, usando um campo magnético de 0,8 Tesla e sulfato de Gadolínio,  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ , conseguindo obter temperaturas da ordem dos 0,25 K, com temperatura inicial de 1,5K [23]. Estas condições permitiram a Giaque estudos de termodinâmica química a muito baixas temperaturas, sendo atribuído o prémio Nobel da química em 1949. Avanços na área de arrefecimento magnético para fins científicos permitem hoje em dia a obtenção de temperaturas da ordem do microkelvin.

Resler e Rosensweig em 1967 [24] propuseram um mecanismo baseado num ciclo térmico, usando como material ferromagnético o ferro, no intervalo de temperatura entre 770°C (temperatura de Curie) e 500°C. Este aparelho seria uma fonte de potência, com eficiência calculada de 15%. O efeito magnetocalórico neste caso proporcionaria potência termomagnética.

Em 1976 G. V. Brown idealizou um refrigerador magnético à base de Gadolínio, com temperatura de utilização próxima da ambiente, adequado a arrefecimento comercial [25]. Com este equipamento, a temperatura poderia ser reduzida de 319 K (46°C) a 272 K (-1°C),

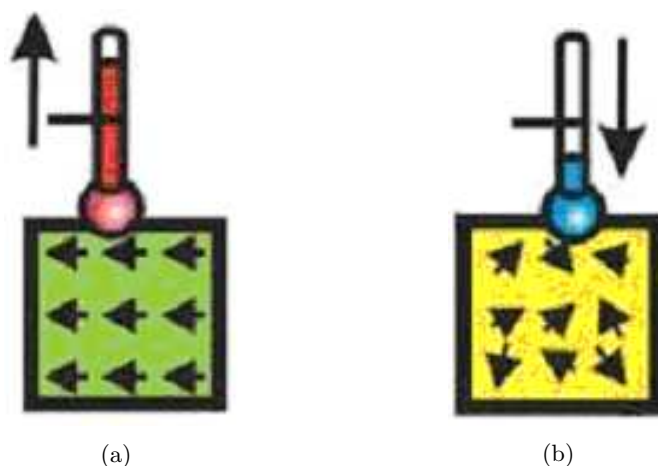
sem utilizar expansão e compressão de gases. Este foi o primeiro passo para a aplicação alargada de métodos de refrigeração magnética, evidenciando a importância das propriedades do material magnético escolhido para o processo.

Este desenvolvimento do arrefecimento magnético para temperaturas de operação aproximadas à ambiente evidencia as possibilidades de surgir uma nova tecnologia (baseada num fenómeno descoberto há mais de 100 anos) que compita directamente com o arrefecimento convencional usando expansão e compressão de gases. A refrigeração magnética apresenta poupanças substanciais nos custos de operação comparativamente ao arrefecimento convencional, pois dispensa a utilização do elemento menos eficiente de um refrigerador normal, o compressor. Além deste importante facto, a refrigeração magnética apresenta-se como uma alternativa ecologicamente consciente. A grande maioria dos refrigeradores e ar condicionados actuais usam ainda gases nocivos para a camada de ozono ou que promovem o aquecimento global, apesar do protocolo de Montréal, de 1987. No caso dos refrigeradores magnéticos, o(s) elemento(s) refrigerante(s) estão no estado sólido e o elemento usado para transferência de calor pode ser a água, uma solução de água e álcool, ar, ou hélio gasoso [26]. A possibilidade de diminuir custos e poluição faz com que tanto a tecnologia associada à refrigeração magnética e a ciência relacionada ao estudo do efeito magnetocalórico e o desenvolvimento de materiais estejam em constante desenvolvimento. Esta ligação entre ciência e tecnologia é visível no programa do Instituto Internacional de Refrigeração (IIF/IIR), que organizará em Setembro de 2005 a primeira conferência internacional na temática de refrigeração magnética à temperatura ambiente ([www.thermag.ch](http://www.thermag.ch)). Esta conferência científica não só aborda o estudo de materiais magnéticos para aplicação, mas dá igualmente elevada importância aos sistemas de refrigeração e sua modelização.

## 2.2 Descrição microscópica

O fenómeno no qual se baseia a tecnologia de refrigeração magnética – o efeito magnetocalórico – é intrínseco a qualquer material magnético: paramagnético, ferromagnético ou anti-ferromagnético, pois envolve os termos de energia livre associados ao campo magnético e magnetização. No caso de um material ferromagnético perto da sua temperatura de ordenação magnética, uma aplicação adiabática de campo magnético reduz a entropia magnética do sólido. Para manter a entropia de um sistema fechado constante, o sólido aquece.

Num processo reversível adiabático (Figura 2.1), um ferromagnete é arrefecido à medida que a entropia magnética aumenta, diminuindo a entropia da rede durante uma redução adiabática do campo magnético.

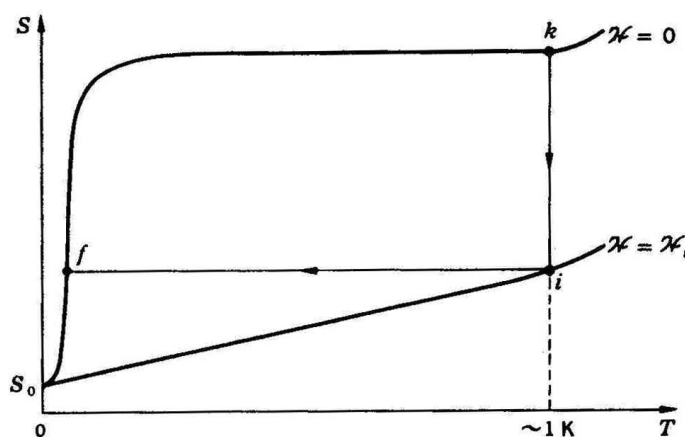


**Figura 2.1:** a) aumento e b) diminuição de temperatura resultantes de aplicação e remoção, respectivamente, de campo magnético, de forma adiabática [27].

## 2.3 Termodinâmica do efeito magnetocalórico

Uma análise termodinâmica do efeito magnetocalórico permite compreender o fenómeno tendo em conta variáveis macroscópicas.

O princípio em que se baseia o ciclo térmico proposto por Giauque e Debye está representado graficamente na Figura 2.2, mostrando a entropia de um sistema de iões magnéticos em função da temperatura para dois valores de campo magnético externo aplicado, campo nulo e  $H$ .



**Figura 2.2:** Ciclo térmico com processos isotérmico ( $k \rightarrow i$ ) e adiabático ( $i \rightarrow f$ ), proposto por Giauque e Debye para obtenção de temperaturas abaixo de 1 K [28].

A temperaturas baixas, em que a capacidade calorífica da rede das partículas não magnéticas é desprezável, o material é magnetizado isotermicamente no processo  $k \rightarrow i$ .

Para este processo a lei termodinâmica  $TdS$  [28] tem a forma:

$$TdS = 0 + \mu_0 T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (2.1)$$

onde  $T$  representa a temperatura,  $S$  a entropia,  $\mu_0$  uma constante positiva (permeabilidade magnética do vácuo) e  $M$  a magnetização do material.

A derivada  $(\partial M/\partial T)_H$  é uma medida da variação do alinhamento dos momentos magnéticos com o aumento da temperatura (efeito de desordem) quando o campo externo (efeito de ordem) é mantido constante. A derivada é então negativa, havendo calor libertado pela amostra no caso de magnetização isotérmica. No processo  $i \rightarrow f$ , ocorre uma redução adiabática do campo magnético, sendo:

$$0 = C_H dT + \mu_0 T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right) dH. \quad (2.2)$$

Como  $(\partial M/\partial T)_H$  e  $dH$  são ambos negativos,  $dT$  é negativo. Justifica-se assim, de um ponto de vista macroscópico e pelas leis da termodinâmica, a relação do efeito magnetocalórico com as variações das grandezas que caracterizam o sistema.

Das expressões anteriores nota-se a importância de  $(\partial M/\partial T)_H$  na intensidade do efeito magnetocalórico, em ambos os processos. Temos maior variação de entropia associada à desordem dos íons magnéticos se  $(\partial M/\partial T)_H$  for elevado. Se o material em estudo apresentar uma transição de fase magnética, o efeito magnetocalórico será muito mais intenso perto dessa temperatura, definindo uma gama de temperaturas de funcionamento otimizado. Por exemplo, no caso da manganite  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , temos uma transição de fase magnética (ferromagnética para paramagnética) perto dos 270 K, onde se nota a variação brusca da magnetização em função da temperatura (Figura 2.3) [29].

Os processos referidos no ciclo térmico proposto por Giauque e Debye formam a base do arrefecimento magnético. O primeiro processo isotérmico ocorre quando o material está ligado termicamente ao seu redor, por meio de dissipadores ou reservatórios térmicos, mantendo constante a sua temperatura. A entropia do sólido magnético é então alterada por

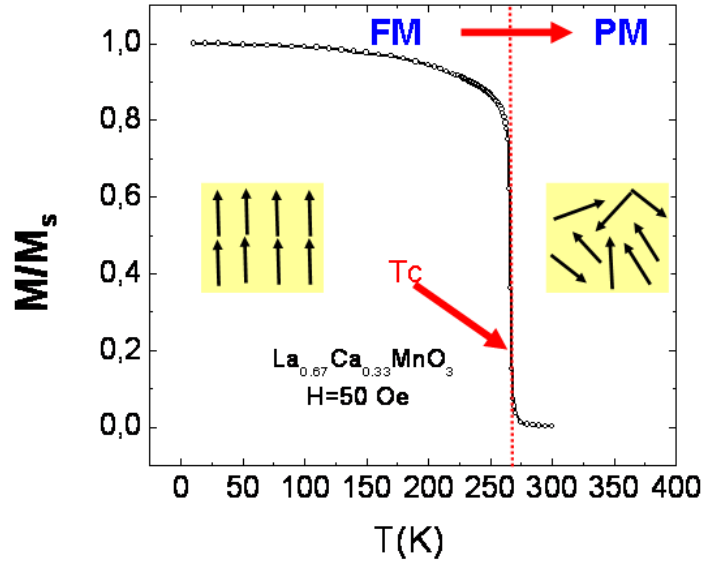
$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \left( S(T)_{Hf} - S(T)_{Hi} \right)_T \quad (2.3)$$

onde  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  é geralmente referido como a variação de entropia magnética.

A variação de entropia magnética de um sólido caracteriza a capacidade de arrefecimento,  $Q$ , do material magnético:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T)_{\Delta H} dT \quad (2.4)$$

que indica a quantidade de calor que pode ser transferida da parte fria (a  $T_1$ ) para a parte quente (a  $T_2$ ) do refrigerador num ciclo termodinâmico ideal.



**Figura 2.3:** Gráfico de magnetização em função de temperatura para  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$

O segundo processo dá-se de forma adiabática devido ao isolamento do material ao seu redor, mantendo a entropia total do sólido constante. A variação de temperatura de um material magnético é então

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = \left( T(S)_{Hf} - T(S)_{Hi} \right)_S \quad (2.5)$$

onde  $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$  é a chamada variação de temperatura adiabática.

Esta grandeza caracteriza indirectamente a capacidade de arrefecimento e a diferença de temperatura entre a parte quente e fria do refrigerador (geralmente um  $\Delta T_{ad}$  superior indica uma maior capacidade de arrefecimento, assim como um intervalo de temperatura superior do refrigerador).

Os processos anteriores podem ser englobados no ciclo térmico de arrefecimento esquematizado na figura 2.4. Este mecanismo de arrefecimento terá maior eficiência se o material apresentar uma transição magnética (por exemplo paramagnético-ferromagnético) no intervalo de temperatura de funcionamento.

Como em todos os mecanismos reais baseados em ciclos termodinâmicos (por exemplo de Carnot), as perdas por ineficiência de cada um dos elementos que criam o ciclo é um factor importante a considerar para estudar a viabilidade de um dado sistema. No caso dos refrigeradores magnéticos, a procura de um material indicado para futuras aplicações tem sido um tema de elevada actividade pela comunidade científica, tendo em conta o facto que este é, naturalmente, o factor crucial a ter em conta em todo o processo. Por essa razão

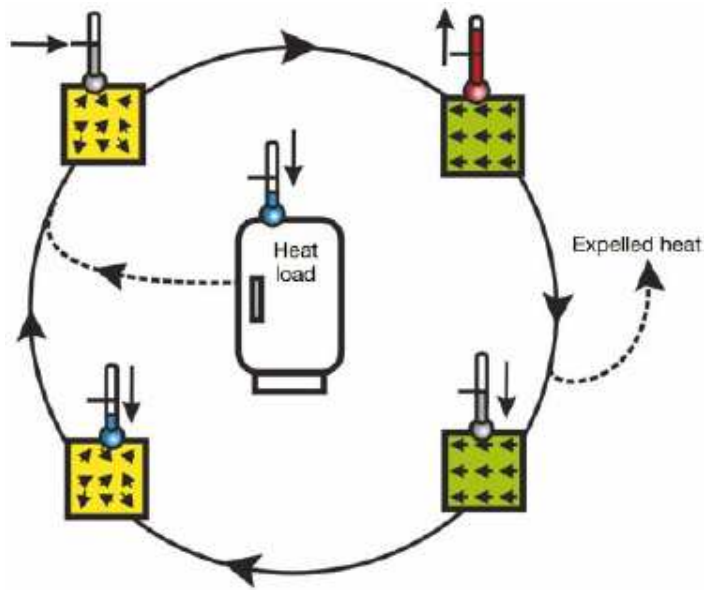


Figura 2.4: Ciclo térmico de refrigerador magnético [27].

a medição do efeito magnetocalórico é claramente importante, existindo vários métodos de medição, resumidos na secção seguinte.

## 2.4 Métodos de medição

O efeito magnetocalórico pode ser medido por técnicas directas ou calculado a partir de medições de magnetização ou calor específico, ambos em função da temperatura e campo magnético – técnicas indirectas. As técnicas directas e indirectas apresentam ambas vantagens e desvantagens. Uma descrição comparativa detalhada destes métodos e seus erros foi apresentada por V. K. Pecharsky *et al.* [30, 31].

As técnicas directas dão-nos a variação de temperatura adiabática do efeito magnetocalórico,  $\Delta T_{ad}(H)$ . Como as temperaturas são medidas directamente, não é necessário nenhum processamento de dados além da subtracção dos valores iniciais e finais. No entanto, as medições directas são usualmente lentas e difíceis de realizar para pequenos intervalos de temperatura. Uma análise exaustiva dos erros de medição é praticamente impossível, sendo a estimativa do erro baseada em comparação com um material conhecido. Se o aparelho de medida directa não está calibrado devidamente, ou se o material não está devidamente isolado, os erros experimentais tornam-se inevitáveis, especialmente se os valores de  $\Delta T_{ad}$  são elevados ( $> 10$  K). Por definição neste tipo de medidas, o campo magnético tem de ser alterado o mais rapidamente possível, podendo trazer problemas se os materiais usados são fracos condutores térmicos (que é a maioria dos casos, pois os materiais magnéticos perto da

sua temperatura de ordenamento têm baixa condutividade térmica), ou se ocorrem transições de fase com cinética lenta.

Ao contrário de medições directas do efeito magnetocalórico, de onde se obtém o valor de variação de temperatura adiabática  $\Delta T_{ad}(H)$ , as medições indirectas permitem calcular  $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$  e  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  a partir de dados experimentais de calor específico, ou  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  usando medidas experimentais de magnetização. As técnicas indirectas apresentam resultados a praticamente qualquer intervalo de temperatura. No entanto, é necessária um tratamento de dados considerável até se obter um valor para o efeito magnetocalórico da amostra. Ao contrário das medições directas, é possível uma análise de erros adequada, baseada nos erros experimentais das medições da magnetização ou calor específico.

### 2.4.1 Métodos directos

Técnicas de medição directa do efeito magnetocalórico envolvem sempre medidas da temperatura da amostra ( $T_i$  e  $T_f$ ) em campos magnéticos  $H_i$  e  $H_f$  inicial e final, respectivamente. O valor de  $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$  é então determinado pela diferença

$$\Delta T_{ad}(T_i)_{\Delta H} = T_f - T_i, \quad (2.6)$$

para um dado  $T_i$  e  $\Delta H = H_i - H_f$ .

O efeito magnetocalórico é geralmente medido em campo crescente e decrescente e os resultados são função da temperatura inicial para um dado  $\Delta H$ .

Medições directas do efeito magnetocalórico podem ser feitas por contacto directo (quando o sensor de temperatura está em contacto térmico directo com a amostra) ou sem contacto (quando a temperatura da amostra é medida sem contacto directo entre o sensor e a amostra). Como é necessária uma alteração rápida do campo magnético nas medições directas, as medidas podem ser feitas usando uma amostra imóvel e um campo proveniente de um ímã de intensidade variável (campo pulsado ou electroímã), ou movendo a amostra para o exterior e interior de um campo magnético permanente (ímã ou bobina supercondutora estabilizada). Usando amostras imóveis e um campo magnético pulsado, têm-se obtido medidas do efeito magnetocalórico de campos de 1 a 40 T. Utilizando electroímãs o campo máximo tem um limite usual de 2 T. No caso de termos a amostra ou o ímã em movimento de modo a criar uma mudança de campo, geralmente produzido por bobinas supercondutoras, o intervalo do campo aplicado é limitado ao intervalo entre 0 a cerca de 10 T. Usando ímãs permanentes, este intervalo será de 0.1 a 2 T.

A exactidão das medidas directas experimentais depende dos erros de termometria, erros na aplicação de campo, o circuito de compensação para minimizar a influência do campo magnético variável nos sensores de temperatura e o factor mais crítico quando o efeito magnetocalórico é grande - o isolamento da amostra, afectando as condições adiabáticas necessárias

para uma medição aceitável. Considerando todos estes efeitos na fiabilidade das medições directas do efeito magnetocalórico, não é de surpreender medições em que se obtenha flutuações de resultados da ordem dos 20-25% [32].

### 2.4.2 Métodos indirectos

#### Estimativa por estudos de magnetização

O valor de  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  pode ser obtido a partir de medições de magnetização, aplicando um campo magnético e traçando as curvas isotérmicas  $M(H)$  [33]. Usando a seguinte relação de Maxwell [28],

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H . \quad (2.7)$$

A variação isotérmica de entropia pode ser calculada a partir de:

$$\Delta S_M(T, H) = S_M(T, H) - S_M(T, 0) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H'} dH' . \quad (2.8)$$

O cálculo do integral anterior pode ser aproximado numericamente, tendo em conta os intervalos discretos de temperatura e campo:

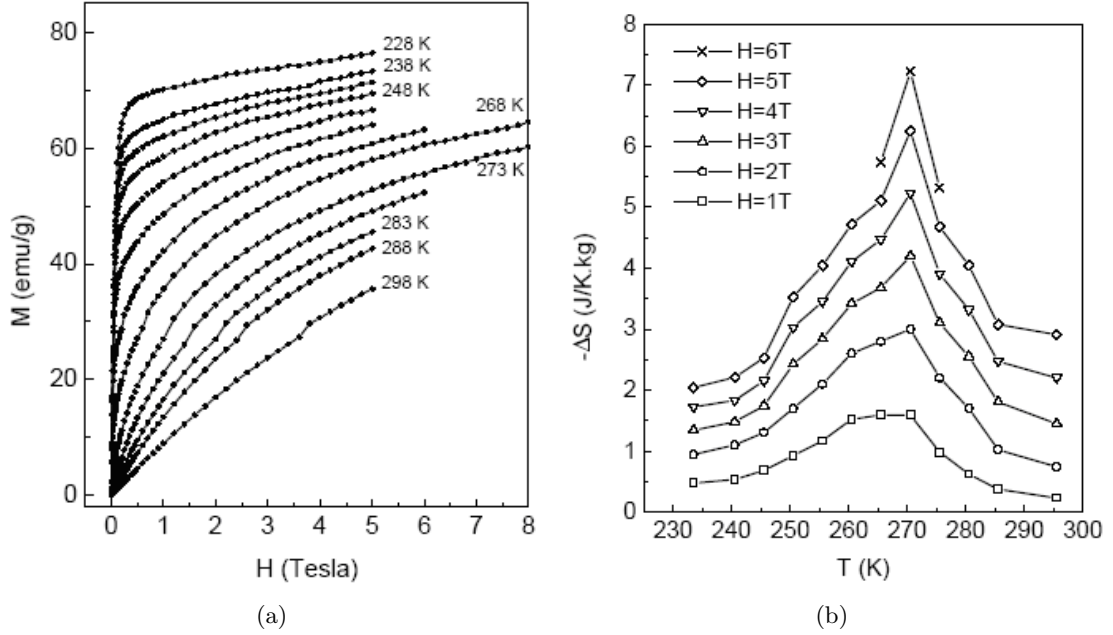
$$|\Delta S| = \sum \frac{(M_n - M_{n+1})_H}{T_{n+1} - T_n} \Delta H_n \quad (2.9)$$

onde  $M_n$  e  $M_{n+1}$  os valores medidos de magnetização para as temperaturas  $T_{n+1}$  e  $T_n$ , respectivamente.

São de notar, nesta metodologia, as aproximações numéricas, tanto à derivada proveniente da relação de Maxwell como ao integral para obter o valor da entropia. Usando este método de medição indirecta do efeito magnetocalórico, a maneira óbvia de fazer com que o resultado obtido (as curvas  $\Delta S_M$  em função de  $T$  para vários  $H$ ) tenha pontos suficientes e uma curvatura realista será fazer o máximo de medições, para intervalos de  $H$  pequenos, assim como os intervalos de  $T$ . Fazer medições de  $M(H)$ , sobretudo usando bobinas supercondutoras, é um processo lento e dispendioso. Por outro lado, a análise numérica torna-se também mais complexa devido ao aumento de pontos experimentais. A Figura 2.5 mostra o resultado de medidas de magnetização de  $\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.2}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  e as curvas  $-\Delta S_M$  correspondentes, calculadas por método numérico [34]. Este exemplo mostra claramente como a estimativa numérica necessita de vários pontos experimentais para apresentar resultados fiáveis. O aumento brusco de  $-\Delta S_M$  perto de 270 K parece ser um resultado não físico. Uma das consequências da aproximação numérica é uma má estimativa de valores a alto campo, pois como é possível observar na equação 2.9, o valor de  $\Delta H$  é geralmente superior a alto campo, aumentando o erro proveniente da estimativa numérica da derivada. Geralmente este



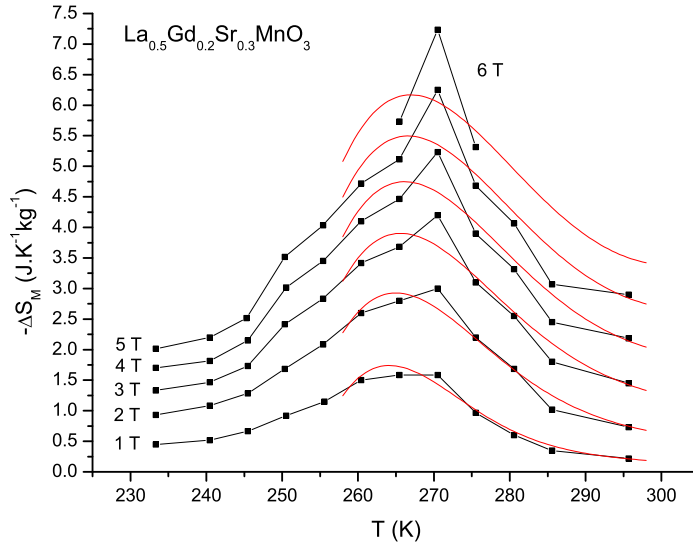
efeito é visível nas curvas  $-\Delta S_M$  quando há aumentos bruscos de valores com  $\Delta H$  elevado, geralmente em pontos correspondentes ao mesmo valor de  $T$ , como neste caso.



**Figura 2.5:** Curvas de magnetização  $M$  vs  $H$  (a) e de variação de entropia magnética (b) para  $\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.2}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  [34].

Um método alternativo de interpolação dos valores de magnetização em função da temperatura e do campo magnético usando a teoria de transições de fase de Landau e que permite obter as curvas de  $\Delta S(T)_{\Delta H}$  a partir de funções contínuas foi recentemente apresentado por V. S. Amaral *et al.* [35]. Este método será abordado em detalhe no capítulo 3. Para o caso descrito na Figura 2.5 a comparação com o resultado da análise de Landau está representado na Figura 2.6.

De notar que neste exemplo a curva de variação de entropia magnética calculada por métodos numéricos é notavelmente diferente ao calculado usando teoria de Landau, o que confirma uma má estimativa numérica. Este caso em particular mostra que para haver resultados aceitáveis de curvas  $-\Delta S_M$  as medidas experimentais necessitam de intervalos  $\Delta H$  e  $\Delta T$  pequenos (além de um erro de medida reduzido). No entanto, é possível utilizar outros métodos que tornem esta análise não tão dependente da extensão de dados experimentais, mas também em rotinas de interpolação numérica ou baseadas em teorias fenomenológicas ou de modelos de interações magnéticas para melhor estimar a dependência da variação de entropia magnética com  $H$  e  $T$ .



**Figura 2.6:** Comparação entre resultados de estimativa numérica de  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  do composto  $(\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.2})\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  [34] (linhas a negro) e por análise de Landau (linhas a vermelho), para variações de campo entre 0 a 1 T e 0 a 6 T.

### Estimativa por estudos de calor específico

A capacidade calorífica medida a pressão constante em função da temperatura num campo magnético constante,  $C(T)_H$ , proporciona uma caracterização bastante completa do efeito magnetocalórico de materiais magnéticos sólidos. Pode-se obter a entropia a partir do calor específico, de acordo com as seguintes expressões:

$$S(T)_{Hi} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C(T)_{Hi}}{T} dT + S_{0,Hi} \quad (2.10)$$

e

$$S(T)_{Hf} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C(T)_{Hf}}{T} dT + S_{0,Hf} \quad (2.11)$$

onde  $S_{0,Hi}$  e  $S_{0,Hf}$  são as entropias a temperatura nula.

Num sistema condensado estas serão iguais, anulando-se ao calcular a variação de entropia total, isotérmica, pela expressão seguinte:

$$\Delta S(T)_{\Delta H} = \left( S(T)_{Hf} - S(T)_{Hi} \right)_T. \quad (2.12)$$

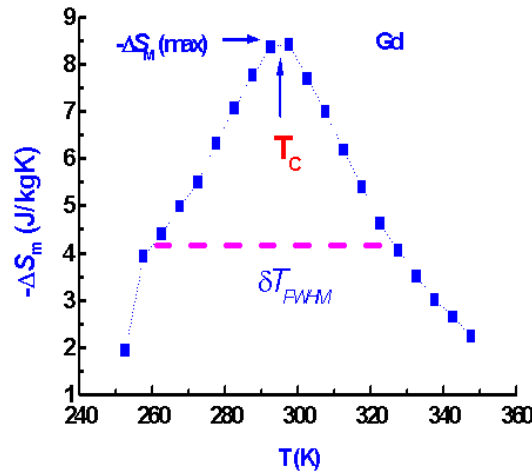
O valor de  $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$  é calculado pela diferença isentrópica entre as funções  $S(T)_{Hi}$  e  $S(T)_{Hf}$ :

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} \cong \left( T(S)_{Hf} - T(S)_{Hi} \right)_S. \quad (2.13)$$

No caso de medições do efeito magnetocalórico usando este método, o erro é inferior aos outros métodos convencionais (medição directa ou indirecta pela magnetização – integração de relação de Maxwell) para baixas temperaturas. No entanto, perto da temperatura ambiente, devido à acumulação de erros experimentais nas funções totais de entropia, o erro na medição do efeito magnetocalórico pode ser da ordem dos 20-30% [32].

## 2.5 Aplicabilidade de um dado material magnético

Para poder comparar objectivamente o potencial de arrefecimento dos materiais medidos, pode-se usar a curva da variação de entropia magnética em função da temperatura ou a curva  $\Delta T_{ad}(T)$  ambas para uma dada variação de campo magnético. Além do valor máximo de  $\Delta S(T)_{\Delta H}$  (normalizado à massa, volume ou mole) e  $\Delta T_{ad}$  são usadas também as grandezas  $RCP(T)$  e  $RCP(S)$ , potência relativa de arrefecimento, do inglês *relative cooling power*. Estas grandezas são associadas à variação máxima de entropia e variação de temperatura (para uma dada variação de campo), respectivamente, podendo  $RCP(S)$  ser obtido da seguinte forma, usando como exemplo a Figura 2.7 para o Gd [36].



**Figura 2.7:** Variação de entropia magnética em função da temperatura do Gadolínio, para uma variação de campo magnético aplicado de 0 a 5 T [36].

$$RCP(S) = -\Delta S_M(max) \times \Delta T_{FWHM}, \quad (2.14)$$

que representa uma energia normalizada (à massa, volume ou mole).

De uma maneira semelhante obtém-se  $RCP(T)$ , de  $\Delta T_{ad}(T)$ ,

$$RCP(T) = T_{ad}(max) \times \Delta T_{FWHM}, \quad (2.15)$$

nas unidades  $\text{K}^2$ , onde  $\Delta T_{FWHM}$  é a temperatura da largura a meia altura (*full width half maximum*) relativamente ao pico de entropia para  $\text{RCP}(S)$  ou o pico da função  $\Delta T_{ad}(T)$  no caso de  $\text{RCP}(T)$ .

As grandezas RCP dão-nos um termo de comparação directa entre a aplicabilidade de um dado material magnético num sistema de arrefecimento, pois entra em consideração o intervalo de funcionamento do material em estudo, além do valor máximo de  $\Delta S_M$  ou  $\Delta T_{ad}$ .

Ao comparar as potencialidades de vários materiais deve-se naturalmente ter em conta que os autores utilizam por vezes grandezas diferentes o que impossibilita uma comparação directa e imediata entre os valores obtidos. Deve-se notar ainda que a optimização de uma delas não conduz à optimização das outras. A própria escolha da normalização em relação à massa, volume ou mole para os valores calculados de variação de entropia continua a não apresentar um consenso na comunidade científica, pois põe em destaque aspectos diferentes da questão: um estudo de aplicabilidade pode ser mais relevante com normalização por massa ou volume, enquanto que uma normalização por mole é mais adequado à análise de aspectos mais fundamentais e as interacções envolvidas.

## Capítulo 3

# Aplicação da teoria de transições de fase de Landau

Neste capítulo será discutida a aplicação da Teoria de Landau de transições de fase no contexto do estudo da variação de entropia magnética com mudança de campo magnético aplicado – o efeito magnetocalórico. Este método permite um estudo mais aprofundado dos mecanismos físicos presentes nas propriedades magnetocalóricas de um dado material magnético, pois contém de base um modelo físico, ao contrário da integração numérica da relação de Maxwell (eqs. 2.7 e 2.9), que apenas calcula as grandezas.

### 3.1 Expansão da energia livre de Gibbs

Para um sistema magnético onde ocorre uma transição ordem-desordem por exemplo ferromagnético-paramagnético, a expansão do potencial termodinâmico em série de potências do parâmetro de ordem magnetização é válida perto da temperatura crítica ( $T_C$ ) e na fase desordenada (paramagnética), quando o parâmetro de ordem é pequeno. Para descrever transições de primeira ordem, a expansão necessita de termos até à sexta ordem da magnetização [37]. Para o estudo de variação de entropia magnética, o potencial termodinâmico expandido é a energia livre de Gibbs,  $G$ , definida pela seguinte expressão [38]:

$$G(T, M) = U - T.S - H.M \quad (3.1)$$

onde  $U$  representa a energia interna magnética,  $T$  a temperatura,  $S$  a entropia magnética,  $H$  o campo magnético aplicado e  $M$  a magnetização do sistema.

De acordo com a primeira lei da termodinâmica, resulta:

$$dG = dU - TdS - SdT - HdM - MdH = -SdT - MdH \quad (3.2)$$

Começamos por expandir a energia livre de Gibbs de um ferromagnete em função do parâmetro de ordem, a magnetização,  $M$ :

$$G(T, M) = G_0 + \frac{1}{2}AM^2 + \frac{1}{4}BM^4 + \frac{1}{6}CM^6 - M.H \quad (3.3)$$

onde  $A, B$  e  $C$  representam os coeficientes de Landau.

De acordo com a definição,

$$-S_M = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_H \quad (3.4)$$

calcula-se o valor do simétrico da entropia magnética, determinando facilmente a variação de entropia magnética entre dois valores de campo distintos através da seguinte expressão:

$$-\Delta S_M = -(S_{Hf} - S_{Hi}) = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{Hi} - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{Hf} \quad (3.5)$$

A variação de entropia magnética é então calculada derivando em função da temperatura a parte magnética da energia livre:

$$S_M(T, H) = -\frac{1}{2}A'(T)M^2 - \frac{1}{4}B'(T)M^4 - \frac{1}{6}C'(T)M^6 \quad (3.6)$$

onde  $A', B'$  e  $C'$  representam as respectivas derivadas dos coeficientes, em função da temperatura.

Note-se que para calcular a diferença  $\Delta S = \Delta S(T, H) - \Delta S(T, 0)$  se deve ter em conta em  $S(T, 0)$  a magnetização espontânea  $M(T, 0)$ , que é zero na fase paramagnética. Abaixo de  $T_C$   $M(T, 0)$  é obtida pelo próprio modelo de Landau, pela solução da equação  $AM + BM^3 + CM^5 = 0$ , que tem solução diferente de zero e mínimo de energia livre, como representado na Figura 3.2. A contribuição de  $M(T, 0)$  reduz  $\Delta S$  abaixo de  $T_C$ , originando o máximo de  $\Delta S$  perto de  $T_C$ .

Esta análise considera as dependências na temperatura dos coeficientes  $A$ ,  $B$  e  $C$ , ao contrário de uma análise de uma simples transição ferromagnética-paramagnética de segunda ordem onde  $A$  é uma função linear na temperatura e  $B$  uma constante positiva. O termo  $A$  reflecte a existência de dois mínimos da energia livre acima de  $T_C$  e um mínimo acima de  $T_C$ , sendo tradicionalmente considerada uma função linear da temperatura, da forma  $\alpha(T - T_C)$ , onde  $\alpha$  é independente de  $T$ . As dependências dos coeficientes na temperatura permitem o estudo de transições de primeira ordem (onde  $B < 0$ ) e correctamente avaliar a importância do acoplamento magnetoestrutural que afecta directamente o parâmetro  $B$ . Os trabalhos de Alonso *et al.* [39] que analisaram materiais magnéticos com correlações electrónicas fortes, como as manganites, mostraram que o termo  $B$  é também afectado pela energia de condensação electrónica associada à transição metal-isolador.

A dependência do coeficiente  $B$  nos acoplamentos magnetoelásticos pode ser demonstrada [40]. Com efeito, se existe um acoplamento magnetoelástico apreciável, é necessário incluir os termos correspondentes na energia livre:

$$F_{dist} = k_1 x M^2 + \frac{k_2}{2} x^2, \quad (3.7)$$

onde  $x$  representa a deformação do cristal e  $k_1$  e  $k_2$  são valores independentes de  $x$ . O primeiro termo corresponde à energia de distorção associada aos acoplamentos magnetoelásticos, enquanto que o segundo termo considera apenas interações puramente elásticas.

Ao minimizar a energia livre calculando o valor de  $x$  em que  $\partial(F_{dist})/\partial(x) = 0$ , a posição de equilíbrio corresponde a  $x = -k_2^{-1} M^2 / 2k_1$ . Isto equivale a uma energia mínima de distorção

$$F_{dist} = -\frac{k_2^{-2} M^4}{2k_1}. \quad (3.8)$$

Esta contribuição em  $M^4$  está portanto presente no coeficiente  $B$  de Landau. Como  $k_1$  e  $k_2$  podem ser dependentes de  $T$ , a dependência de  $B$  em  $T$  está associada aos termos de energia elástica e magnetoelástica na energia livre. Um modelo fenomenológico em que é considerado o acoplamento magnetoelástico através da dependência do integral de troca  $J$  na distância entre iões magnéticos foi desenvolvido por Bean e Rodbell [41], obtendo uma expressão semelhante à da teoria de Landau, e em que o coeficiente da expansão da energia livre é afectado pelo acoplamento, podendo ser negativo. Este método foi posteriormente aplicado ao estudo de manganites por Novák *et al.* [42] e a materiais magnetocalóricos por Gama *et al.* [43].

## 3.2 A equação de estado $H/M$

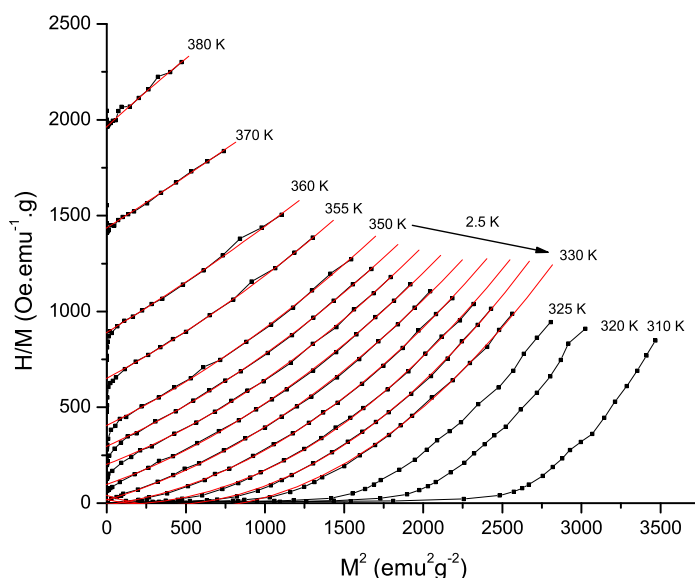
De acordo com a teoria de Landau, a equação de estado magnética é obtida minimizando a energia livre em relação ao parâmetro de ordem  $M$ :

$$\frac{H}{M} = A + BM^2 + CM^4. \quad (3.9)$$

A equação 3.6 mostra que, para estimar a variação de entropia magnética, nos limites de validade da teoria de Landau, basta ter bem definidos os parâmetros  $A$ ,  $B$  e  $C$  e suas dependências em  $T$ . É possível a partir de dados experimentais obter os valores dos parâmetros de Landau, tendo em conta a equação de estado magnética (eq. 3.9) e uma forma de representar as propriedades de magnetização de amostra – o gráfico de Arrott.

### 3.3 Exemplo de aplicação: a amostra $\text{La}_{0.686}\text{Er}_{0.014}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Um gráfico de Arrott é uma representação da grandeza  $H/M$  em função de  $M^2$  e que permite uma relação directa com a Teoria de Landau. A figura 3.1 é um exemplo de um gráfico de Arrott, da amostra  $\text{La}_{0.665}\text{Er}_{0.035}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , reproduzidas do capítulo 5 deste texto.

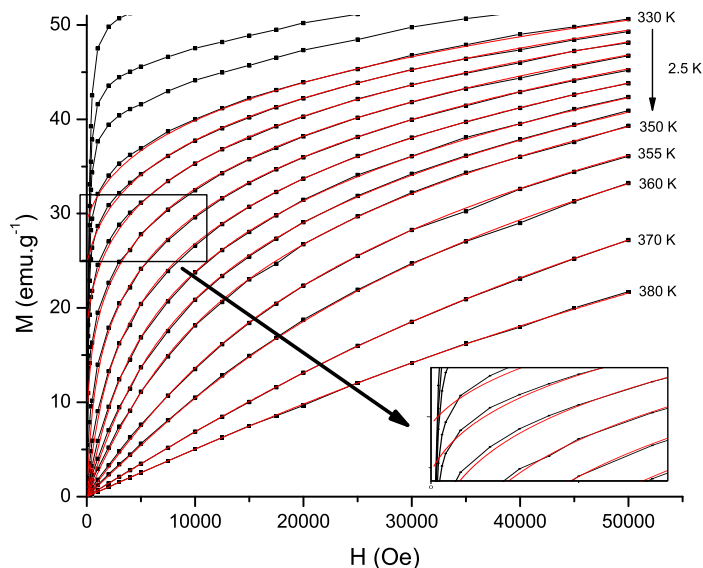


**Figura 3.1:** Gráfico de Arrott ( $H/M$  em função de  $M^2$ ) para a amostra  $\text{La}_{0.686}\text{Er}_{0.014}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . As linhas a vermelho representam os ajustes usando funções parabólicas.

A forma da equação de estado magnética (eq. 3.9) mostra que facilmente se identificam visualmente no gráfico de Arrott os parâmetros  $A$ ,  $B$  e  $C$ , para uma dada temperatura. O parâmetro  $A$  é a ordenada na origem,  $B$  o declive e  $C$  a curvatura parabólica. As linhas a vermelho na figura 3.1 mostram o ajuste com funções parabólicas a cada uma das curvas isotérmicas do gráfico de Arrott. Define-se então o valor dos parâmetros de Landau e a sua dependência na temperatura. Na Figura 3.1 observa-se que o valor de  $B$  é sempre positivo, indicando uma transição de segunda ordem e que a curvatura correspondente a cada isotérmica ( $C$ ) diminui com o aumento da temperatura. É também possível observar que, de acordo com os limites de validade da teoria de Landau, o ajuste com função parabólica só é válido na fase paramagnética e perto de  $T_C$ . O comportamento a baixo campo também não é bem caracterizado nesta representação, pois a magnetização pode não ser homogênea, devido à existência de domínios. Este resultado é esperado, sendo o seu efeito na análise final de efeito magnetocalórico desprezável quando a variação de campo magnético aplicado é suficiente para ocorrer mudança de regime. A Figura 3.2 mostra as isotérmicas de  $M$  em função de  $H$  experimentais e o resultado da análise de Landau (linhas a vermelho). O detalhe mostra a diferença entre os valores experimentais e o ajuste na fase ferromagnética, a baixos

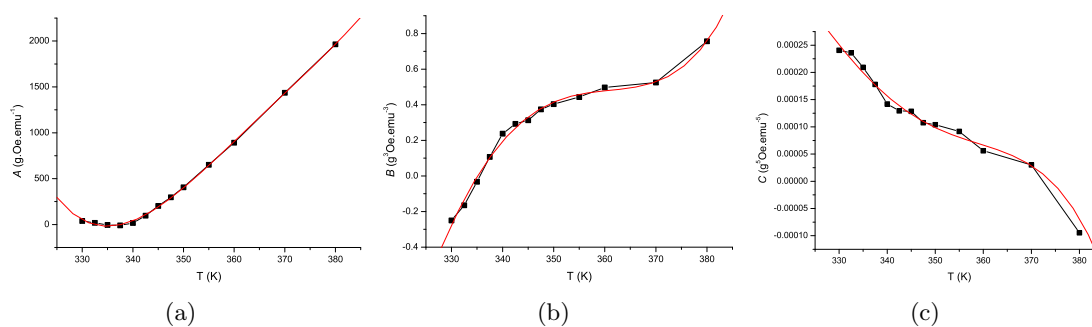


campos. A curva ajustada evidencia a magnetização espontânea não observável directamente nos dados devido aos domínios.



**Figura 3.2:** Isotérmicas  $M$  em função de  $H$  experimentais e resultado de análise de Landau (linhas vermelhas) para a amostra  $\text{La}_{0.686}\text{Er}_{0.014}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

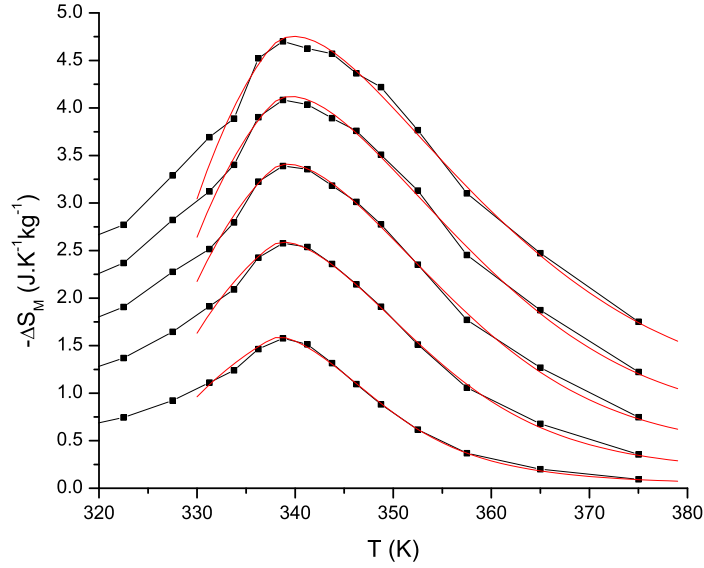
A figura 3.3 mostra a dependência dos coeficientes em  $T$  e o respectivo ajuste para posteriores cálculos, da amostra  $\text{La}_{0.686}\text{Er}_{0.014}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .



**Figura 3.3:** os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e a sua dependência na temperatura, para a amostra  $\text{La}_{0.686}\text{Er}_{0.014}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . As linhas a vermelho representam o ajuste com funções polinomiais.

Com os coeficientes de Landau caracterizados por funções polinomiais em função de  $T$ , as derivadas  $A'(T)$ ,  $B'(T)$  e  $C'(T)$  são calculadas algebricamente. Utilizando a equação 3.6 para dois campos  $H$  distintos, calcula-se a grandeza  $-\Delta S_M$ , directamente comparável com o valor obtido por métodos numéricos.

A figura 3.4 mostra a comparação entre os valores de variação de entropia magnética



**Figura 3.4:** Comparação entre as curvas  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  obtidas pela aplicação da Teoria de Landau (linhas a vermelho) e por método numérico (linhas a negro).

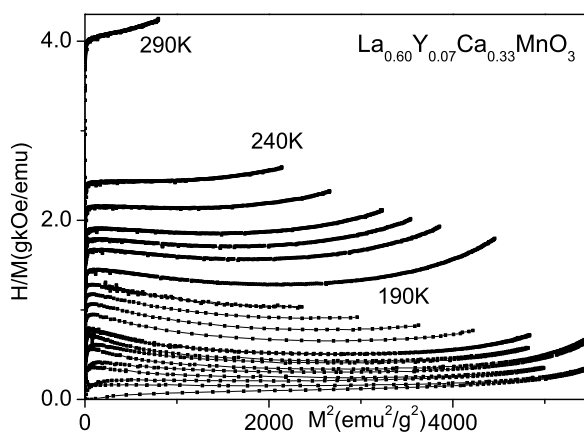
obtidos por métodos numéricos directos (expressão 2.9) e por aplicação da teoria de Landau. Como é possível observar, as curvas coincidem na fase paramagnética e perto de  $T_C$ . Este resultado é o esperado de acordo com os limites de validade da teoria de Landau. Este método não estima com precisão os valores de  $-\Delta S_M$  abaixo de  $T_C$ , mas possibilita uma análise mais profunda em comparação com a estimativa numérica, que se apresenta a seguir.

### 3.4 Modelização da variação de entropia magnética

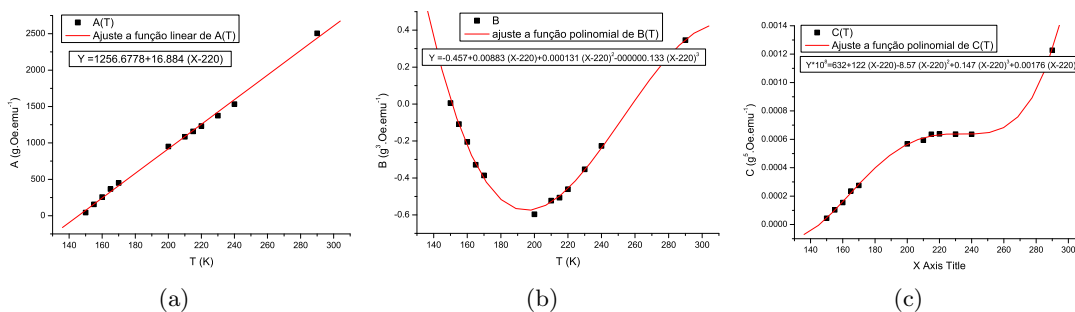
Um dos grandes interesses ao aplicar a teoria de Landau na estimativa do efeito magnetocalórico de um dado material é a interpretação física dos resultados obtidos. Como vimos no anterior exemplo de aplicação, o coeficiente  $B$  apresenta uma dependência considerável na temperatura. Essa dependência é crucial na forma final das curvas de variação de entropia magnética, o que nos permite verificar directamente a importância dos efeitos magnetoestruturais e de energia de condensação electrónica.

Para melhor quantificar a importância da dependência na temperatura do coeficiente  $B$ , foi realizado um estudo [35] em que dados experimentais de medidas de magnetização de uma amostra de  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  com  $T_C \sim 150$  K foram analisados [44]. Os resultados experimentais de medidas de magnetização estão representados sob a forma de um gráfico de Arrott na Figura 3.5.

A partir de ajustes a funções parabólicas para cada isotérmica presente no gráfico de Arrott, de forma idêntica à da ilustrada na Figura 3.1 foram calculados os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e suas dependências na temperatura, representados na Figura 3.6.



**Figura 3.5:** Medidas de magnetização isotérmicas sob forma de gráfico de Arrott da manganite  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ .



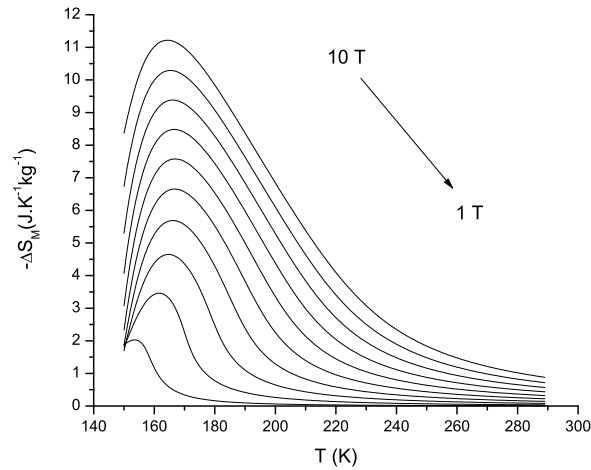
**Figura 3.6:** Os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e a sua dependência na temperatura, para a manganite  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ .

O gráfico do simétrico da variação de entropia magnética em função da temperatura para variações de campo desde 0 até campos de 1 a 10 T está representado na Figura 3.7. Nota-se uma grande diferença em relação à situação mais simples da figura 3.4.

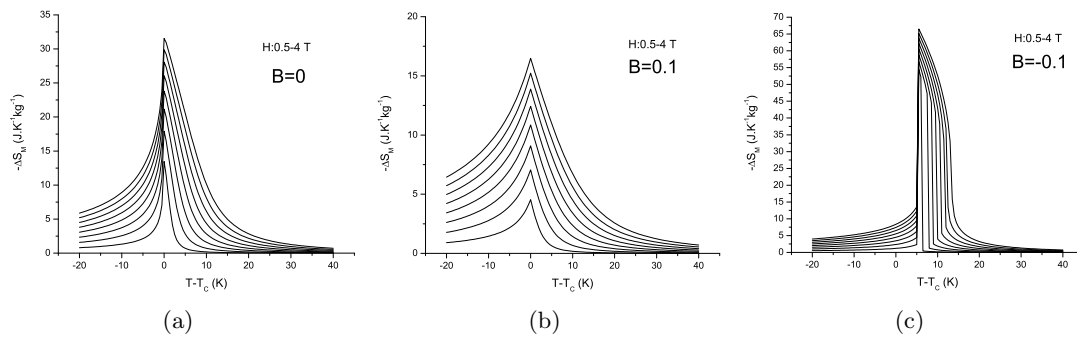
Para estudar o modo como a variação dos coeficientes de Landau com a temperatura pode afectar a entropia magnética, foram modelizadas várias situações em materiais magnéticos, utilizando uma dependência linear de  $A$  em  $T$  (com derivada 67 g.Oe/emu) e um valor constante de  $C$  ( $5 \times 10^{-6} \text{g}^5 \text{Oe}/\text{emu}^5$ ), valores da ordem de grandeza aproximada aos valores experimentais, em conjunto com vários tipos de dependências de  $B$  em  $T$ . Considerando valores de  $B$  independentes de  $T$ , da ordem de grandeza dos ajustes aos valores experimentais, foram obtidos os seguintes gráficos de variação de entropia magnética, para  $B=0$  (Figura 3.8(a)),  $B=0.1$  (Figura 3.8(b)) e  $B=-0.1$  (Figura 3.8(c)), nas unidades  $\text{g}^3 \text{Oe}/\text{emu}^3$ .

As Figuras 3.9(a) e 3.10(a) mostram o resultado para valores de  $B$  cuja dependência linear na temperatura está representada nas Figuras 3.9(b) e 3.10(b), respectivamente.

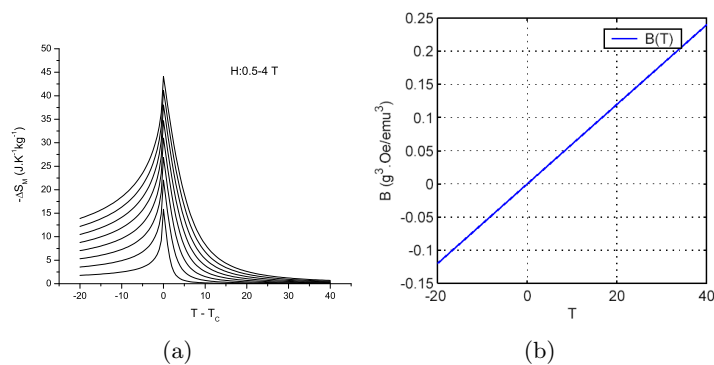
A curva de  $-\Delta S_M$  representada na Figura 3.10 apresenta uma forma muito semelhante a



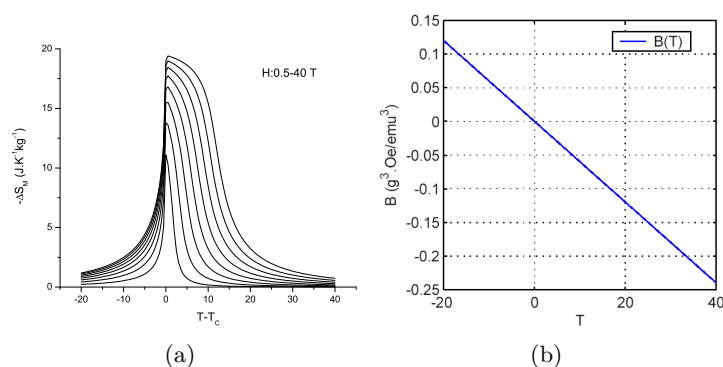
**Figura 3.7:** Simétrico da variação de entropia magnética em função da temperatura para variações de campo desde 0 até campos de 1 a 10 T, da manganite  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ .



**Figura 3.8:** Variação de entropia magnética para vários valores de  $B$  independentes da temperatura.

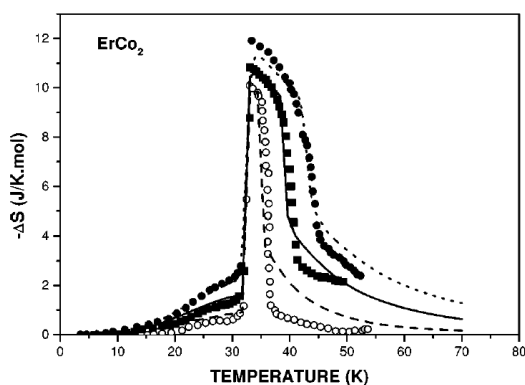


**Figura 3.9:** Variação de entropia magnética para coeficiente  $B$  com dependência linear em  $T$ .

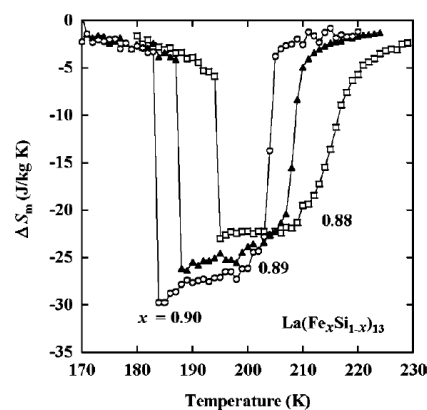


**Figura 3.10:** Variação de entropia magnética para coeficiente  $B$  com dependência linear em  $T$ .

outras curvas de variação de entropia magnética publicadas por outros autores, em materiais como  $\text{ErCo}_2$  [45] e  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  [46], representados nas Figuras 3.11 e 3.12, respectivamente.



**Figura 3.11:**  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  para o composto  $\text{ErCo}_2$ . Os símbolos representam dados experimentais e as linhas o resultado de aplicação de um modelo de interacção entre spins, para  $\Delta H$  entre 0-2 T, 0-4 T e 0-6 T [45].

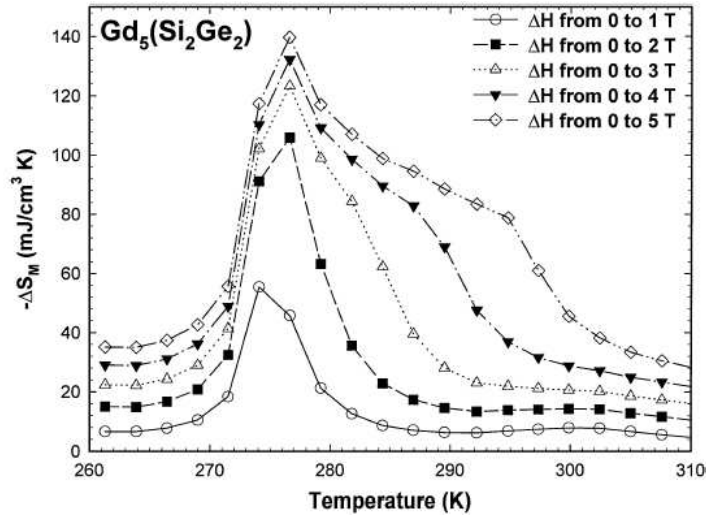


**Figura 3.12:**  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  para a família de compostos  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  com  $x = 0.88, 0.89$  e  $0.90$  [46].

Este estudo permite verificar como a componente magnetoelástica afecta a variação de entropia magnética. As curvas geradas apresentam diferenças substanciais na forma e intensidade da curva  $\Delta S_M$ , propriedades cruciais num material para futura utilização em refrigeração magnética. É interessante notar como a dependência de  $B$  em  $T$  pode fazer com que a temperatura onde ocorre variação máxima de  $\Delta S_M$  não seja a temperatura onde  $A = 0$ , como no caso de um ferromagnete simples canónico.

Este método de análise de dados e de estimativa do efeito magnetocalórico permite também interpretar resultados onde a curva  $-\Delta S_M$  apresenta uma mudança de forma a

altas variações de campo. Analisando os dados de magnetização, é possível verificar qual dos coeficientes apresenta variações de comportamento na mesma região de temperaturas. Um exemplo de uma curva  $-\Delta S_M$  com comportamento anômalo a altas variações de campo está representado na figura 3.13 [47].



**Figura 3.13:** Efeito magnetocalórico no composto  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  estimado a partir de dados de magnetização [47].

Uma outra possível utilização deste método consiste no facto de possibilitar uma interpolação fiável de dados experimentais, permitindo medidas com menos detalhe em certas zonas de campo ou temperatura, fazendo com que observações experimentais de duração da ordem de 18 horas para cada amostra, como as apresentadas neste texto, possam ser mais rápidas utilizando uma base física para interpolação de dados.

## Capítulo 4

# Método Experimental

### 4.1 Composições em estudo

Para o estudo das propriedades de manganites de fórmula geral  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{M}_{0.3}\text{MnO}_3$  (onde R representa os elementos de terra rara Er ou Eu e M representa os metais de transição Ca ou Sr), foram preparadas amostras de várias composições:

- Substituição de Lantânio por Érbio no sistema  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ :

Composição nominal	Método de preparação
$\text{La}_{0.686}\text{Er}_{0.014}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	Sol-Gel
$\text{La}_{0.665}\text{Er}_{0.035}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	Reacção em estado sólido
$\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	Reacção em estado sólido
$\text{La}_{0.49}\text{Er}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	Sol-Gel

- Substituição de Lantânio por Európio no sistema  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ :

Composição nominal	Método de preparação
$\text{La}_{0.665}\text{Eu}_{0.035}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	Sol-Gel
$\text{La}_{0.56}\text{Eu}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	Sol-Gel
$\text{La}_{0.49}\text{Eu}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	Sol-Gel

- Substituição de Lantânio por Érbio ou Európio no sistema  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ :

Composição nominal	Método de preparação
$\text{La}_{0.665}\text{Er}_{0.035}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	Reacção em estado sólido
$\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	Reacção em estado sólido
$\text{La}_{0.638}\text{Eu}_{0.032}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$	Sol-Gel

## 4.2 Métodos de preparação de amostras

### 4.2.1 Sol-Gel

O método de preparação de pós por Sol-Gel baseia-se no método apresentado por Vazquez *et al.* [48], onde a razão  $\Psi$  (equação 4.1) foi aumentada para o valor de 3.

$$\Psi = \frac{[\text{ureia}]}{[\text{La}] + [\text{Ca,Sr}] + [\text{Mn}]} = 3 \quad (4.1)$$

Soluções líquidas de cada um dos iões desejados (inicialmente sobre a forma de carbonatos, óxidos ou nitratos) foram preparadas dissolvendo em água e ácido nítrico. As soluções foram misturadas de modo a obter a estequiometria desejada e de seguida o pH da solução foi ajustado ao valor 5,2. A concentração do nitrato de Manganês foi ajustada a 0,200 mol/dm<sup>3</sup> com água destilada. A quantidade de ureia adicionada à solução foi calculada de acordo com a equação 4.1.

A solução foi misturada sobre uma placa de aquecimento, evaporando a água. A temperatura da solução aumenta de 70 °C para 140 °C. A ureia presente na solução começa a decompor-se, criando NH<sub>3</sub>. Quando o pó seco começa a se formar, inicia-se a auto-ignição, havendo combustão por alguns segundos. O resultado é um pó de cor preta, que é de seguida esmagado num almofariz. Após este processo o pó é calcinado a uma temperatura de 600 °C de modo a decompor totalmente a ureia. De seguida o pó é de novo esmagado e conformado na forma de discos de 2 cm de diâmetro sobre uma pressão de 62 MPa, com tratamento térmico entre 900 °C e 1000 °C. Terminado este processo, o pó conformado é sujeito a um tratamento térmico a temperatura superior a 1000 °C e de seguida arrefecido rapidamente até à temperatura ambiente em menos de dois minutos. Este processo assegura um baixo excesso de oxigénio ( $\delta$ ), em relação à proporção estequiométrica [49].

As amostras sintetizadas por Sol-Gel foram submetidas a uma temperatura final de tratamento térmico de 1350 °C durante 68 horas.

### 4.2.2 Reacção em estado sólido

Outras amostras foram sintetizadas pelo método convencional de reacção em estado sólido, utilizando quantidades estequiométricas dos óxidos Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> e MnO<sub>2</sub>, aquecidos a ar com passos intermédios de moagem e compressão.

A tabela seguinte mostra a temperatura final de tratamento térmico e tempo de exposição das amostras sintetizadas por reacção em estado sólido. Tal como no método Sol-Gel, o tratamento térmico de sinterização inclui um arrefecimento rápido até à temperatura ambiente.



Composição nominal	Tratamento térmico
$\text{La}_{0.665}\text{Er}_{0.035}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	1300°C durante 60 horas
$\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	1300°C durante 60 horas
$\text{La}_{0.665}\text{Er}_{0.035}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	1300°C durante 68 horas
$\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	1300°C durante 68 horas

## 4.3 Métodos de análise química e estrutural

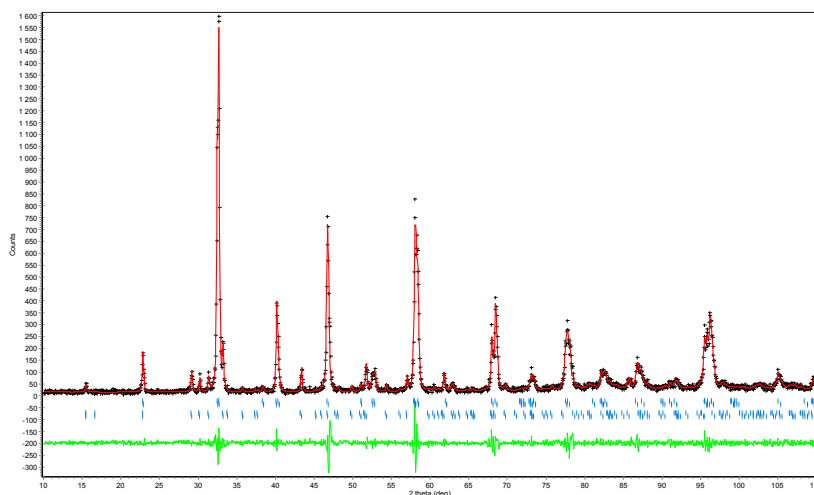
### 4.3.1 Análise estrutural

As amostras foram analisadas estruturalmente através de estudos de difração de raios-X usando um difractor Philips X'Pert MPD num varrimento detalhado, com passo de 0,05 no valor  $2\theta$ , com um tempo de medida de 1 segundo por passo de  $2\theta$ , permitindo uma análise por refinamento de Rietveld, e a determinação dos parâmetros de rede e proporção de fases.

#### Resultados de refinamento de Rietveld

A análise por refinamento de Rietveld dos difractogramas de raios-X obtidos para as amostras em estudo permite a quantificação dos parâmetros de rede das fases identificadas, assim como a sua proporção molar. Foi utilizado o programa Rietica ([www.rietica.org](http://www.rietica.org)).

A Figura 4.1 é um exemplo de um difractograma de raios-X analisado por refinamento de Rietveld, correspondente à amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Neste caso em particular, foi identificada a presença de duas fases, cujos picos são identificados pelo segundo conjunto de linhas verticais presente na figura.



**Figura 4.1:** Difractograma de raios-X da amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  e ajuste por refinamento de Rietveld.

No capítulo 5 são apresentados os difractogramas de raios-X e análise de Rietveld correspondentes, para as amostras em estudo. No sistema  $\text{La}_{0.7-x}(\text{Er,Eu})_x\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ , é de esperar uma fase principal com uma estrutura próxima da estrutura do composto  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ , cujos parâmetros de rede estão apresentados na tabela 4.1 [50, 51, 52]

Composição	Estrutura	Grupo Espacial	a	c
$\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$	Hexagonal (Romboédrico)	$R\bar{3}c$ (167)	5.5068	13.3638

**Tabela 4.1:** Dados estruturais do composto  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  [50].

Da análise do difractograma de raios-X da amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (Figura 4.1 obtiveram-se os resultados apresentados na tabela 4.2. As incertezas indicadas são fornecidas pelo próprio programa, indicando um grau de confiança na estabilidade do ajuste.

Fase	grupo espacial	proporção	a	c	$r^2$
LaSrMnO	$R\bar{3}c$ (167)	$\sim 87\%$	$5.5044 \pm 0.0002$	$13.3695 \pm 0.0008$	1.382
ErMnO <sub>3</sub>	P63cm (185)	$\sim 13\%$	$6.1225 \pm 0.0004$	$11.411 \pm 0.001$	1.382

**Tabela 4.2:** Parâmetros de rede obtidos por refinamento de Rietveld para amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

A fase La-Sr-Mn-O pode ser também indexada usando uma estrutura monoclinica [51], de grupo de simetria P21/C (14). Usando como valor inicial de ajuste esses dados, obtém-se, para a amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , os resultados representados na tabela 4.3. É possível observar que a qualidade de ajuste é superior usando a estrutura monoclinica, no entanto, este facto deve-se ao superior número de parâmetros ajustáveis (4 em comparação a 2). Todos os picos de difracção estão correctamente indexados usando a simetria de ordem superior  $R\bar{3}c$  (167). Os ajustes são igualmente mais estáveis usando como base a estrutura romboédrica, de modo que neste trabalho os ajustes a estruturas do tipo La-Sr-Mn-O serão feitos utilizando a simetria romboédrica.

fase	proporção	a	b	c	$\beta$	$r^2$
LaSrMnO	$\sim 85\%$	7.802	5.495	5.474	90.455	0.052
ErMnO <sub>3</sub>	$\sim 15\%$	6.125	6.125	11.406	90	0.052

**Tabela 4.3:** Parâmetros de rede obtidos por refinamento de Rietveld para amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

Para as amostras do sistema  $\text{La}_{0.7-x}(\text{Er,Eu})_x\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ , espera-se uma fase principal com uma estrutura próxima da estrutura do composto  $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ , cujos dados estruturais estão representados na Tabela 4.4 [53].

Composição	Estrutura	Grupo Espacial	a	b	c
$\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$	Ortorrômico	Pbnm (62)	5.472	7.711	5.457

**Tabela 4.4:** Dados estruturais do composto  $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$  [53].

Tal como no exemplo apresentado na Figura 5.15, algumas amostras apresentaram a presença de uma segunda fase na análise dos difractogramas de raios-X. As amostras com maior substituição em Érbio apresentaram uma segunda fase estruturalmente semelhante à do composto  $\text{ErMnO}_3$ , cujos parâmetros de célula são apresentados na Tabela 4.5 [54].

Composição	Estrutura	Grupo Espacial	a	b	c
$\text{ErMnO}_3$	Hexagonal	P63cm (185)	6.115	6.115	11.41

**Tabela 4.5:** Dados estruturais do composto  $\text{ErMnO}_3$  [54].

#### 4.3.2 Estudo de microscopia e análise de composição

A morfologia dos pós e amostras sintetizadas foi controlada por microscopia electrónica de varrimento (*Scanning Electron Microscopy - SEM*) e por espectroscopia de energia dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy - EDS*) no microscópio electrónico FEI Quanta 400 da Phillips equipado com em detector EDS (Phillips EDAX). As análises químicas por EDS foram feitas sem padrões. Para análise química de composição da amostra  $\text{La}_{0.638}\text{Eu}_{0.032}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  foi efectuado um estudo por espectroscopia de absorção atómica (*Atomic Absorption Spectroscopy - AAS*), para obtenção de dados complementares aos obtidos por EDS.

#### Resultados representativos SEM

São apresentadas de seguida imagens de superfície de fractura obtidas por microscopia SEM de amostras sintetizadas por reacção em estado sólido ( $\text{La}_{0.665}\text{Eu}_{0.035}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ) e sol-gel ( $\text{La}_{0.49}\text{Er}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  e  $\text{La}_{0.49}\text{Eu}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ), em duas escalas distintas.

Os resultados aqui apresentados são representativos das imagens SEM obtidas à mesma escala para as amostras analisadas. De notar que as imagens às escalas de  $50\mu\text{m}$  (Figuras 4.2 e 4.4) e  $20\mu\text{m}$  (Figuras 4.3 e 4.5) são semelhantes para ambos os processos de síntese.

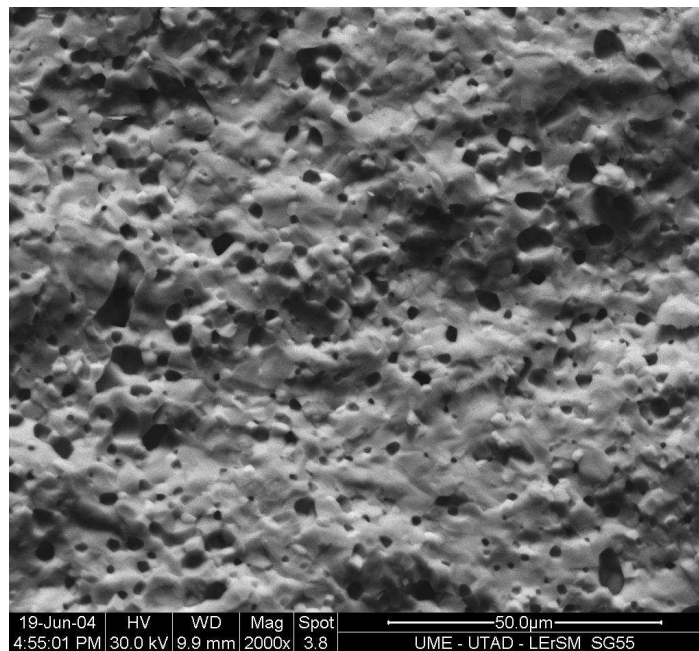


Figura 4.2: Imagem SEM da amostra  $\text{La}_{0.49}\text{Er}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

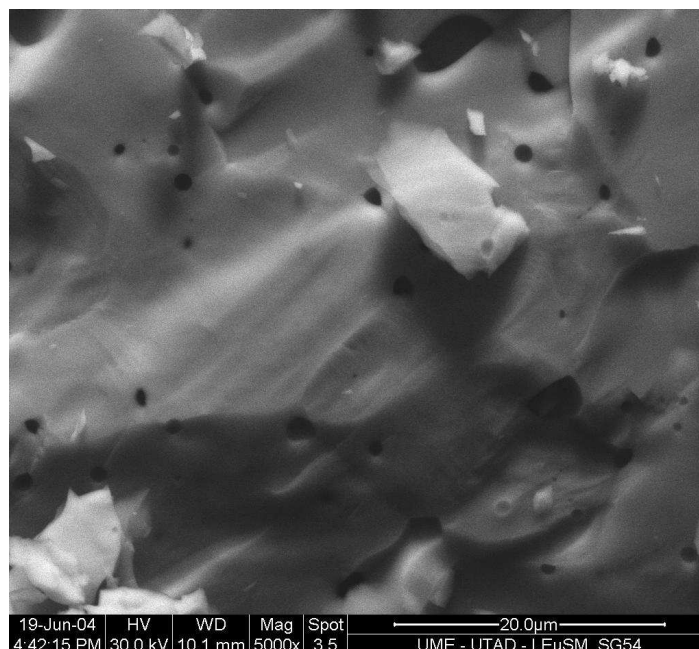


Figura 4.3: Imagem SEM da amostra  $\text{La}_{0.49}\text{Eu}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

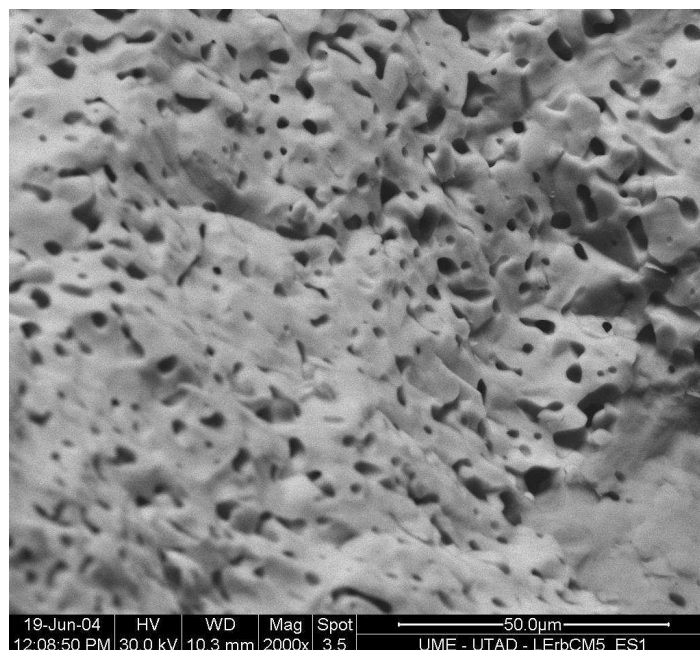


Figura 4.4: Imagem SEM da amostra  $\text{La}_{0.665}\text{Eu}_{0.035}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

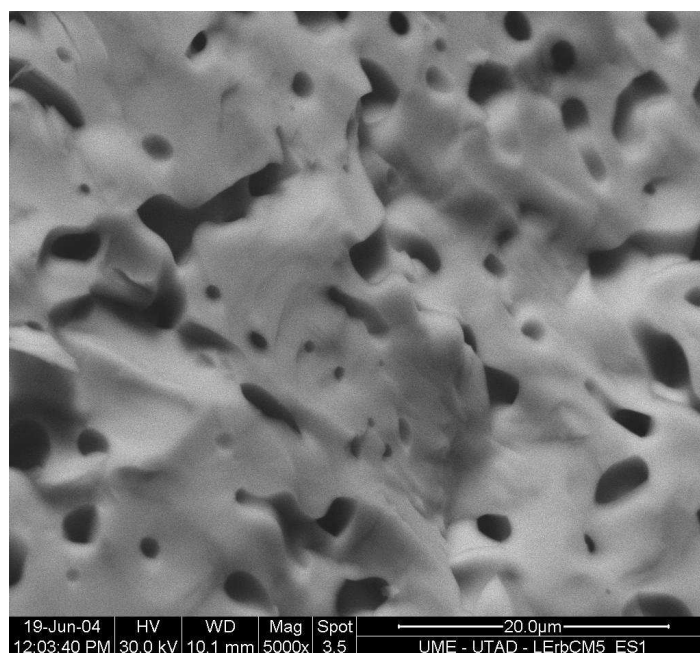
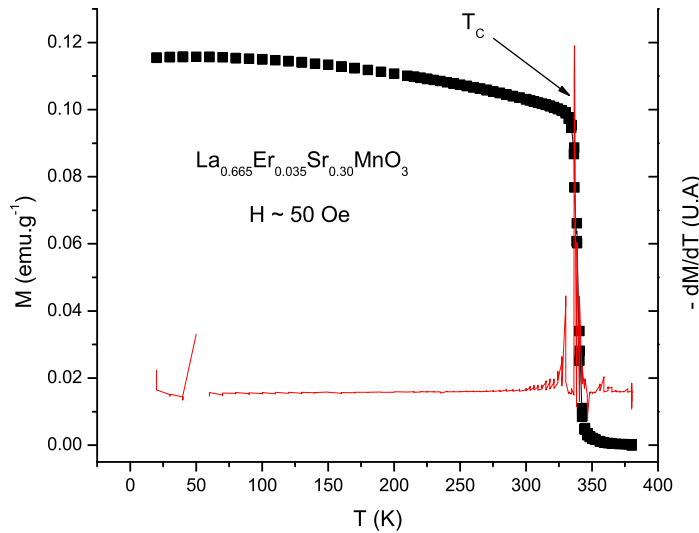


Figura 4.5: Imagem SEM da amostra  $\text{La}_{0.665}\text{Eu}_{0.035}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

#### 4.4 Estudos de propriedades magnéticas

Para medidas de magnetização foi usado o magnetómetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) da Quantum Design, do Instituto de Física dos Materiais da Universidade do Porto (IFIMUP), para medidas entre os 10 K e 380 K, com campos magnético aplicado máximo de 5 T. Realizaram-se também medidas num magnetómetro VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*), para obter resultado preliminares a campo magnético aplicado abaixo de 1 T e temperaturas acima da ambiente, até 600 K. Para cada amostra foi também medido o valor da magnetização  $M$  em função da temperatura  $T$ , para campos da ordem dos 50 Oe de modo a obter a susceptibilidade magnética e uma estimativa da temperatura de transição paramagnética-ferromagnética,  $T_C$  (temperatura de Curie). A determinação de  $T_C$  é feita a partir do cálculo da derivada  $\partial M/\partial T$  nas medidas a baixo campo, associando  $T_C$  ao ponto em que a derivada tem maior módulo. Na figura 4.6 é apresentado um exemplo de cálculo de  $T_C$ , para a amostra  $\text{La}_{0.665}\text{Er}_{0.035}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

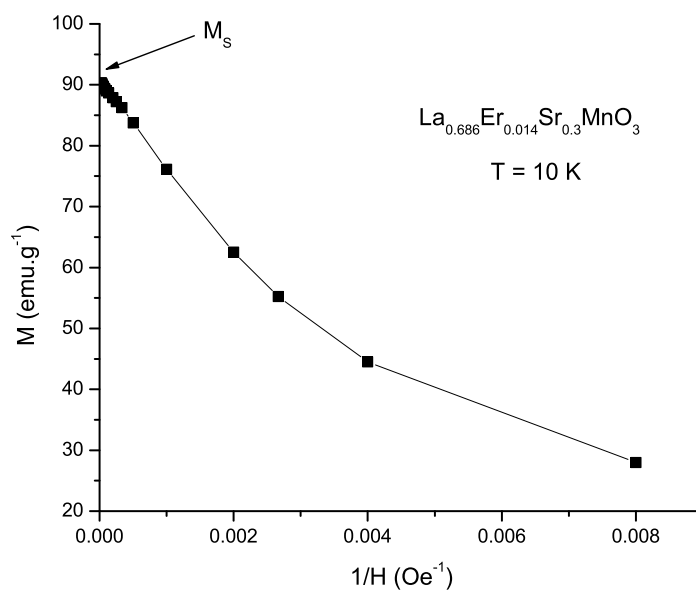


**Figura 4.6:** Magnetização em função da temperatura, para um campo aplicado de  $\sim 50$  Oe (escala da esquerda) e derivada  $\partial M/\partial T$  a vermelho, escala da direita.

Feita a estimativa de  $T_C$ , foram medidas várias curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado  $H$  de campo nulo a 5 T, para vários valores de  $T$ , com um passo entre valores de  $T$  reduzido perto de  $T_C$ , para melhor detalhe das curvas  $-\Delta S_M$ .

A magnetização de saturação,  $M_S$  é obtida normalmente através do gráfico  $M$  em função de  $1/H$ , extrapolando para  $H \rightarrow \infty$ . Um exemplo é apresentado na Figura 4.7.

No capítulo seguinte serão apresentados os resultados experimentais de medidas de propriedades magnéticas das amostras em estudo. São também apresentadas estimativas do efeito magnetocalórico, por medição indirecta usando medidas de magnetização e métodos



**Figura 4.7:** Magnetização em função do inverso do campo magnético aplicado, para a amostra  $\text{La}_{0.686}\text{Er}_{0.014}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . A extrapolação para  $H \rightarrow \infty$  dá-nos o valor de  $M_S$ .

numéricos (como apresentado na secção 2.4.2 do capítulo 2) e também por aplicação de teoria de Landau, como exemplificado no capítulo 3.





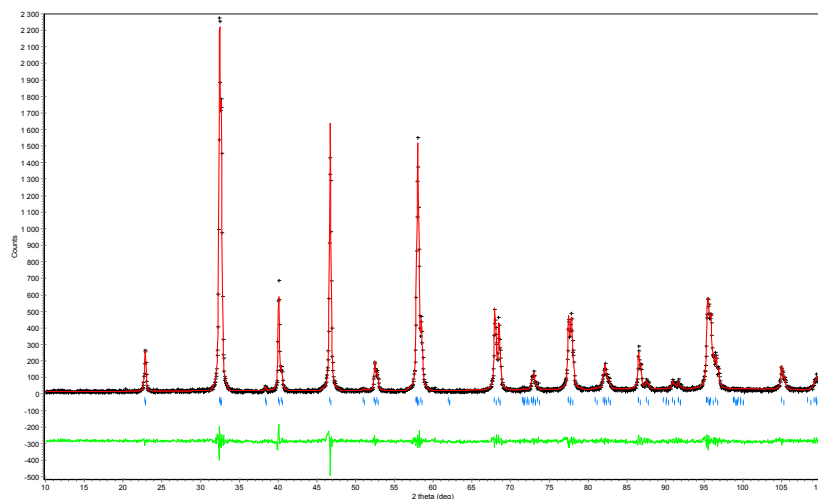
## Capítulo 5

# Apresentação e análise de resultados

### 5.1 $\text{La}_{0.686}\text{Er}_{0.014}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

#### 5.1.1 Propriedades Estruturais

A Figura 5.1 mostra o difractograma de raios-X obtido para esta amostra e ajuste por refinamento de Rietveld.



**Figura 5.1:** Difractograma de raios-X da amostra  $\text{La}_{0.686}\text{Er}_{0.014}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  e ajuste por refinamento de Rietveld.

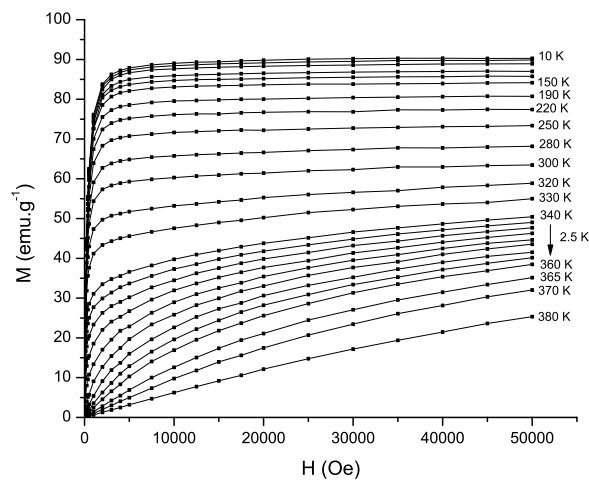
Os valores obtidos por refinamento de Rietveld para os parâmetros de rede estão representados na tabela 5.1.

Fase	grupo espacial	a	c	$r^2$
LaSrMnO	$R\bar{3}c$ (167)	$5.5120 \pm 0.0001$	$13.363 \pm 0.005$	1.603

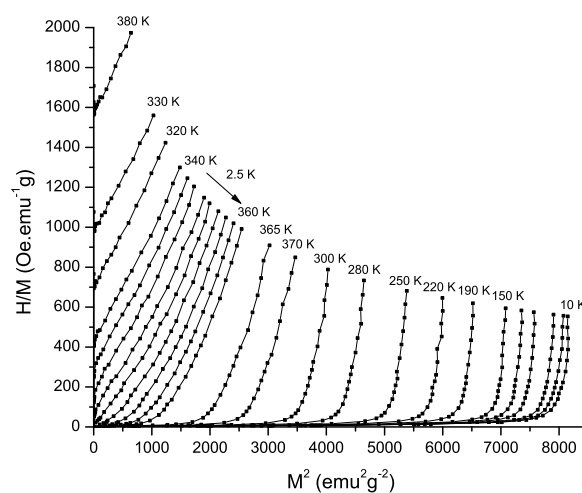
**Tabela 5.1:** Parâmetros de rede obtidos por refinamento de Rietveld para amostra  $\text{La}_{0.686}\text{Er}_{0.014}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

### 5.1.2 Propriedades Magnéticas

As curvas de magnetização isotérmicas estão representadas na Figura 5.2, com o gráfico de Arrott correspondente representado na Figura 5.3.

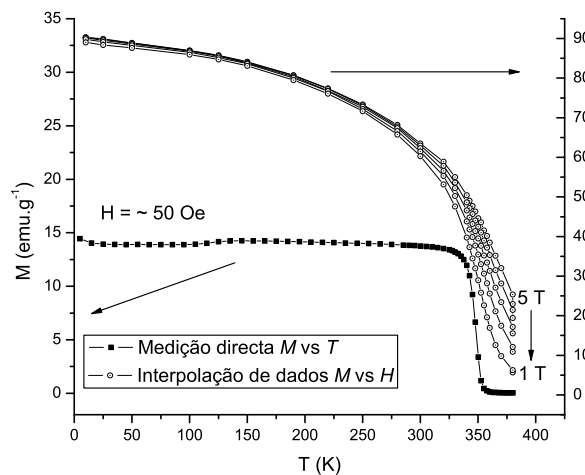


**Figura 5.2:** Magnetização em função do campo magnético aplicado, para a amostra  $\text{La}_{0.686}\text{Er}_{0.014}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .



**Figura 5.3:** Gráfico de Arrott ( $H/M$  em função de  $M^2$ ) para a amostra  $\text{La}_{0.686}\text{Er}_{0.014}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

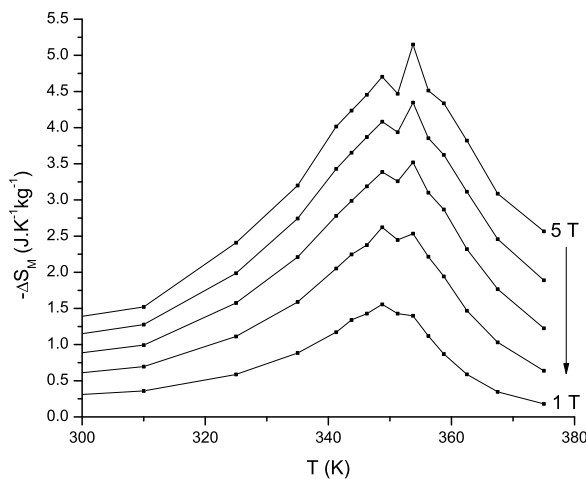
A Figura 5.4 mostra medidas de Magnetização em função da temperatura para baixo campo (medida directa) e também para campos de 1 Tesla a 5 Tesla obtidos por interpolação dos dados obtidos nas medições  $M$  em função de  $H$ .



**Figura 5.4:** Magnetização em função da temperatura para um campo magnético aplicado de  $\sim 50$  Oe (escala da esquerda) e para campos de 1 T a 5 T, a partir de dados interpolados das medidas  $M$  em função de  $H$  (escala da direita).

A magnetização de saturação desta amostra foi calculada por extrapolação, obtendo-se o valor de  $\sim 90.3$   $\text{emu.g}^{-1}$ .

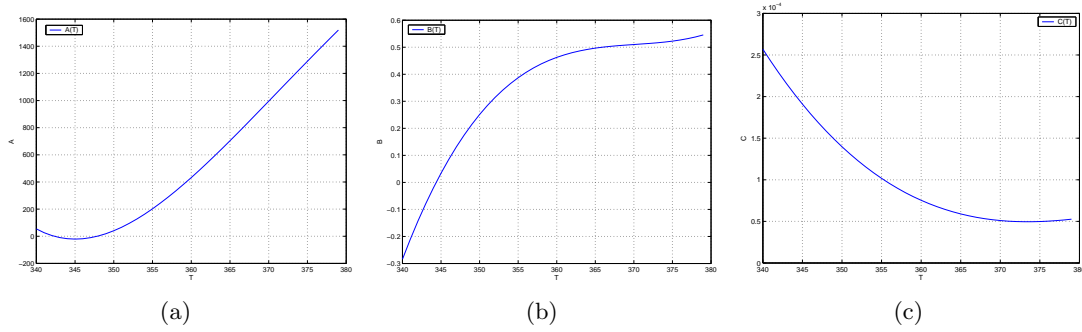
A Figura 5.5 mostra  $-\Delta S_M$ , estimado pelo método numérico apresentado na secção 2.4.2, em função da temperatura para variação de campos desde campo nulo até entre 1 Tesla e 5 Tesla.



**Figura 5.5:** Simétrico da variação de entropia magnética em função da temperatura, para variação de campo desde campo nulo até entre 1 T e 5 T.

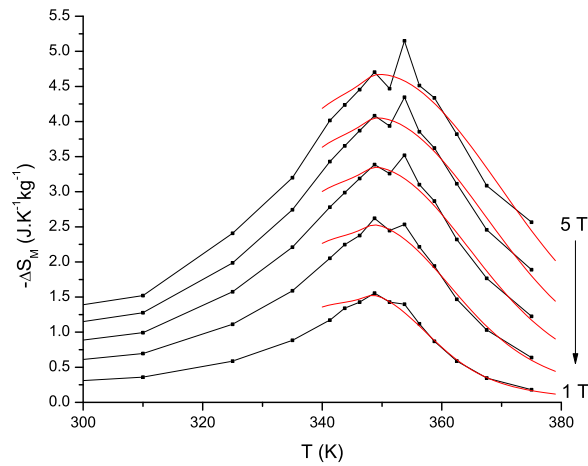
### 5.1.3 Análise por teoria de Landau

Aplicando a teoria de transições de fase como descrito no capítulo 3, os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e a sua dependência na temperatura estão representados nas Figuras 5.6(a), 5.6(b) e 5.6(c), respectivamente. Nesta amostra e nas seguintes, as unidades dos parâmetros  $A$ ,  $B$ , e  $C$  são  $\text{g.Oe.emu}^{-1}$ ,  $\text{g}^3.\text{Oe.emu}^{-3}$  e  $\text{g}^5.\text{Oe.emu}^{-5}$ , respectivamente.



**Figura 5.6:** os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e a sua dependência na temperatura, para a amostra  $\text{La}_{0.686}\text{Er}_{0.014}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

A Figura 5.7 mostra a comparação entre as curvas  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  obtidas pela aplicação da Teoria de Landau (linhas a vermelho) e por método numérico (linhas a negro), para as mesmas variações de campo magnético.

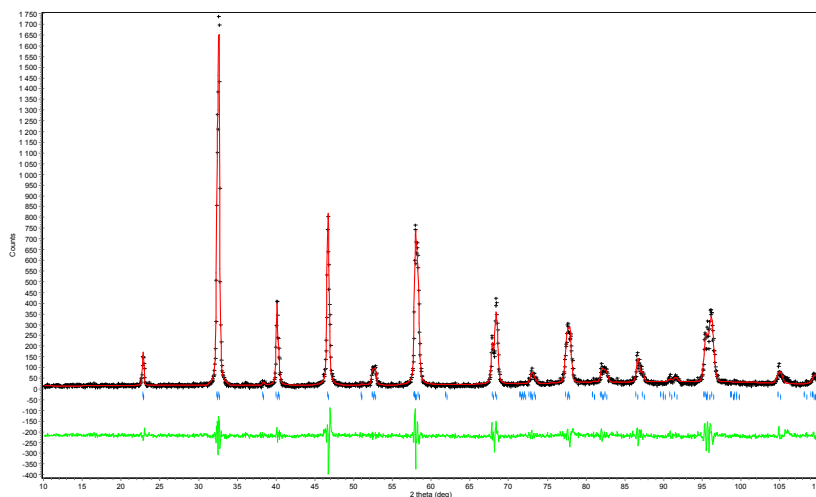


**Figura 5.7:** Comparação entre as curvas  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  obtidas pela aplicação da Teoria de Landau (linhas a vermelho) e por método numérico (linhas a negro).

## 5.2 $\text{La}_{0.665}\text{Er}_{0.035}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

### 5.2.1 Propriedades Estruturais

A Figura 5.8 mostra o difractograma de raios-X obtido para esta amostra e ajuste por refinamento de Rietveld.



**Figura 5.8:** Difractograma de raios-X da amostra  $\text{La}_{0.665}\text{Er}_{0.035}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  e ajuste por refinamento de Rietveld.

Os valores obtidos por refinamento de Rietveld para os parâmetros de rede estão representados na tabela 5.2.

Fase	grupo espacial	a	c	$r^2$
LaSrMnO	$R\bar{3}c$ (167)	$5.5159 \pm 0.0002$	$13.394 \pm 0.0007$	1.924

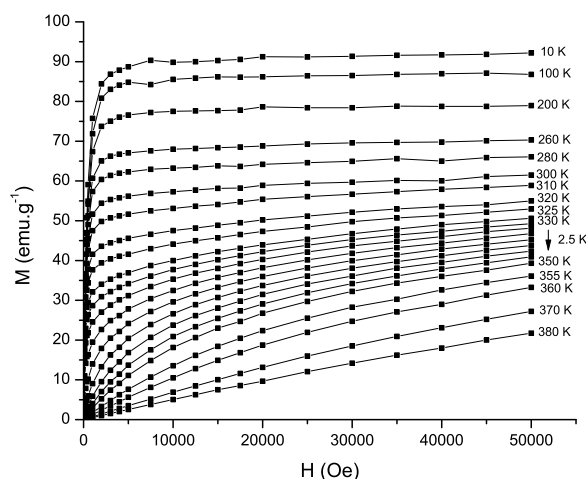
**Tabela 5.2:** Parâmetros de rede obtidos por refinamento de Rietveld para amostra  $\text{La}_{0.665}\text{Er}_{0.035}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

### 5.2.2 Propriedades Magnéticas

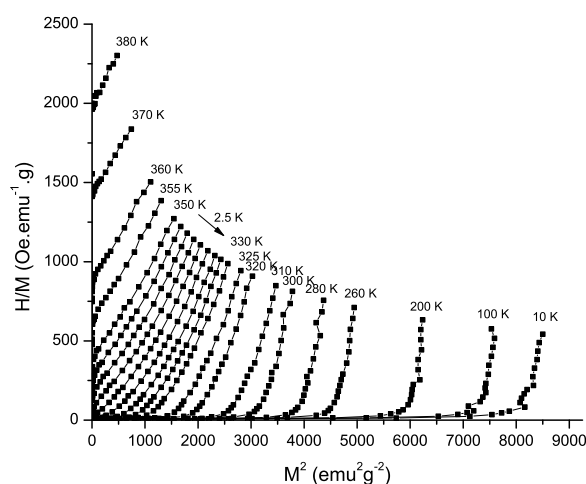
As curvas de magnetização isotérmicas estão representadas na Figura 5.9, com o gráfico de Arrott correspondente representado na Figura 5.10.

A Figura 5.11 mostra medidas de Magnetização em função da temperatura para baixo campo (medida directa) e também para campos de 1 Tesla a 5 Tesla obtidos por interpolação dos dados obtidos nas medições  $M$  em função de  $H$ .

A magnetização de saturação desta amostra foi calculada por extrapolação, obtendo-se o valor de  $\sim 92.2 \text{ emu.g}^{-1}$ .



**Figura 5.9:** Magnetização em função do campo magnético aplicado, para a amostra  $\text{La}_{0.665}\text{Er}_{0.035}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .



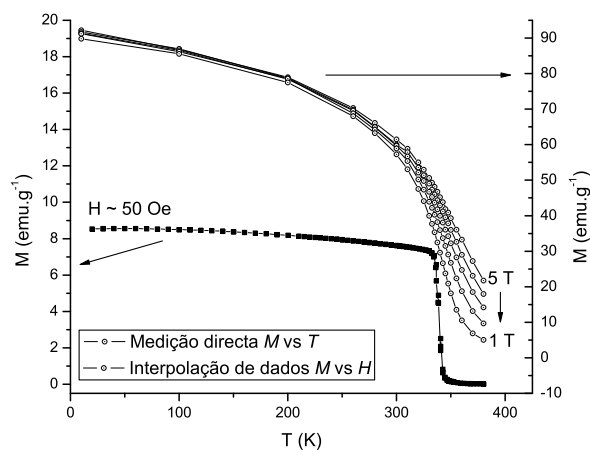
**Figura 5.10:** Gráfico de Arrott ( $H/M$  em função de  $M^2$ ) para a amostra  $\text{La}_{0.665}\text{Er}_{0.035}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

A Figura 5.12 mostra  $-\Delta S_M$ , estimado pelo método numérico apresentado na secção 2.4.2, em função da temperatura para variação de campos desde campo nulo até entre 1 Tesla e 5 Tesla.

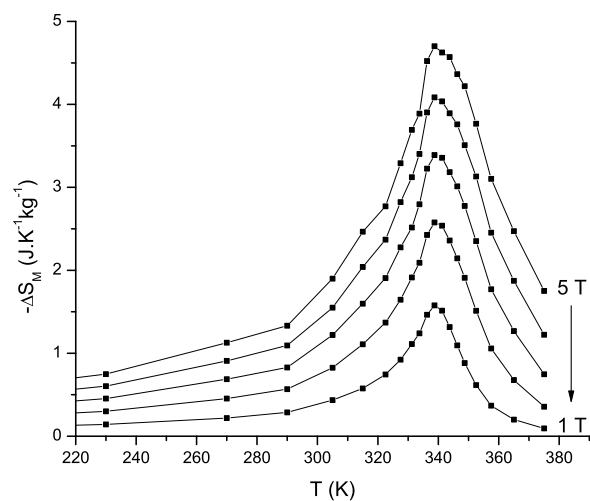
### 5.2.3 Análise por teoria de Landau

Aplicando a teoria de transições de fase como descrito no capítulo 3, os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e a sua dependência na temperatura estão representados nas Figuras 5.13(a), 5.13(b) e 5.13(c), respectivamente.

A Figura 5.14 mostra a comparação entre as curvas  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  obtidas pela

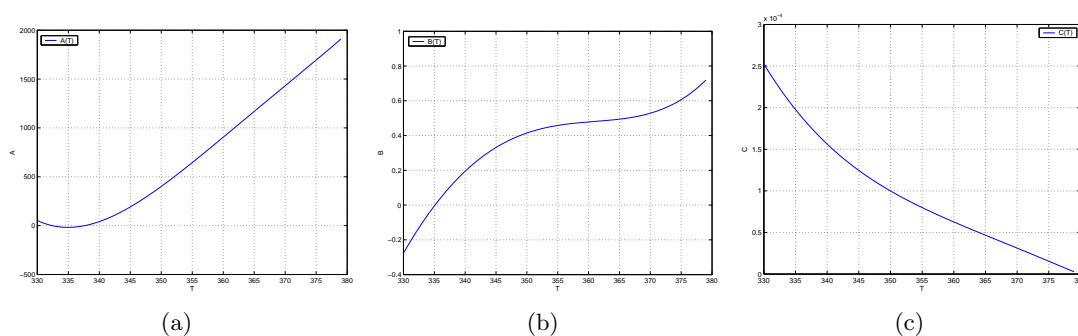


**Figura 5.11:** Magnetização em função da temperatura para um campo magnético aplicado de  $\sim 50$  Oe (escala da esquerda) e para campos de 1 T a 5 T, a partir de dados interpolados das medidas  $M$  em função de  $H$  (escala da direita).

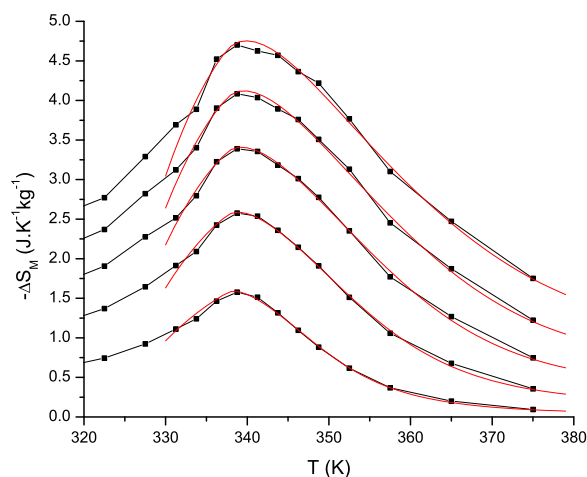


**Figura 5.12:** Simétrico da variação de entropia magnética em função da temperatura, para variação de campo desde campo nulo até entre 1 T e 5 T.

aplicação da Teoria de Landau (linhas a vermelho) e por método numérico (linhas a negro), para as mesmas variações de campo magnético.



**Figura 5.13:** os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e a sua dependência na temperatura, para a amostra  $\text{La}_{0.665}\text{Er}_{0.035}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .



**Figura 5.14:** Comparação entre as curvas  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  obtidas pela aplicação da Teoria de Landau (linhas a vermelho) e por método numérico (linhas a negro).

### 5.3 $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

#### 5.3.1 Propriedades Estruturais

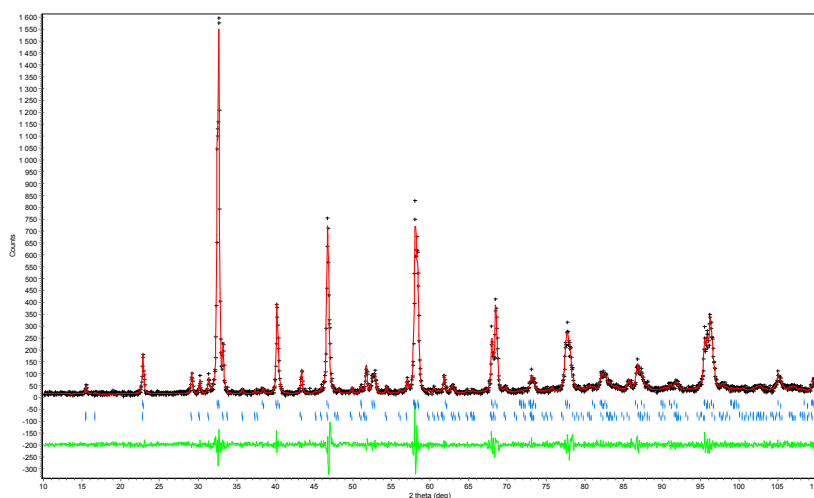
A Figura 5.15 mostra o difractograma de raios-X obtido para esta amostra e ajuste por refinamento de Rietveld.

Os valores obtidos por refinamento de Rietveld para os parâmetros de rede estão representados na tabela 5.3, da fase primária do tipo La-Sr-Mn-O e da fase secundária do tipo  $\text{ErMnO}_3$ .

#### 5.3.2 Propriedades Magnéticas

As curvas de magnetização isotérmicas estão representadas na Figura 5.16, com o gráfico de Arrott correspondente representado na Figura 5.17. As medidas  $M$  vs  $H$  confirmam a



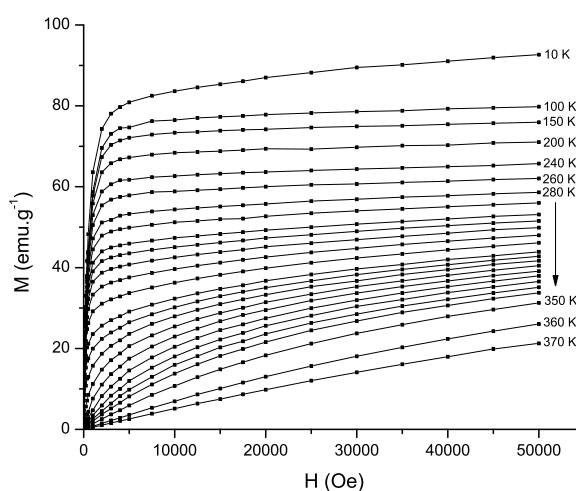


**Figura 5.15:** Difractograma de raios-X da amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  e ajuste por refinamento de Rietveld.

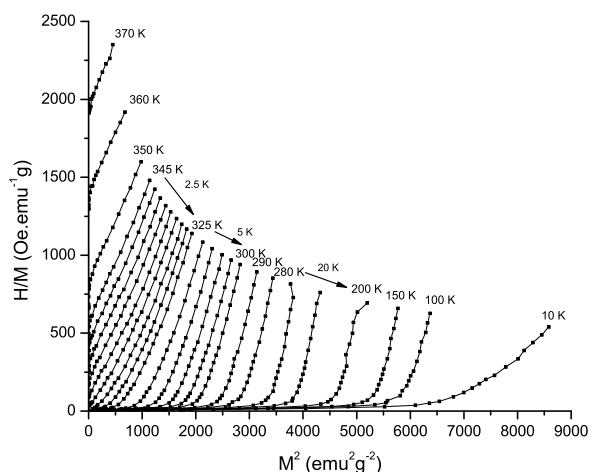
Fase	grupo espacial	proporção	a	c	$r^2$
LaSrMnO	$R\bar{3}c$ (167)	$\sim 87\%$	$5.5044 \pm 0.0002$	$13.3695 \pm 0.0008$	1.382
ErMnO <sub>3</sub>	P63cm (185)	$\sim 13\%$	$6.1225 \pm 0.0004$	$11.411 \pm 0.001$	1.382

**Tabela 5.3:** Parâmetros de rede obtidos por refinamento de Rietveld para amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

presença de uma segunda fase com  $T_C$  inferior a 10 K, devido à inversão da tendência de saturação das curvas perto dessa temperatura. Esse comportamento é visível também no gráfico de Arrott.

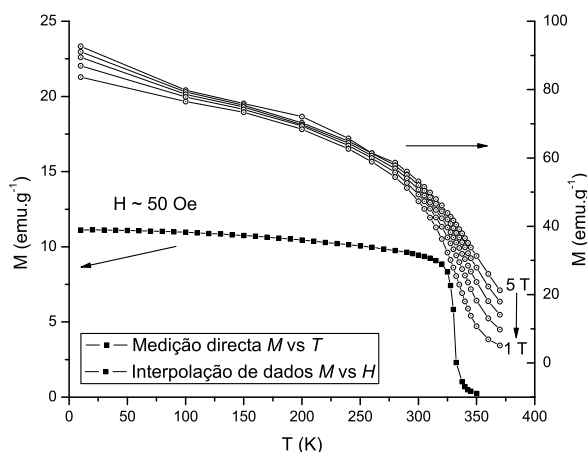


**Figura 5.16:** Magnetização em função do campo magnético aplicado, para a amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .



**Figura 5.17:** Gráfico de Arrott ( $H/M$  em função de  $M^2$ ) para a amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

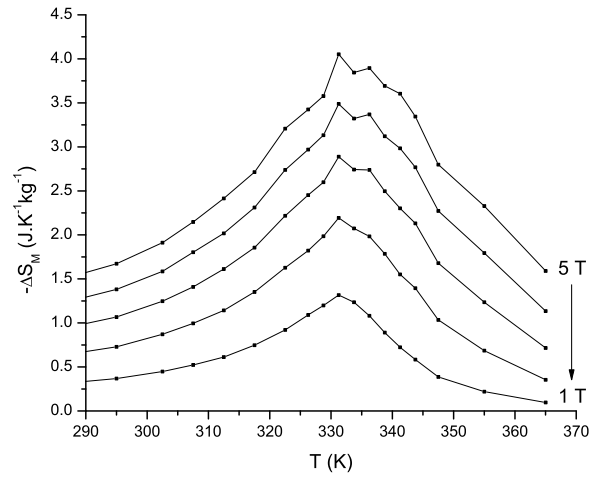
A Figura 5.18 mostra medidas de Magnetização em função da temperatura para baixo campo (medida directa) e também para campos de 1 Tesla a 5 Tesla obtidos por interpolação dos dados obtidos nas medições  $M$  em função de  $H$ .



**Figura 5.18:** Magnetização em função da temperatura para um campo magnético aplicado de  $\sim 50$  Oe (escala da esquerda) e para campos de 1 T a 5 T, a partir de dados interpolados das medidas  $M$  em função de  $H$  (escala da direita).

A magnetização de saturação desta amostra foi calculada por extrapolação, obtendo-se o valor de  $\sim 92.6 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ .

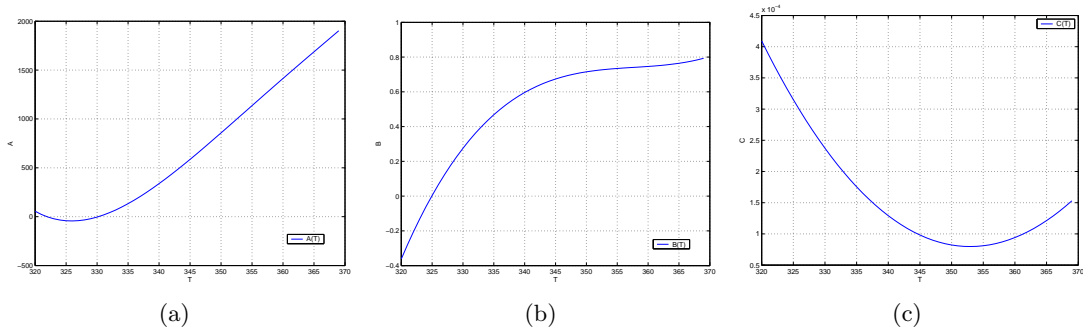
A Figura 5.19 mostra  $-\Delta S_M$ , estimado pelo método numérico apresentado na secção 2.4.2, em função da temperatura para variação de campos desde campo nulo até entre 1 Tesla e 5 Tesla.



**Figura 5.19:** Simétrico da variação de entropia magnética em função da temperatura, para variação de campo desde campo nulo até entre 1 T e 5 T.

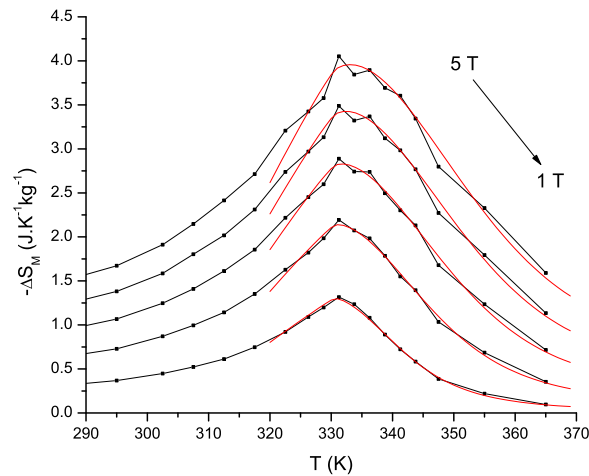
### 5.3.3 Análise por teoria de Landau

Aplicando a teoria de transições de fase como descrito no capítulo 3, os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e a sua dependência na temperatura estão representados nas Figuras 5.20(a), 5.20(b) e 5.20(c), respectivamente.



**Figura 5.20:** os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e a sua dependência na temperatura, para a amostra  $\text{La}_{0.686}\text{Er}_{0.014}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

A Figura 5.21 mostra a comparação entre as curvas  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  obtidas pela aplicação da Teoria de Landau (linhas a vermelho) e por método numérico (linhas a negro), para as mesmas variações de campo magnético.

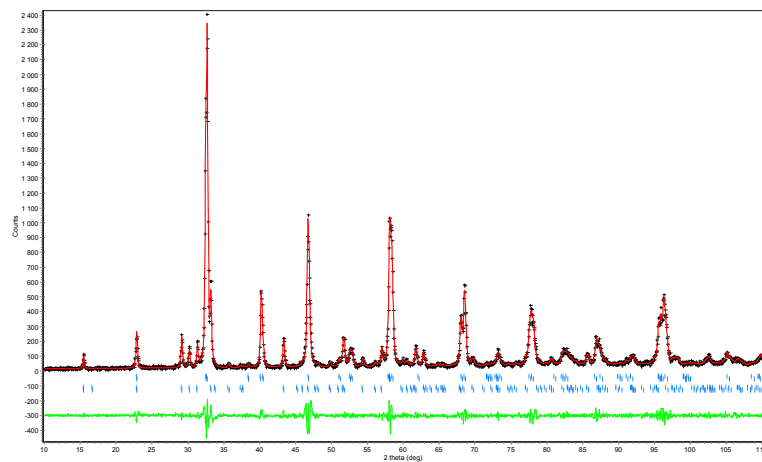


**Figura 5.21:** Comparação entre as curvas  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  obtidas pela aplicação da Teoria de Landau (linhas a vermelho) e por método numérico (linhas a negro).

## 5.4 $\text{La}_{0.49}\text{Er}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

### 5.4.1 Propriedades Estruturais

A Figura 5.22 mostra o difractograma de raios-X obtido para esta amostra e ajuste por refinamento de Rietveld.



**Figura 5.22:** Diffractograma de raios-X da amostra  $\text{La}_{0.49}\text{Er}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  e ajuste por refinamento de Rietveld.

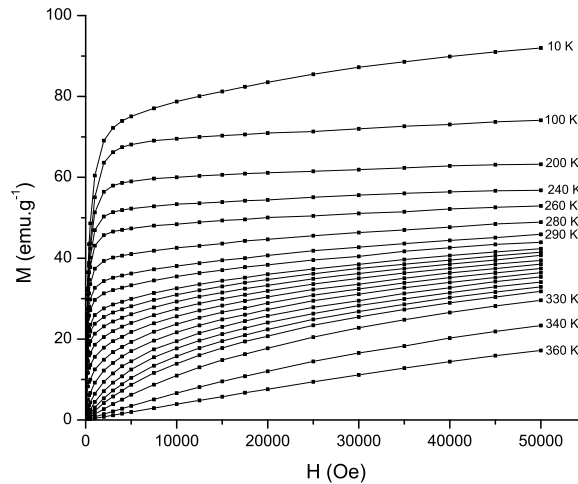
Os valores obtidos por refinamento de Rietveld para os parâmetros de rede estão representados na tabela 5.4, da fase primária do tipo La-Sr-Mn-O e da fase secundária do tipo  $\text{ErMnO}_3$ .

Fase	grupo espacial	proporção	a	c	$r^2$
LaSrMnO	$R\bar{3}c$ (167)	$\sim 82\%$	$5.5012 \pm 0.0002$	$13.3609 \pm 0.0008$	1.498
ErMnO <sub>3</sub>	P63cm (185)	$\sim 18\%$	$6.1172 \pm 0.0003$	$11.419 \pm 0.001$	1.498

**Tabela 5.4:** Parâmetros de rede obtidos por refinamento de Rietveld para amostra  $\text{La}_{0.49}\text{Er}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

### 5.4.2 Propriedades Magnéticas

As curvas de magnetização isotérmicas estão representadas na Figura 5.23, com o gráfico de Arrott correspondente representado na Figura 5.24. As medidas  $M$  vs  $H$  confirmam a presença de uma segunda fase com  $T_C$  inferior a 10 K, devido à inversão da tendência de saturação das curvas perto dessa temperatura. Esse comportamento é visível também no gráfico de Arrott.

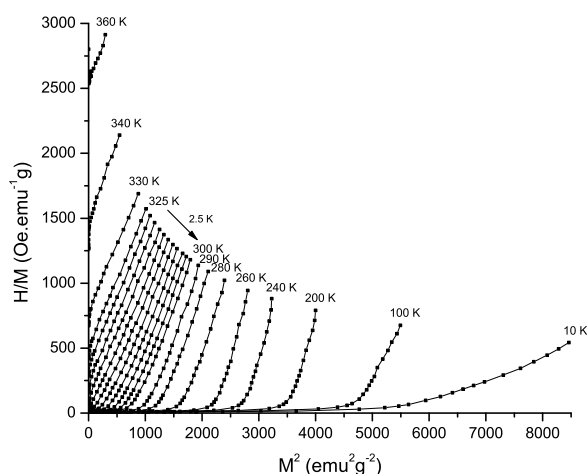


**Figura 5.23:** Magnetização em função do campo magnético aplicado, para a amostra  $\text{La}_{0.49}\text{Er}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

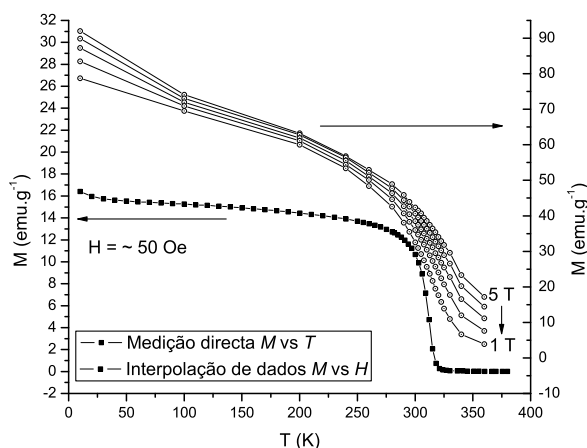
A Figura 5.25 mostra medidas de Magnetização em função da temperatura para baixo campo (medida directa) e também para campos de 1 Tesla a 5 Tesla obtidos por interpolação dos dados obtidos nas medições  $M$  em função de  $H$ .

A magnetização de saturação desta amostra foi calculada por extrapolação, obtendo-se o valor de  $\sim 92.0 \text{ emu.g}^{-1}$ .

A Figura 5.26 mostra  $-\Delta S_M$ , estimado pelo método numérico apresentado na secção 2.4.2, em função da temperatura para variação de campos desde campo nulo até entre 1 Tesla e 5 Tesla.



**Figura 5.24:** Gráfico de Arrott ( $H/M$  em função de  $M^2$ ) para a amostra  $\text{La}_{0.49}\text{Er}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

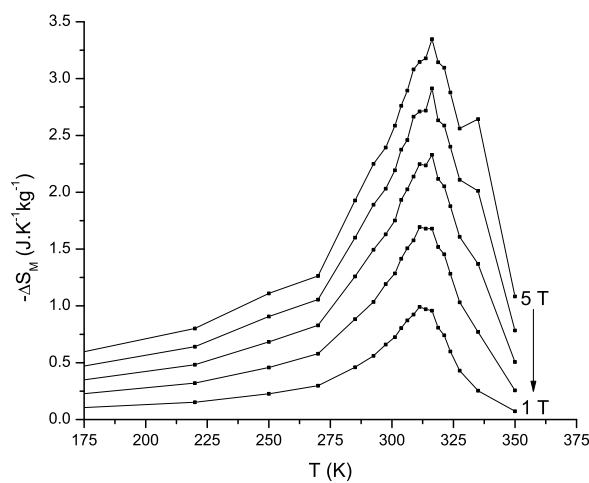


**Figura 5.25:** Magnetização em função da temperatura para um campo magnético aplicado de  $\sim 50$  Oe (escala da esquerda) e para campos de 1 T a 5 T, a partir de dados interpolados das medidas  $M$  em função de  $H$  (escala da direita).

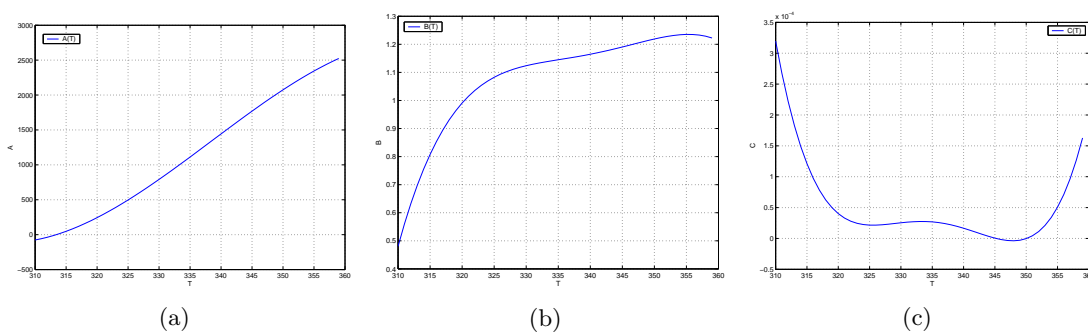
### 5.4.3 Análise por teoria de Landau

Aplicando a teoria de transições de fase como descrito no capítulo 3, os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e a sua dependência na temperatura estão representados nas Figuras 5.27(a), 5.27(b) e 5.27(c), respectivamente.

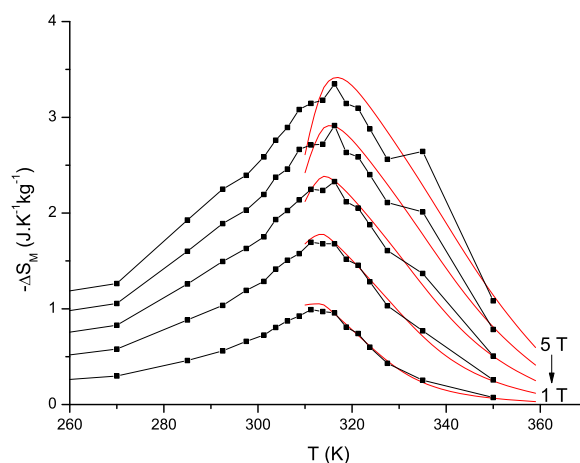
A Figura 5.28 mostra a comparação entre as curvas  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  obtidas pela aplicação da Teoria de Landau (linhas a vermelho) e por método numérico (linhas a negro), para as mesmas variações de campo magnético.



**Figura 5.26:** Simétrico da variação de entropia magnética em função da temperatura, para variação de campo desde campo nulo até entre 1 T e 5 T.



**Figura 5.27:** os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e a sua dependência na temperatura, para a amostra  $\text{La}_{0.49}\text{Er}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

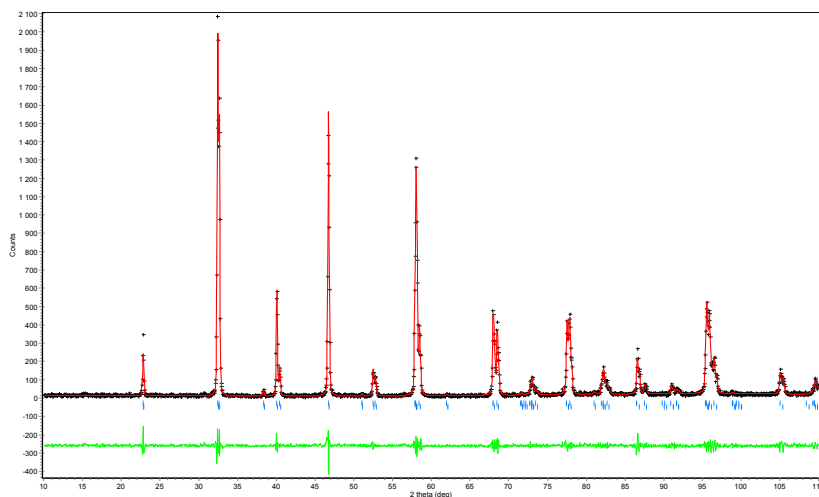


**Figura 5.28:** Comparação entre as curvas  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  obtidas pela aplicação da Teoria de Landau (linhas a vermelho) e por método numérico (linhas a negro).

## 5.5 $\text{La}_{0.665}\text{Eu}_{0.035}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

### 5.5.1 Propriedades Estruturais

A Figura 5.29 mostra o difractograma de raios-X obtido para esta amostra e ajuste por refinamento de Rietveld.



**Figura 5.29:** Difractograma de raios-X da amostra  $\text{La}_{0.665}\text{Eu}_{0.035}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  e ajuste por refinamento de Rietveld.

Os valores obtidos por refinamento de Rietveld para os parâmetros de rede estão representados na tabela 5.5.

Fase	grupo espacial	a	c	$r^2$
LaSrMnO	$R\bar{3}c$ (167)	$5.5093 \pm 0.0001$	$13.363 \pm 0.0004$	1.404

**Tabela 5.5:** Parâmetros de rede obtidos por refinamento de Rietveld para amostra  $\text{La}_{0.665}\text{Eu}_{0.035}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

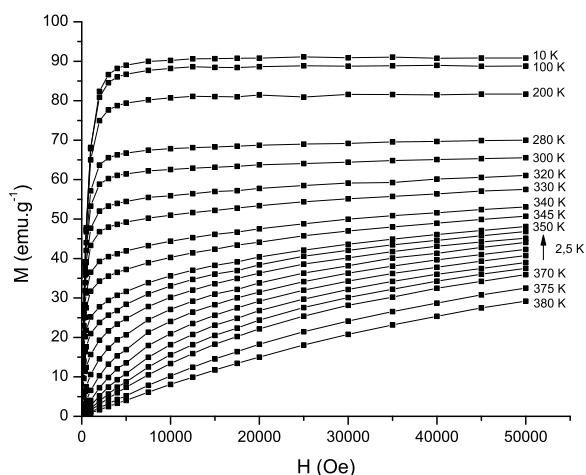
### 5.5.2 Propriedades Magnéticas

As curvas de magnetização isotérmicas estão representadas na Figura 5.30, com o gráfico de Arrott correspondente representado na Figura 5.31.

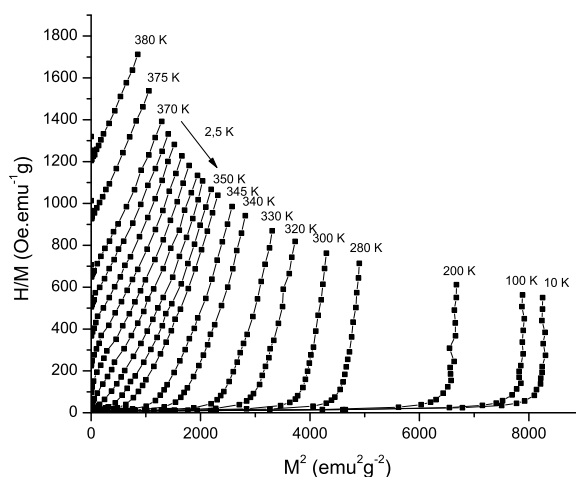
A Figura 5.32 mostra medidas de Magnetização em função da temperatura para baixo campo (medida directa) e também para campos de 1 Tesla a 5 Tesla obtidos por interpolação dos dados obtidos nas medições  $M$  em função de  $H$ .

A magnetização de saturação desta amostra foi calculada por extrapolação, obtendo-se o valor de  $\sim 91.1 \text{ emu.g}^{-1}$ .





**Figura 5.30:** Magnetização em função do campo magnético aplicado, para a amostra  $\text{La}_{0.665}\text{Eu}_{0.035}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .



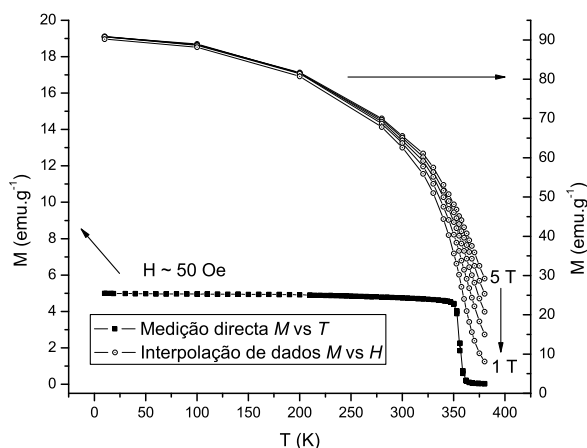
**Figura 5.31:** Gráfico de Arrott ( $H/M$  em função de  $M^2$ ) para a amostra  $\text{La}_{0.665}\text{Eu}_{0.035}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

A Figura 5.33 mostra  $-\Delta S_M$ , estimado pelo método numérico apresentado na secção 2.4.2, em função da temperatura para variação de campos desde campo nulo até entre 1 Tesla e 5 Tesla.

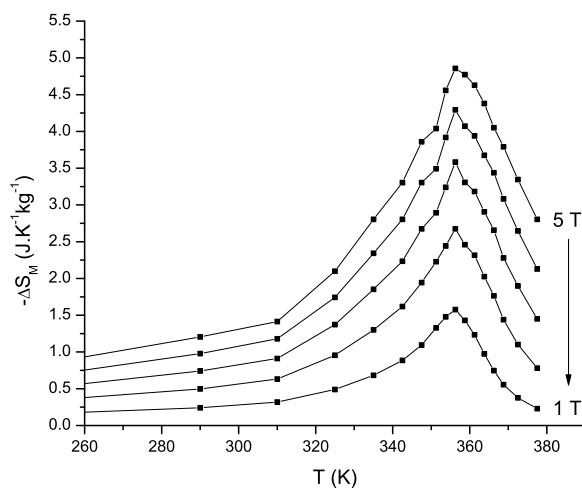
### 5.5.3 Análise por teoria de Landau

Aplicando a teoria de transições de fase como descrito no capítulo 3, os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e a sua dependência na temperatura estão representados nas Figuras 5.34(a), 5.34(b) e 5.34(c), respectivamente.

A Figura 5.35 mostra a comparação entre as curvas  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  obtidas pela

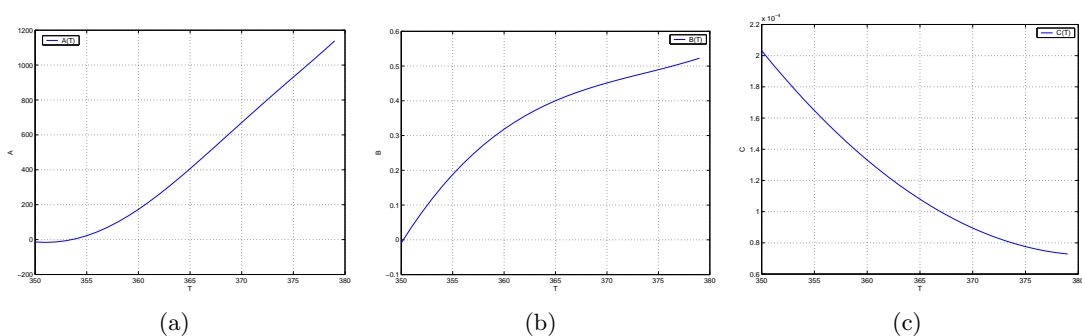


**Figura 5.32:** Magnetização em função da temperatura para um campo magnético aplicado de  $\sim 50$  Oe (escala da esquerda) e para campos de 1 T a 5 T, a partir de dados interpolados das medidas  $M$  em função de  $H$  (escala da direita).

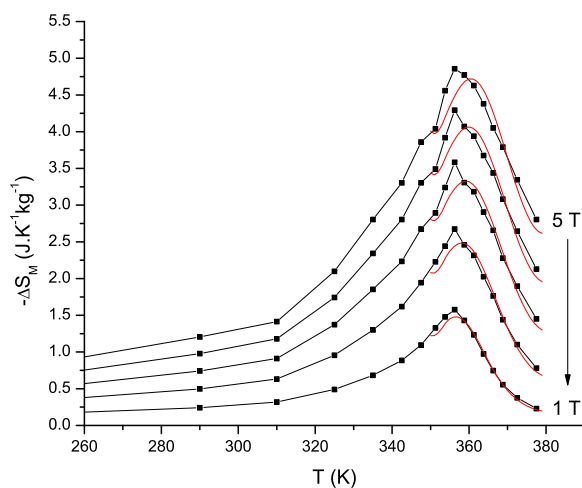


**Figura 5.33:** Simétrico da variação de entropia magnética em função da temperatura, para variação de campo desde campo nulo até entre 1 T e 5 T.

aplicação da Teoria de Landau (linhas a vermelho) e por método numérico (linhas a negro), para as mesmas variações de campo magnético.



**Figura 5.34:** os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e a sua dependência na temperatura, para a amostra  $\text{La}_{0.665}\text{Eu}_{0.035}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .



**Figura 5.35:** Comparação entre as curvas  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  obtidas pela aplicação da Teoria de Landau (linhas a vermelho) e por método numérico (linhas a negro).

## 5.6 $\text{La}_{0.56}\text{Eu}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

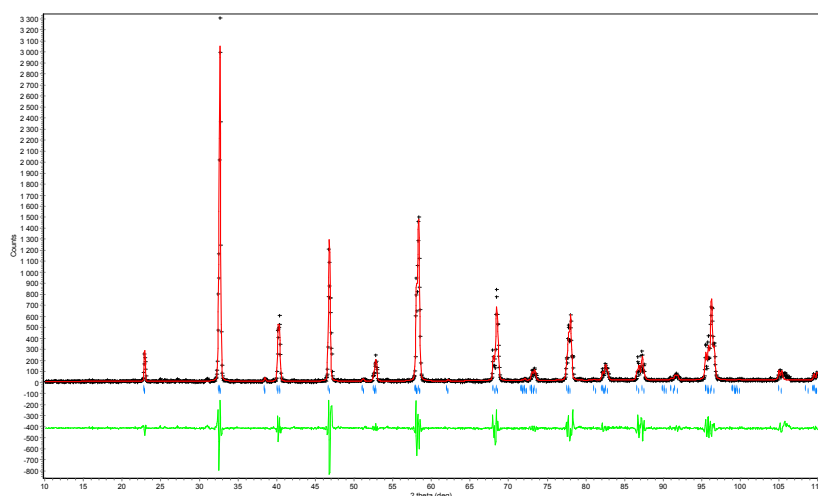
### 5.6.1 Propriedades Estruturais

A Figura 5.36 mostra o difractograma de raios-X obtido para esta amostra e ajuste por refinamento de Rietveld.

Os valores obtidos por refinamento de Rietveld para os parâmetros de rede estão representados na tabela 5.6.

Fase	grupo espacial	a	c	$r^2$
LaSrMnO	$R\bar{3}c$ (167)	$5.5057 \pm 0.0002$	$13.391 \pm 0.0004$	3.478

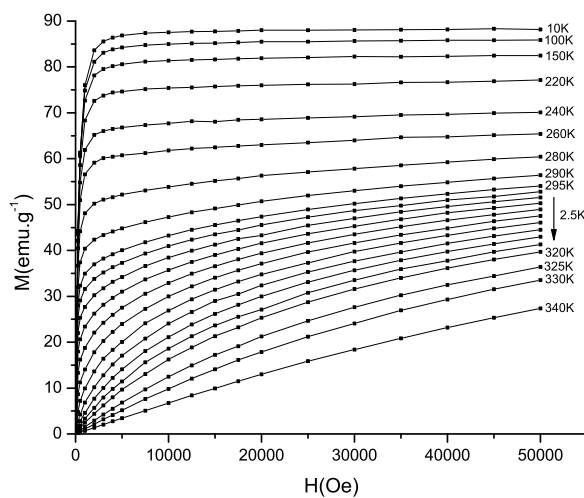
**Tabela 5.6:** Parâmetros de rede obtidos por refinamento de Rietveld para amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Eu}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .



**Figura 5.36:** Difractograma de raios-X da amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Eu}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  e ajuste por refinamento de Rietveld.

### 5.6.2 Propriedades Magnéticas

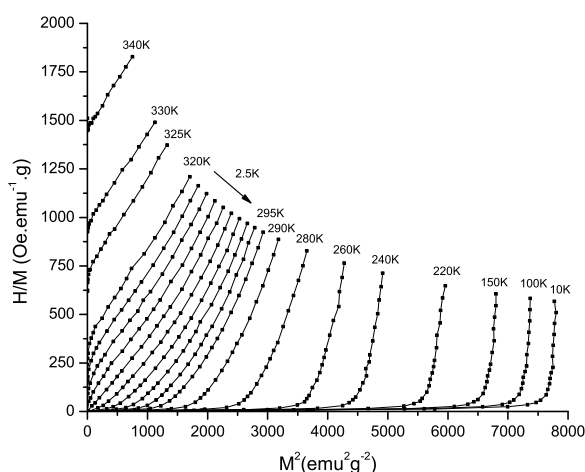
As curvas de magnetização isotérmicas estão representadas na Figura 5.37, com o gráfico de Arrott correspondente representado na Figura 5.38.



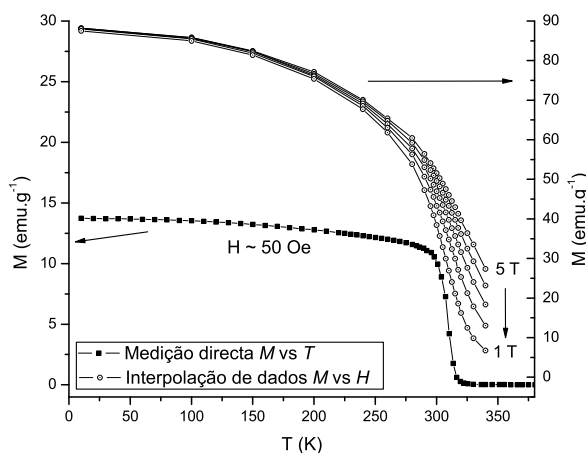
**Figura 5.37:** Magnetização em função do campo magnético aplicado, para a amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Eu}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

A Figura 5.39 mostra medidas de Magnetização em função da temperatura para baixo campo (medida directa) e também para campos de 1 Tesla a 5 Tesla obtidos por interpolação dos dados obtidos nas medições  $M$  em função de  $H$ .

A magnetização de saturação desta amostra foi calculada por extrapolação, obtendo-se o valor de  $\sim 88.5 \text{ emu.g}^{-1}$ .



**Figura 5.38:** Gráfico de Arrott ( $H/M$  em função de  $M^2$ ) para a amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Eu}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .



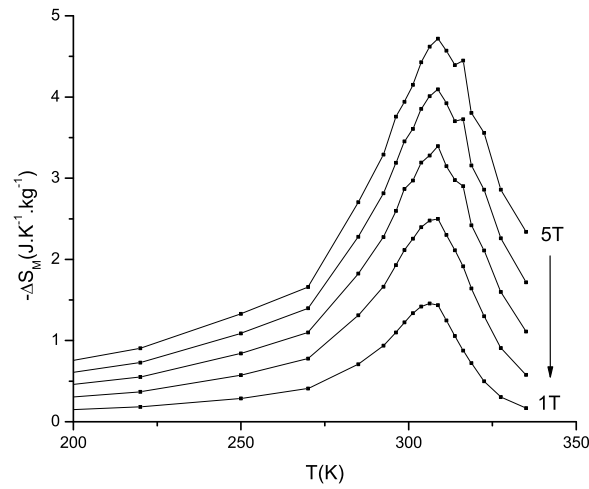
**Figura 5.39:** Magnetização em função da temperatura para um campo magnético aplicado de  $\sim 50$  Oe (escala da esquerda) e para campos de 1 T a 5 T, a partir de dados interpolados das medidas  $M$  em função de  $H$  (escala da direita).

A Figura 5.40 mostra  $-\Delta S_M$ , estimado pelo método numérico apresentado na secção 2.4.2, em função da temperatura para variação de campos desde campo nulo até entre 1 Tesla e 5 Tesla.

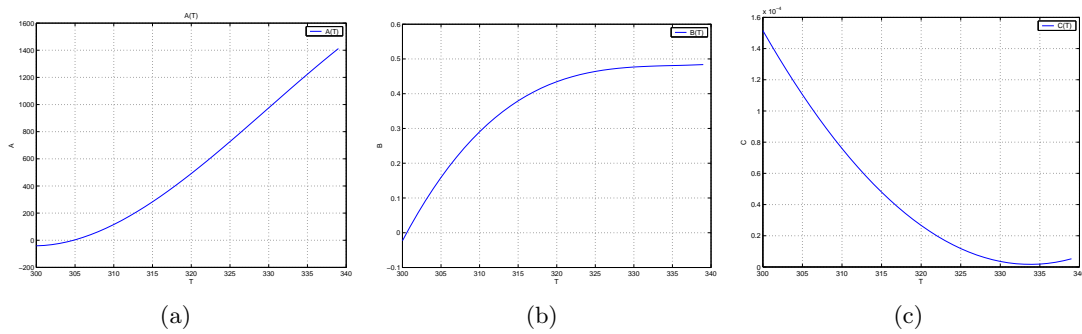
### 5.6.3 Análise por teoria de Landau

Aplicando a teoria de transições de fase como descrito no capítulo 3, os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e a sua dependência na temperatura estão representados nas Figuras 5.41(a), 5.41(b) e 5.41(c), respectivamente.

A Figura 5.42 mostra a comparação entre as curvas  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  obtidas pela

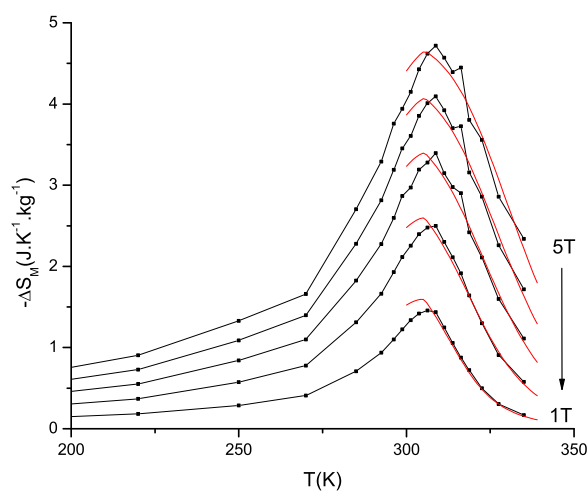


**Figura 5.40:** Simétrico da variação de entropia magnética em função da temperatura, para variação de campo desde campo nulo até entre 1 T e 5 T.



**Figura 5.41:** os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e a sua dependência na temperatura, para a amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Eu}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

aplicação da Teoria de Landau (linhas a vermelho) e por método numérico (linhas a negro), para as mesmas variações de campo magnético.

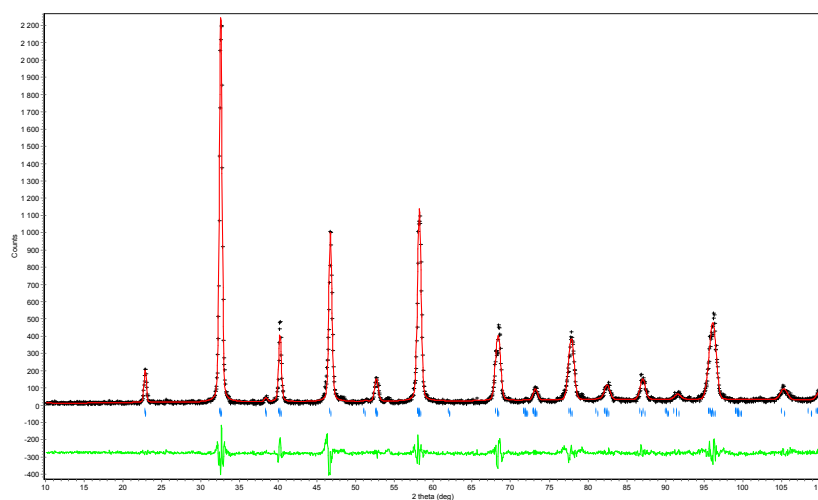


**Figura 5.42:** Comparação entre as curvas  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  obtidas pela aplicação da Teoria de Landau (linhas a vermelho) e por método numérico (linhas a negro).

## 5.7 $\text{La}_{0.49}\text{Eu}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

### 5.7.1 Propriedades Estruturais

A Figura 5.43 mostra o difractograma de raios-X obtido para esta amostra e ajuste por refinamento de Rietveld.



**Figura 5.43:** Difractograma de raios-X da amostra  $\text{La}_{0.49}\text{Eu}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  e ajuste por refinamento de Rietveld.

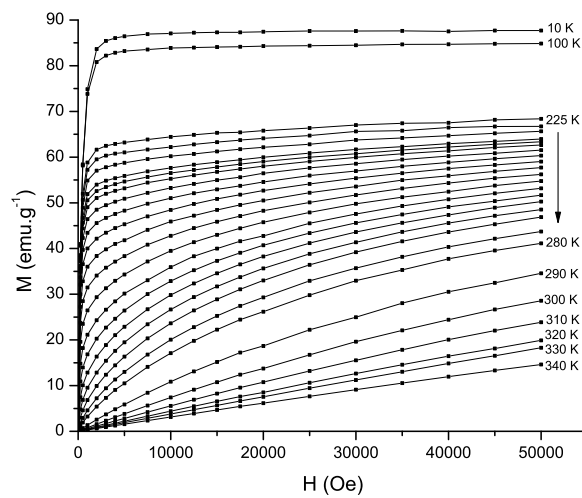
Os valores obtidos por refinamento de Rietveld para os parâmetros de rede estão representados na tabela 5.7.

Fase	grupo espacial	a	c	$r^2$
LaSrMnO	$R\bar{3}c$ (167)	$5.5013 \pm 0.0006$	$13.409 \pm 0.0006$	2.524

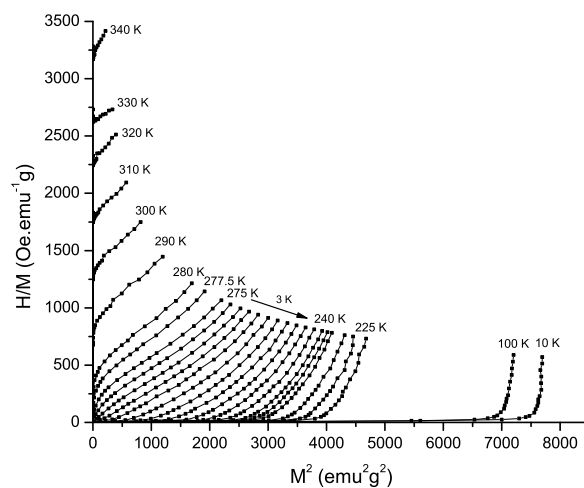
**Tabela 5.7:** Parâmetros de rede obtidos por refinamento de Rietveld para amostra  $\text{La}_{0.49}\text{Eu}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

### 5.7.2 Propriedades Magnéticas

As curvas de magnetização isotérmicas estão representadas na Figura 5.44, com o gráfico de Arrott correspondente representado na Figura 5.45.



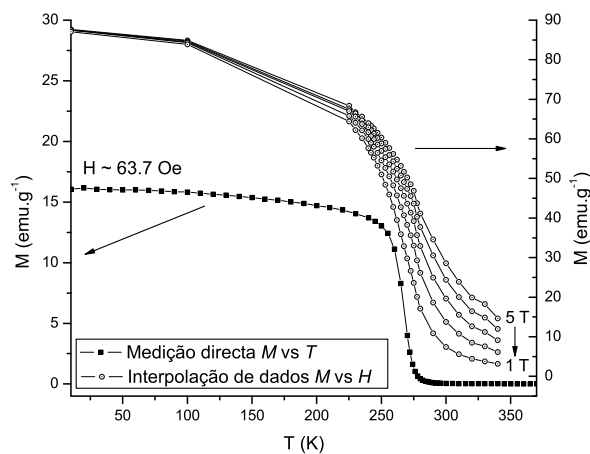
**Figura 5.44:** Magnetização em função do campo magnético aplicado, para a amostra  $\text{La}_{0.49}\text{Eu}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .



**Figura 5.45:** Gráfico de Arrott ( $H/M$  em função de  $M^2$ ) para a amostra  $\text{La}_{0.49}\text{Eu}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .



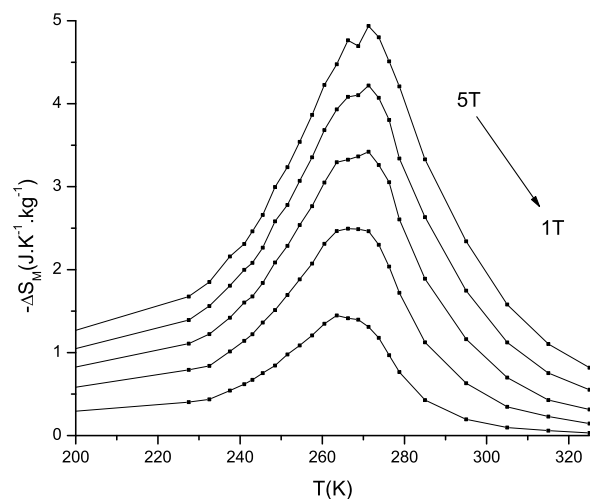
A Figura 5.46 mostra medidas de Magnetização em função da temperatura para baixo campo (medida directa) e também para campos de 1 Tesla a 5 Tesla obtidos por interpolação dos dados obtidos nas medições  $M$  em função de  $H$ .



**Figura 5.46:** Magnetização em função da temperatura para um campo magnético aplicado de  $\sim 50$  Oe (escala da esquerda) e para campos de 1 T a 5 T, a partir de dados interpolados das medidas  $M$  em função de  $H$  (escala da direita).

A magnetização de saturação desta amostra foi calculada por extrapolação, obtendo-se o valor de  $\sim 88.1 \text{ emu.g}^{-1}$ .

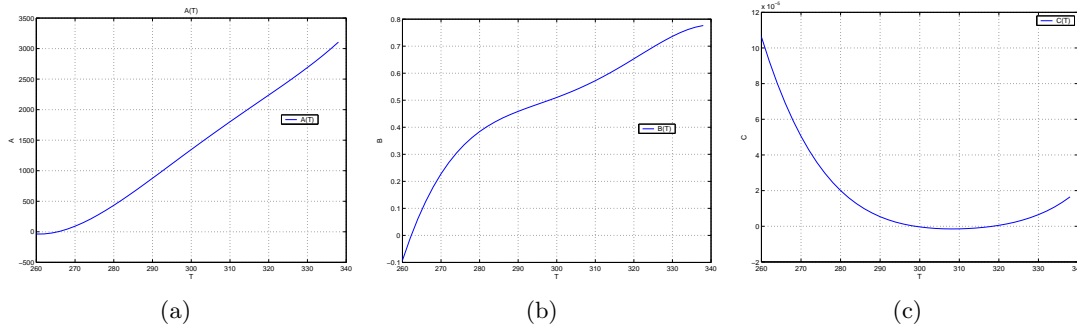
A Figura 5.47 mostra  $-\Delta S_M$ , estimado pelo método numérico apresentado na secção 2.4.2, em função da temperatura para variação de campos desde campo nulo até entre 1 Tesla e 5 Tesla.



**Figura 5.47:** Simétrico da variação de entropia magnética em função da temperatura, para variação de campo desde campo nulo até entre 1 T e 5 T.

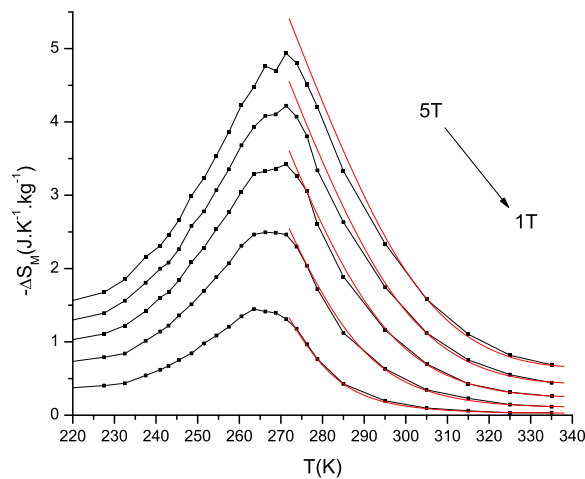
### 5.7.3 Análise por teoria de Landau

Aplicando a teoria de transições de fase como descrito no capítulo 3, os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e a sua dependência na temperatura estão representados nas Figuras 5.48(a), 5.48(b) e 5.48(c), respectivamente.



**Figura 5.48:** os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e a sua dependência na temperatura, para a amostra  $\text{La}_{0.49}\text{Eu}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

A Figura 5.49 mostra a comparação entre as curvas  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  obtidas pela aplicação da Teoria de Landau (linhas a vermelho) e por método numérico (linhas a negro), para as mesmas variações de campo magnético.

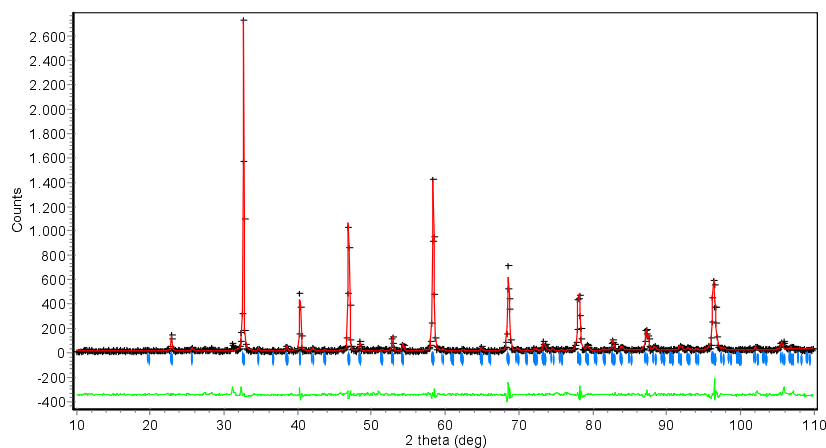


**Figura 5.49:** Comparação entre as curvas  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  obtidas pela aplicação da Teoria de Landau (linhas a vermelho) e por método numérico (linhas a negro).

## 5.8 $\text{La}_{0.665}\text{Er}_{0.035}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

### 5.8.1 Propriedades Estruturais

A Figura 5.50 mostra o difractograma de raios-X obtido para esta amostra e ajuste por refinamento de Rietveld.



**Figura 5.50:** Difractograma de raios-X da amostra  $\text{La}_{0.665}\text{Er}_{0.035}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  e ajuste por refinamento de Rietveld.

Os valores obtidos por refinamento de Rietveld para os parâmetros de rede estão representados na tabela 5.8.

Fase	grupo espacial	proporção	a	c	$r^2$
LaCaMnO	Pbnm (62)	5.472	7.731	5.473	0.053

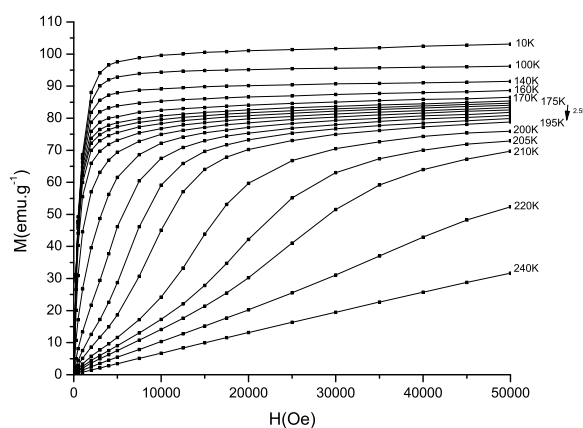
**Tabela 5.8:** Parâmetros de rede obtidos por refinamento de Rietveld para amostra  $\text{La}_{0.665}\text{Er}_{0.035}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

### 5.8.2 Propriedades Magnéticas

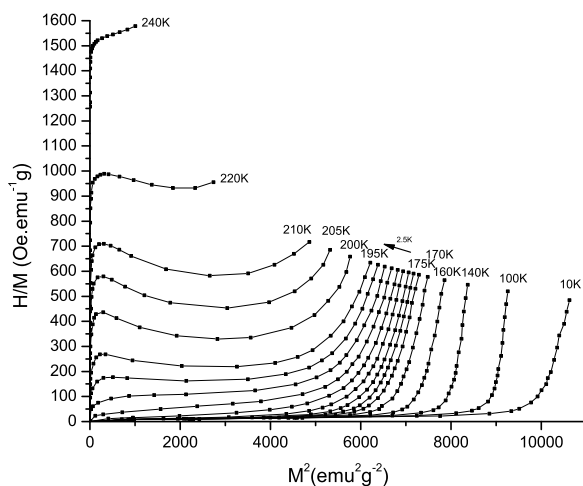
As curvas de magnetização isotérmicas estão representadas na Figura 5.51, com o gráfico de Arrott correspondente representado na Figura 5.52.

Como se observa nos gráficos de  $M$  em função de  $T$  e no gráfico de Arrott, a transição magnética é de primeira ordem. A inflexão presente no gráfico  $M$  vs  $H$  e o declive negativo das curvas no gráfico de Arrott são sinais claros que indicam este tipo de transição.

A Figura 5.53 mostra medidas de Magnetização em função da temperatura para baixo campo (medida directa) e também para campos de 1 Tesla a 5 Tesla obtidos por interpolação dos dados obtidos nas medições  $M$  em função de  $H$ .



**Figura 5.51:** Magnetização em função do campo magnético aplicado, para a amostra  $\text{La}_{0.665}\text{Er}_{0.035}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

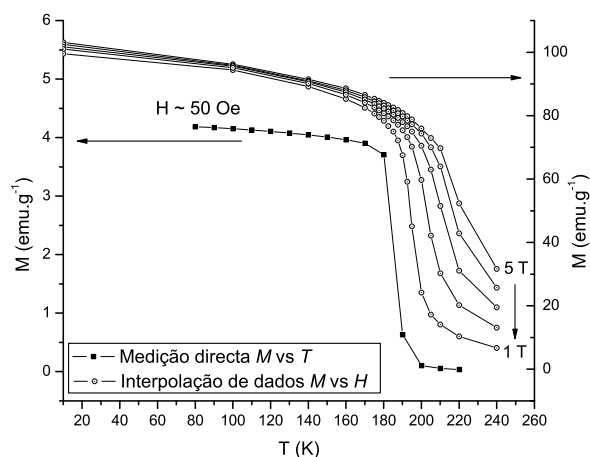


**Figura 5.52:** Gráfico de Arrott ( $H/M$  em função de  $M^2$ ) para a amostra  $\text{La}_{0.665}\text{Er}_{0.035}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

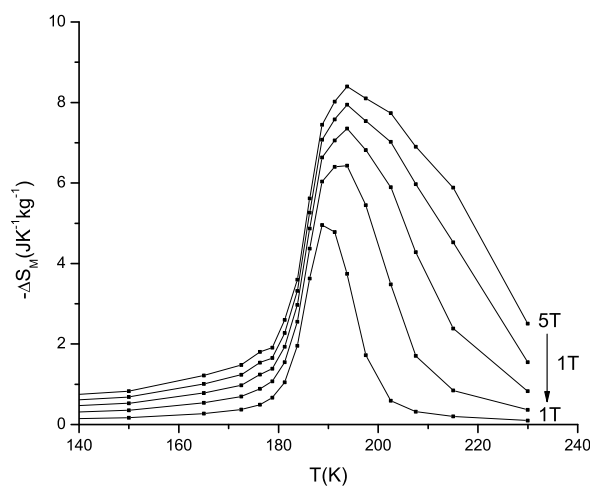
A magnetização de saturação desta amostra foi calculada por extrapolação, obtendo-se o valor de  $\sim 102 \text{ emu.g}^{-1}$ .

A Figura 5.54 mostra  $-\Delta S_M$ , estimado pelo método numérico apresentado na secção 2.4.2, em função da temperatura para variação de campos desde campo nulo até entre 1 Tesla e 5 Tesla.

Neste caso, o facto da transição magnética ser de primeira ordem afecta a forma da curva  $-\Delta S_M$ . Em comparação com o sistema La-Sr-Mn-O, nota-se uma forte alteração na forma da curva  $-\Delta S_M$  para variações de campo magnético superior a 1 T. Tal como apresentado no capítulo 3, este tipo de comportamento provém da dependência de  $B$  na temperatura,



**Figura 5.53:** Magnetização em função da temperatura para um campo magnético aplicado de  $\sim 50$  Oe (escala da esquerda) e para campos de 1 T a 5 T, a partir de dados interpolados das medidas  $M$  em função de  $H$  (escala da direita).



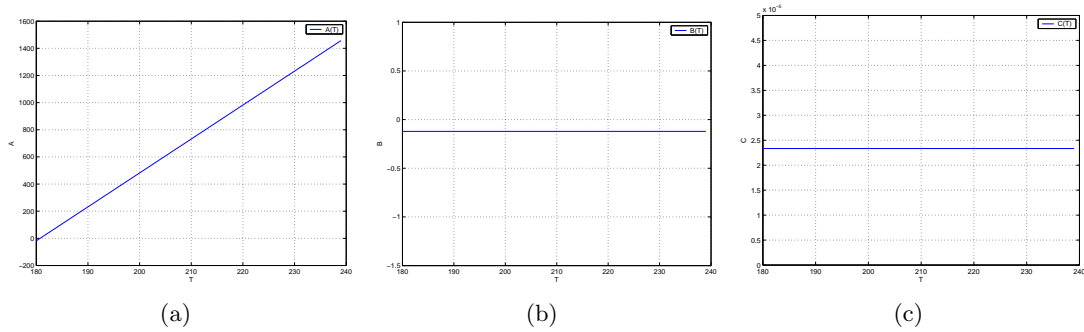
**Figura 5.54:** Simétrico da variação de entropia magnética em função da temperatura, para variação de campo desde campo nulo até entre 1 T e 5 T.

associado ao acoplamento magnetoelástico do sistema e à energia de condensação electrónica da transição metal–isolador.

### 5.8.3 Análise por teoria de Landau

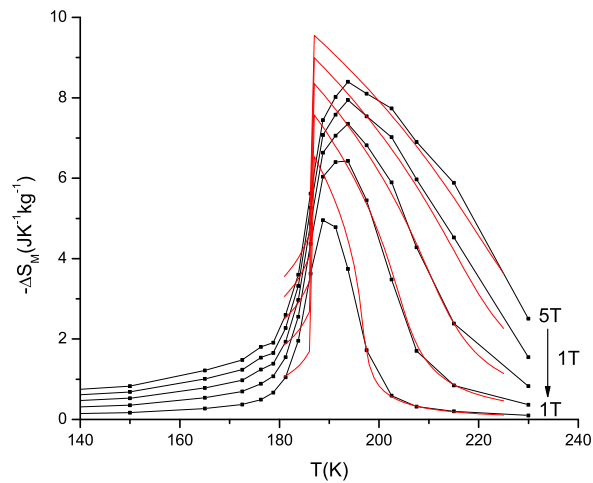
Aplicando a teoria de transições de fase como descrito no capítulo 3, os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e a sua dependência na temperatura estão representados nas Figuras 5.55(a), 5.55(b) e 5.55(c), respectivamente.

A Figura 5.56 mostra a comparação entre as curvas  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  obtidas pela



**Figura 5.55:** os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e a sua dependência na temperatura, para a amostra  $\text{La}_{0.665}\text{Er}_{0.035}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

aplicação da Teoria de Landau (linhas a vermelho) e por método numérico (linhas a negro), para as mesmas variações de campo magnético.



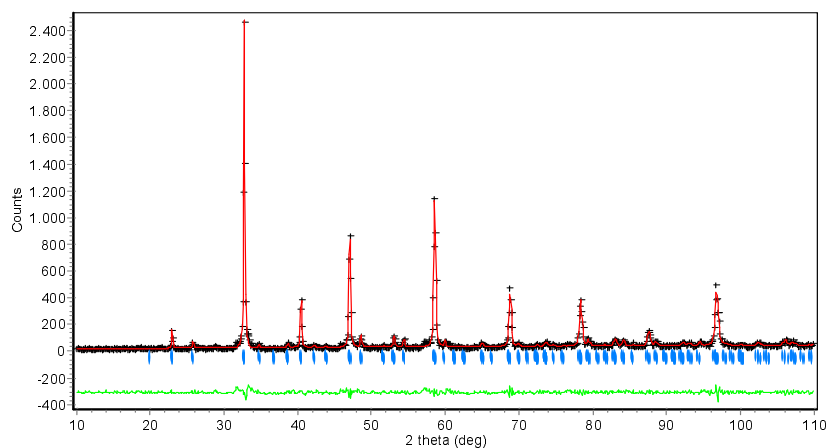
**Figura 5.56:** Comparação entre as curvas  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  obtidas pela aplicação da Teoria de Landau (linhas a vermelho) e por método numérico (linhas a negro).

Ao contrário das restantes análises da variação de entropia magnética por aplicação da teoria de Landau apresentadas neste trabalho, neste caso o ajuste das isotermas do gráfico de Arrott com funções parabólicas foi mais complexo, devido à curvatura assimétrica destas, mesmo acima de  $T_C$ . No entanto, foram obtidos resultados satisfatórios, incluindo a queda abrupta de  $\Delta S_M$  em  $T_C$ , considerando um coeficiente  $B$  constante negativo e  $C$  constante positivo, de valores dentro dos limites dos resultados dos ajustes realizados, acima de  $T_C$ .

## 5.9 $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

### 5.9.1 Propriedades Estruturais

A Figura 5.57 mostra o difractograma de raios-X obtido para esta amostra e ajuste por refinamento de Rietveld.



**Figura 5.57:** Difractograma de raios-X da amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  e ajuste por refinamento de Rietveld.

Os valores obtidos por refinamento de Rietveld para os parâmetros de rede estão representados na tabela 5.9.

Fase	grupo espacial	proporção	a	c	$r^2$
LaCaMnO	Pbnm (62)	5.470	7.709	5.459	0.053

**Tabela 5.9:** Parâmetros de rede obtidos por refinamento de Rietveld para amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

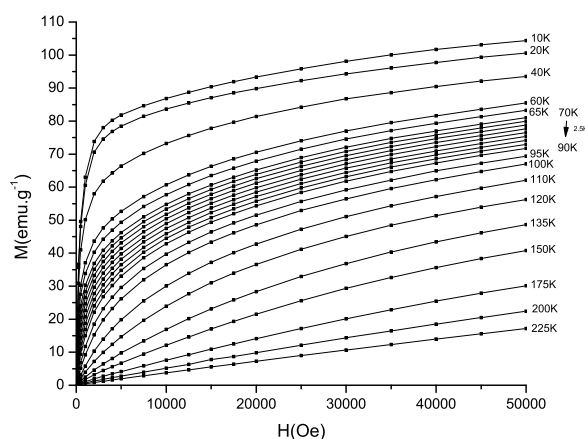
### 5.9.2 Propriedades Magnéticas

As curvas de magnetização isotérmicas estão representadas na Figura 5.58, com o gráfico de Arrott correspondente representado na Figura 5.59.

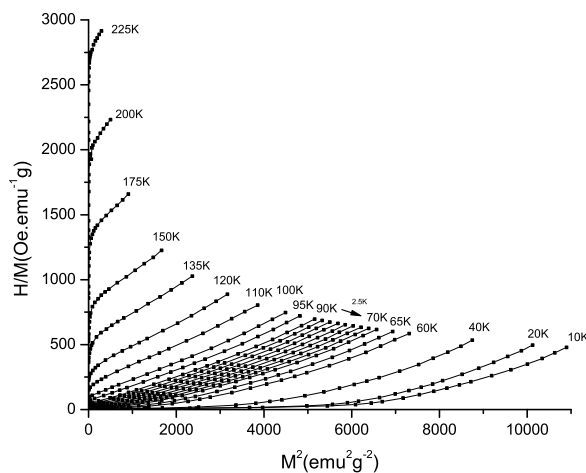
A Figura 5.60 mostra medidas de Magnetização em função da temperatura para baixo campo (medida directa) e também para campos de 1 Tesla a 5 Tesla obtidos por interpolação dos dados obtidos nas medições  $M$  em função de  $H$ .

A magnetização de saturação desta amostra foi calculada por extrapolação, obtendo-se o valor de  $\sim 85 \text{ emu.g}^{-1}$ .

A Figura 5.61 mostra  $-\Delta S_M$ , estimado pelo método numérico apresentado na secção



**Figura 5.58:** Magnetização em função do campo magnético aplicado, para a amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .



**Figura 5.59:** Gráfico de Arrott ( $H/M$  em função de  $M^2$ ) para a amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

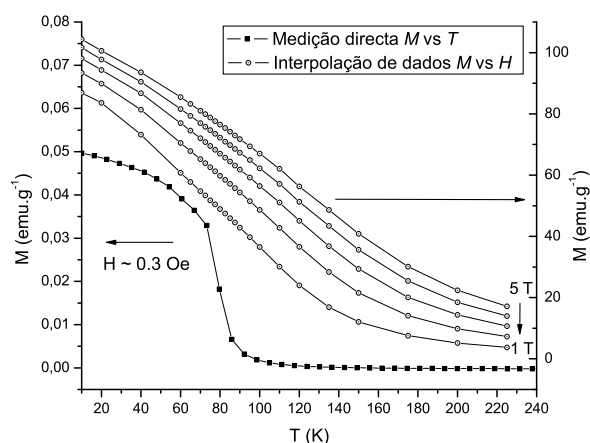
2.4.2, em função da temperatura para variação de campos desde campo nulo até entre 1 Tesla e 5 Tesla.

### 5.9.3 Análise por teoria de Landau

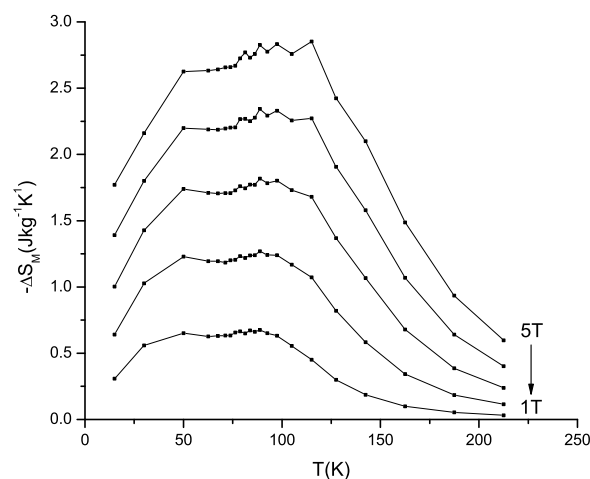
Aplicando a teoria de transições de fase como descrito no capítulo 3, os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e a sua dependência na temperatura estão representados nas Figuras 5.62(a), 5.62(b) e 5.62(c), respectivamente. Note-se que a transição é de segunda ordem, pois o valor de  $B(T)$  é positivo, não havendo inflexões nas isotérmicas  $M$  vs  $H$ .

A Figura 5.63 mostra a comparação entre as curvas  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  obtidas pela



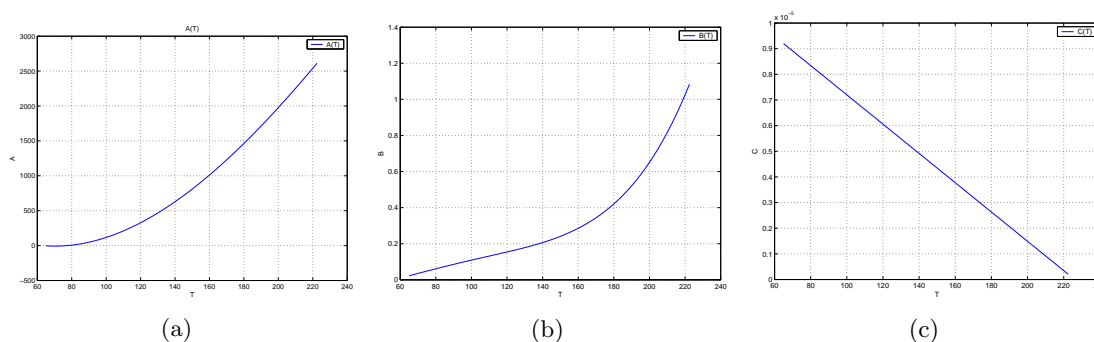


**Figura 5.60:** Magnetização em função da temperatura para um campo magnético aplicado 0,3 Oe (escala da esquerda) e para campos de 1 T a 5 T, a partir de dados interpolados das medidas  $M$  em função de  $H$  (escala da direita).

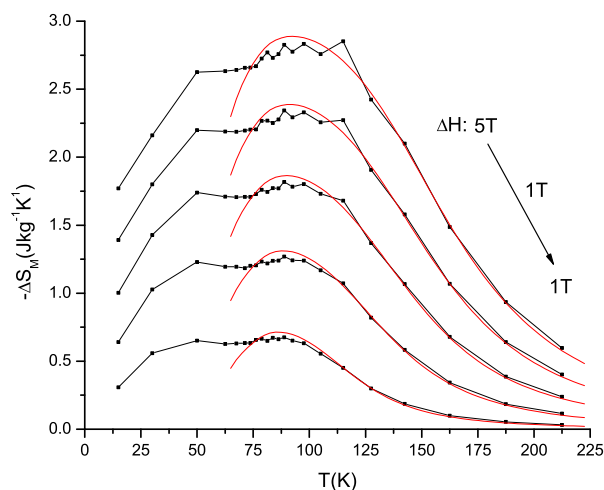


**Figura 5.61:** Simétrico da variação de entropia magnética em função da temperatura, para variação de campo desde campo nulo até entre 1 T e 5 T.

aplicação da Teoria de Landau (linhas a vermelho) e por método numérico (linhas a negro), para as mesmas variações de campo magnético.



**Figura 5.62:** os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e a sua dependência na temperatura, para a amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .



**Figura 5.63:** Comparação entre as curvas  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  obtidas pela aplicação da Teoria de Landau (linhas a vermelho) e por método numérico (linhas a negro).

## 5.10 $\text{La}_{0.638}\text{Eu}_{0.032}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$

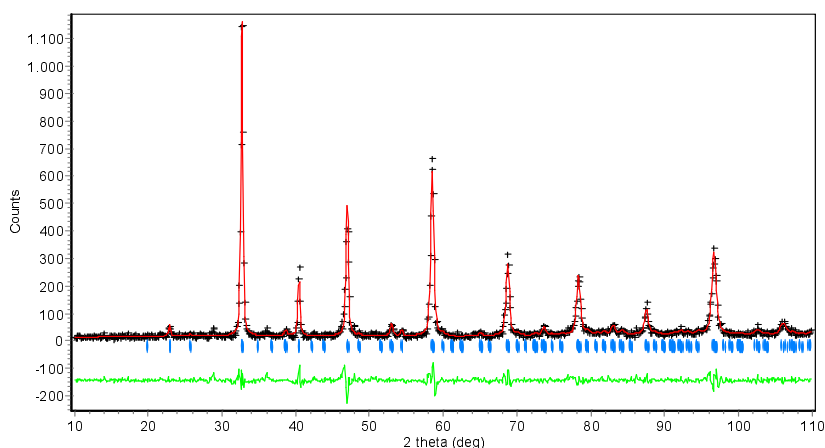
### 5.10.1 Propriedades Estruturais

A figura 5.64 mostra o difractograma de raios-X obtido para esta amostra e ajuste por refinamento de Rietveld.

Os valores obtidos por refinamento de Rietveld para os parâmetros de rede estão representados na tabela 5.10.

Fase	grupo espacial	proporção	a	c	$r^2$
LaCaMnO	Pbnm (62)	5.454	7.670	5.463	0.045

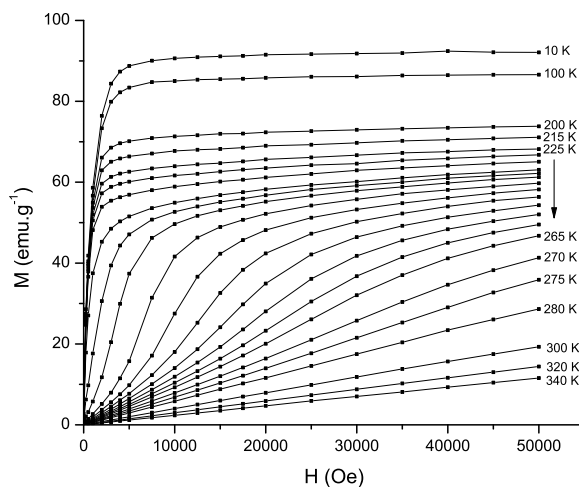
**Tabela 5.10:** Parâmetros de rede obtidos por refinamento de Rietveld para amostra  $\text{La}_{0.638}\text{Eu}_{0.032}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ .



**Figura 5.64:** Difractograma de raios-X da amostra  $\text{La}_{0.638}\text{Eu}_{0.032}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  e ajuste por refinamento de Rietveld.

### 5.10.2 Propriedades Magnéticas

As curvas de magnetização isotérmicas estão representadas na figura 5.65, com o gráfico de Arrott correspondente representado na figura 5.66.

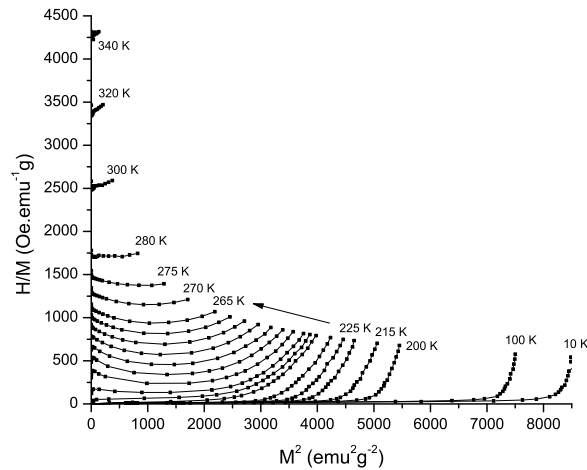


**Figura 5.65:** Magnetização em função do campo magnético aplicado, para a amostra  $\text{La}_{0.638}\text{Eu}_{0.032}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ .

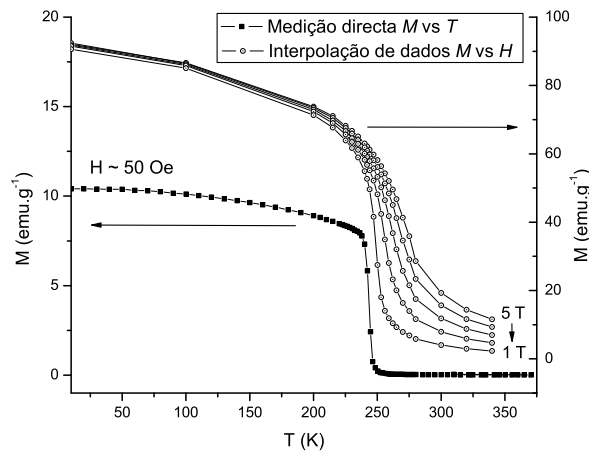
A figura 5.67 mostra medidas de Magnetização em função da temperatura para baixo campo (medida directa) e também para campos de 1 Tesla a 5 Tesla obtidos por interpolação dos dados obtidos nas medições  $M$  em função de  $H$ .

A magnetização de saturação desta amostra foi calculada por extrapolação, obtendo-se o valor de  $\sim 92 \text{ emu.g}^{-1}$ .

A figura 5.68 mostra  $-\Delta S_M$ , estimado pelo método numérico apresentado na secção 2.4.2,



**Figura 5.66:** Gráfico de Arrott ( $H/M$  em função de  $M^2$ ) para a amostra  $\text{La}_{0.638}\text{Eu}_{0.032}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ .



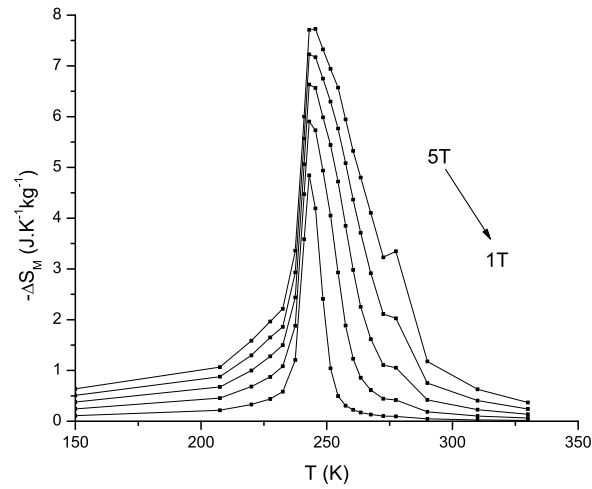
**Figura 5.67:** Magnetização em função da temperatura para um campo magnético aplicado de  $\sim 50$  Oe (escala da esquerda) e para campos de 1 T a 5 T, a partir de dados interpolados das medidas  $M$  em função de  $H$  (escala da direita).

em função da temperatura para variação de campos desde campo nulo até entre 1 Tesla e 5 Tesla.

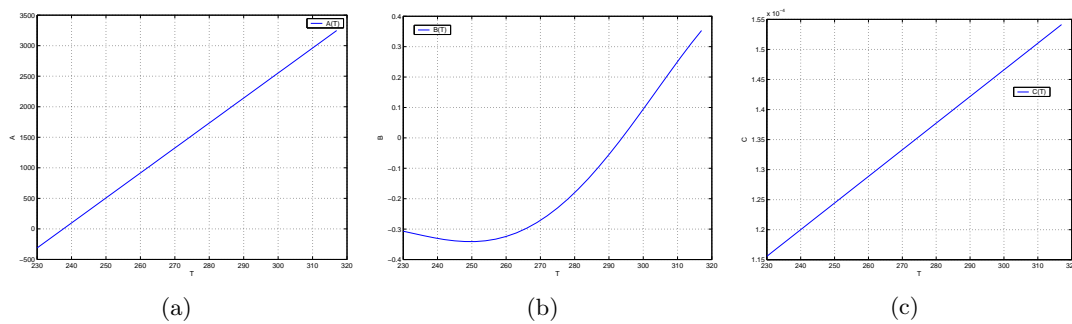
### 5.10.3 Análise por teoria de Landau

Aplicando a teoria de transições de fase como descrito no capítulo 3, os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e a sua dependência na temperatura estão representados nas figuras 5.69(a), 5.69(b) e 5.69(c), respectivamente.

A figura 5.70 mostra a comparação entre as curvas  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  obtidas pela

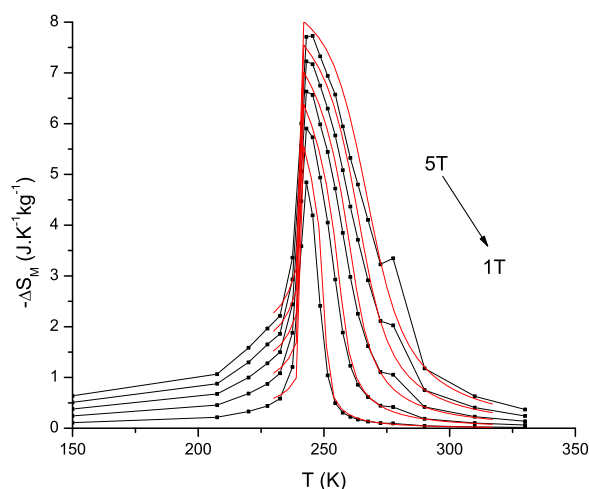


**Figura 5.68:** Simétrico da variação de entropia magnética em função da temperatura, para variação de campo desde campo nulo até entre 1 T e 5 T.



**Figura 5.69:** os coeficientes de Landau  $A$ ,  $B$  e  $C$  e a sua dependência na temperatura, para a amostra  $\text{La}_{0.638}\text{Eu}_{0.032}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ .

aplicação da Teoria de Landau (linhas a vermelho) e por método numérico (linhas a negro), para as mesmas variações de campo magnético.



**Figura 5.70:** Comparação entre as curvas  $-\Delta S_M$  em função de  $T$  obtidas pela aplicação da Teoria de Landau (linhas a vermelho) e por método numérico (linhas a negro).

## 5.11 Resumo de resultados

A Tabela 5.11 resume os resultados principais da análise dos difractogramas de raios-X por refinamento de Rietveld, para as amostras de fórmula geral  $\text{La}_{0.7-x}\text{R}_x\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  ( $\text{R} = \text{Er}$  ou  $\text{Eu}$ ), com estrutura  $R\bar{3}c$  (167), romboédrica.

Composição nominal	a	c	$r^2$
$\text{La}_{0.686}\text{Er}_{0.014}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	$5.512 \pm 0.0001$	$13.363 \pm 0.005$	1.603
$\text{La}_{0.665}\text{Er}_{0.035}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	$5.5159 \pm 0.0002$	$13.394 \pm 0.0007$	1.924
$\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	$5.5044 \pm 0.0002$	$13.3695 \pm 0.0008$	1.382
$\text{La}_{0.49}\text{Er}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	$5.5012 \pm 0.0002$	$13.3609 \pm 0.0008$	1.498
$\text{La}_{0.665}\text{Eu}_{0.035}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	$5.5093 \pm 0.0001$	$13.363 \pm 0.0004$	1.404
$\text{La}_{0.56}\text{Eu}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	$5.5057 \pm 0.0002$	$13.391 \pm 0.0004$	3.478
$\text{La}_{0.49}\text{Eu}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	$5.5013 \pm 0.0006$	$13.409 \pm 0.0006$	2.524

**Tabela 5.11:** Resultado de análise estrutural por difracção de raios-x e refinamento de Rietveld, para as amostras de fórmula geral  $\text{La}_{0.7-x}\text{R}_x\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  ( $\text{R} = \text{Er}$  ou  $\text{Eu}$ ).

Dos ajustes por refinamento de Rietveld às amostras com 14% e 21% de substituição de La por Er resultaram os parâmetros de rede da fase secundária  $\text{ErMnO}_3$ , de estrutura hexagonal P 63 CM (185), representados na tabela 5.12.

A tabela 5.13 os resultados obtidos para as amostras do sistema  $\text{La}_{0.7-x}\text{R}_x\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ , com estrutura ortorrômbica P N M A (62).

fase LSMO (nominal)	% fase ErMnO <sub>3</sub>	a	c	r <sup>2</sup>
La <sub>0.56</sub> Er <sub>0.14</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	~ 13%	6.1225 ± 0.0004	11.411 ± 0.001	1.382
La <sub>0.49</sub> Er <sub>0.21</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	~ 18%	6.1172 ± 0.0003	11.419 ± 0.001	1.498

**Tabela 5.12:** Resultado de análise estrutural por difracção de raios-x e refinamento de Rietveld, da fase secundária do tipo ErMnO<sub>3</sub> presente nas amostras com 14% e 21% de substituição com Érbio.

Composição nominal	a	b	c	r <sup>2</sup>
La <sub>0.638</sub> Er <sub>0.035</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	5.472	7.731	5.473	0.053
La <sub>0.56</sub> Er <sub>0.14</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	5.470	7.709	5.459	0.053
La <sub>0.638</sub> Eu <sub>0.032</sub> Ca <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub>	5.454	7.670	5.463	0.045

**Tabela 5.13:** Resultado de análise estrutural por difracção de raios-x e refinamento de Rietveld, para as amostras de fórmula geral La<sub>0.7-x</sub>R<sub>x</sub>Ca<sub>0.30</sub>MnO<sub>3</sub> (R = Er ou Eu).

### Resultados EDS e AAS

A Tabela 5.14 resume os resultados obtidos por análises EDS e AAS, para as amostras em estudo. Desses resultados conclui-se que a composição nominal (global) é relativamente fiável e será utilizada para o estudo comparativo das amostras.

Composição nominal	Análise EDS	Análise AAS
La <sub>0.70</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	La <sub>0.797</sub> Sr <sub>0.441</sub> MnO <sub>3+δ</sub>	—
La <sub>0.686</sub> Er <sub>0.014</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	La <sub>0.716</sub> Er <sub>0.014</sub> Sr <sub>0.382</sub> MnO <sub>3+δ</sub>	—
La <sub>0.665</sub> Er <sub>0.035</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	La <sub>0.672</sub> Er <sub>0.039</sub> Sr <sub>0.417</sub> MnO <sub>3+δ</sub>	—
La <sub>0.56</sub> Er <sub>0.14</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	La <sub>0.572</sub> Er <sub>0.153</sub> Sr <sub>0.426</sub> MnO <sub>3+δ</sub>	—
La <sub>0.49</sub> Er <sub>0.21</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	La <sub>0.496</sub> Er <sub>0.218</sub> Sr <sub>0.403</sub> MnO <sub>3+δ</sub>	—
La <sub>0.665</sub> Eu <sub>0.035</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	La <sub>0.692</sub> Eu <sub>?</sub> Sr <sub>0.425</sub> MnO <sub>3+δ</sub> <sup>1</sup>	—
La <sub>0.56</sub> Eu <sub>0.14</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	La <sub>0.552</sub> Eu <sub>0.082</sub> Sr <sub>0.397</sub> MnO <sub>3+δ</sub>	—
La <sub>0.49</sub> Eu <sub>0.21</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	La <sub>0.505</sub> Eu <sub>0.233</sub> Sr <sub>0.432</sub> MnO <sub>3+δ</sub>	—
La <sub>0.638</sub> Eu <sub>0.032</sub> Ca <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub>	La <sub>0.476</sub> Eu <sub>?</sub> Ca <sub>0.291</sub> MnO <sub>3+δ</sub> <sup>1</sup>	La <sub>0.789</sub> Eu <sub>0.0355</sub> Ca <sub>0.292</sub> MnO <sub>x</sub>
La <sub>0.665</sub> Er <sub>0.035</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	La <sub>0.525</sub> Er <sub>0.032</sub> Ca <sub>0.261</sub> MnO <sub>3+δ</sub>	—
La <sub>0.56</sub> Er <sub>0.14</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	La <sub>0.558</sub> Er <sub>0.143</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3+δ</sub>	—

**Tabela 5.14:** Resultados de análises químicas por EDS e AAS.

<sup>1</sup>nos espectros EDS o pico do Európio L $\alpha$  (5,845 keV) sobrepõe-se ao Manganês K $\alpha$  (5,894 keV).





# Capítulo 6

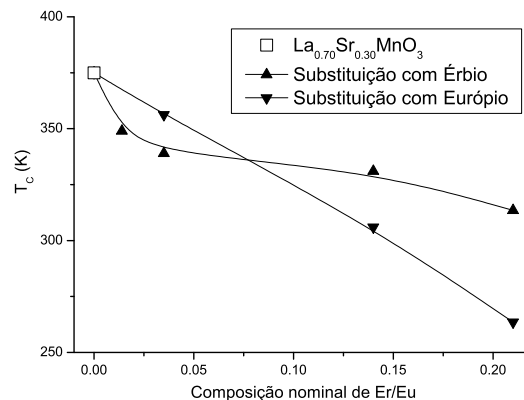
## Conclusões

Neste capítulo será apresentado um resumo dos resultados experimentais obtidos das várias amostras em estudo, focando a evolução das propriedades magnéticas com a quantidade de substituição de Lantânio com Európio ou Érbio e relacionando-as com os resultados obtidos por difractometria de raios-X e análise química por EDS.

### 6.1 Série $\text{La}_{0.70-x}(\text{Er},\text{Eu})_x\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$

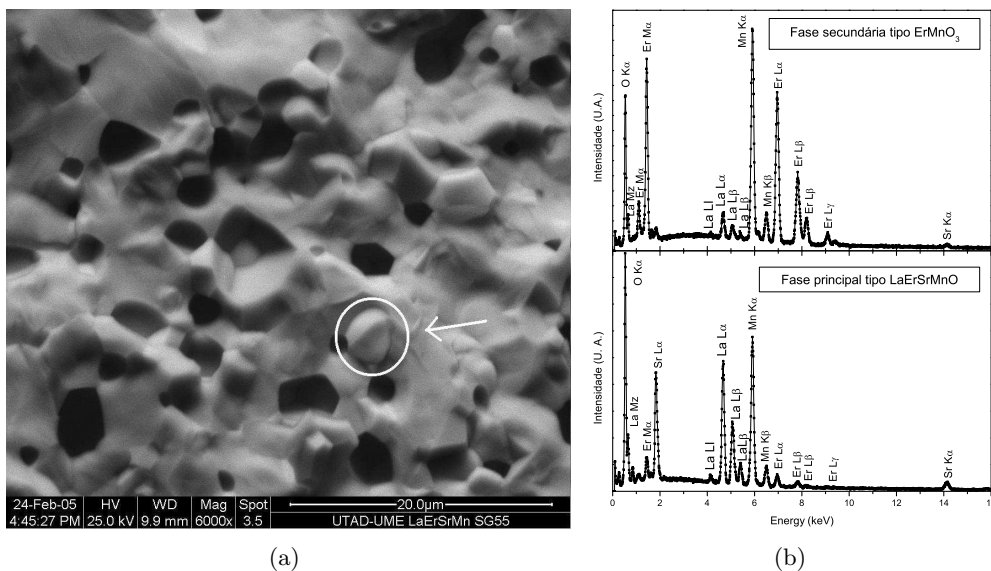
#### 6.1.1 Análise de $T_C$

Uma das importantes propriedades magnéticas em estudo é a dependência da temperatura de Curie com a quantidade de Lantânio substituída. Além do interesse científico, a temperatura de operação de um material ferromagnético num refrigerador magnético é sempre definida por  $T_C$ , surgindo também um interesse tecnológico nesta caracterização. A Figura 6.1 mostra a variação da temperatura de Curie,  $T_C$ , em função da composição nominal de Er ou Eu. Para referência, é incluído o valor de  $T_C$  do sistema  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  [55].



**Figura 6.1:** Temperatura de Curie ( $T_C$ ) em função da composição nominal de Er ou Eu.

No caso das amostras com Eu, a relação entre  $T_C$  e a composição nominal de Eu é aproximadamente linear e decrescente. No caso das amostras substituídas com Er, a relação apresenta-se substancialmente diferente, mantendo a tendência de diminuição de  $T_C$  com a quantidade de La substituído. No entanto, tendo em conta os difractogramas de raios-X apresentados nas secções 5.3 e 5.4, as amostras com 14% e 21% de substituição de Er apresentam uma segunda fase identificada como  $\text{ErMnO}_3$ , numa proporção considerável, que poderá ser importante na análise dos dados da Figura 6.1. Nestes dois compostos há uma quantidade de Er que se encontra na segunda fase, naturalmente diminuindo a sua proporção na fase principal. Este foi objecto de um estudo mais detalhado de SEM/EDS, de modo a identificar a segunda fase de tipo  $\text{ErMnO}_3$ , e também uma nova análise da real composição da fase primária do tipo  $\text{LaErSrMnO}$ . A Figura 6.2 mostra uma imagem de SEM da amostra  $\text{La}_{0.49}\text{Er}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , com uma ampliação de  $6000\times$ , onde está assinalada uma partícula de segunda fase tipo  $\text{ErMnO}_3$ , cujo espectro EDS está representado na figura 6.1, assim como o espectro da fase  $\text{LaErSrMnO}$  circundante.



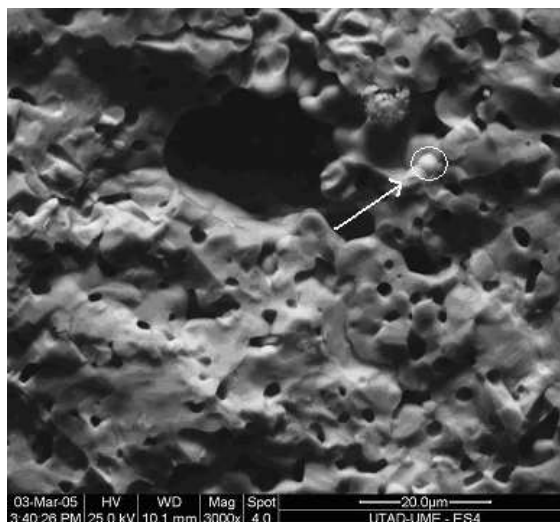
**Figura 6.2:** a) Imagem SEM da amostra  $\text{La}_{0.49}\text{Er}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  ampliada  $6000\times$ , indicando partícula de fase secundária. b) espectros EDS da partícula assinalada e da fase primária circundante.

A análise dos espectros EDS mostra claramente a presença da fase secundária com uma razão de Er/Mn de 1:1. A quantidade de Er na fase principal é inferior, sendo aproximadamente 0.10, ao contrário dos 0.21 nominais. A Tabela 6.1 mostra o resultado da análise EDS desta amostra.

Resultados similares foram recentemente publicados por V. Ravindranath *et al.* [56], em estudos de propriedades eléctricas da série  $\text{La}_{0.80-x}\text{Er}_x\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ . No artigo em questão

foi também confirmada a presença de uma segunda fase tipo  $\text{ErMnO}_3$  nas amostras com  $x > 0.08$ , no entanto, os estudos de raios-X não foram conclusivos, ao contrário dos apresentados neste trabalho.

A amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  foi também alvo de um estudo de SEM/EDS mais detalhado, evidenciando propriedades semelhantes à amostra com 21% de Er. A figura 6.3 mostra uma imagem SEM tirada a ampliação de  $3000\times$ , indicando uma partícula de fase secundária tipo  $\text{ErMnO}_3$ .



**Figura 6.3:** Imagem SEM da amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  ampliada  $3000\times$ , indicando uma partícula de fase secundária.

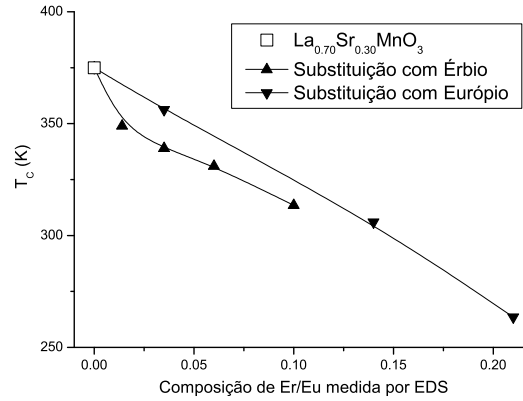
A análise de EDS mostra também que a quantidade de Érbio existente na fase principal é inferior à nominal, de 0.14 para 0.06. A tabela 6.2 mostra os resultados obtidos por SEM da imagem 6.3.

Este estudo de SEM/EDS mais aprofundado permite reanalisar a relação entre  $T_C$  e % Er/Eu, considerando a composição em Er/Eu medida por EDS, quando ocorre presença de segunda fase. A Figura 6.4 mostra essa relação.

Ambas as séries apresentam assim uma tendência de decréscimo de  $T_C$  mais semelhante. O efeito de diminuição de  $T_C$  provém da diminuição do tamanho do catião Lantanídeo na

<b>Composição nominal</b>	$\text{La}_{0.49}\text{Er}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$
<b>EDS global</b>	$\text{La}_{0.52}\text{Er}_{0.23}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_{3+\delta}$
<b>EDS fase LaErSrMnO</b>	$\text{La}_{0.59}\text{Er}_{0.10}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_{3+\delta}$
<b>EDS fase ErMnO3</b>	$\text{La}_{0.10}\text{Er}_{0.95}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_{3+\delta}$

**Tabela 6.1:** Resultados de análise química por EDS da amostra  $\text{La}_{0.49}\text{Er}_{0.21}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , de ambas as fases.



**Figura 6.4:** Temperatura de Curie ( $T_C$ ) em função da composição de Er ou Eu medida por EDS.

estrutura, ao substituir  $\text{La}^{+3}$  por  $\text{Er}^{+3}$  ou  $\text{Eu}^{+3}$ . A redução do tamanho do ião aumenta o ângulo das ligações Mn–O–Mn, influenciando o mecanismo de dupla troca entre os iões de Manganês, baixando o  $T_C$  [57, 58]. Além do efeito do tamanho médio do catião, a desordem introduzida no tamanho dos catiões diminui também o valor de  $T_C$  [59].

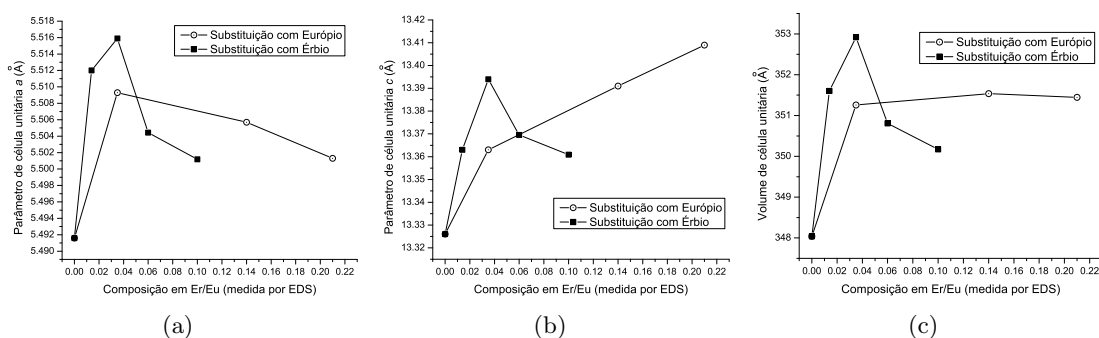
### 6.1.2 Propriedades estruturais

As análises por refinamento de Rietveld efectuadas aos difractogramas de raios-X das composições sob estudo permitem uma análise da evolução dos parâmetros de rede em função da composição no elemento de terra rara substituído. Nesta análise é considerada a composição medida por EDS para as amostras que apresentam a segunda fase do tipo  $\text{ErMnO}_3$ . A figura 6.5 representa os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  da estrutura romboédrica (grupo espacial  $\bar{R}3c$  (167)) e o volume de célula em função da substituição em Er/Eu.

É possível observar que o parâmetro  $a$  apresenta uma evolução semelhante em ambas as séries, com um aumento brusco para baixa substituição, no entanto, a tendência deste parâmetro estrutural na série  $\text{LaErSrMnO}$  altera-se quando surge a segunda fase do tipo  $\text{ErMnO}_3$ , para concentrações acima de 3.5%. O parâmetro  $c$  apresenta também um comportamento semelhante. O volume da célula, calculado usando a expressão  $\text{vol} = a^2 \times c \times \text{sen}(60^\circ)$ , mostra como este aumenta com a substituição por ambos os

<b>Composição nominal</b>	$\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$
<b>EDS global</b>	$\text{La}_{0.57}\text{Er}_{0.15}\text{Sr}_{0.43}\text{MnO}_{3+\delta}$
<b>EDS fase LaErSrMnO</b>	$\text{La}_{0.66}\text{Er}_{0.066}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_{3+\delta}$
<b>EDS fase ErMnO3</b>	$\text{La}_{0.10}\text{Er}_{0.97}\text{Sr}_{0.19}\text{MnO}_{3+\delta}$

**Tabela 6.2:** Resultados de análise química por EDS da amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , de ambas as fases.



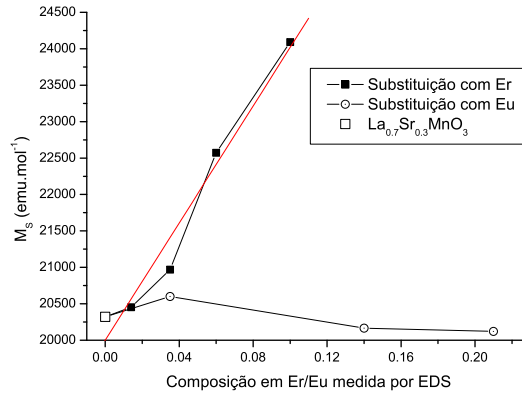
**Figura 6.5:** parâmetros de rede  $a$  e  $c$  da estrutura romboédrica (grupo espacial  $\bar{R}3c$  (167)) e o volume de célula em função da substituição em Er/Eu.

elementos, ocorrendo uma maior variação com Er, devido à maior diferença de raio iônico com o La, em comparação ao Eu.

### 6.1.3 Análise de Magnetização de saturação, $M_S$

Ao estudar a magnetização de saturação da série de amostras é possível analisar o comportamento magnético dos íons de Érbio em acoplamento com os íons de Manganês, um ponto importante na análise das restantes propriedades magnéticas em ambas as séries em estudo. O ponto principal a retirar desta análise é tentar obter algum valor relativo de alinhamento magnético dos íons de Érbio presentes na fase principal  $\text{LaErSrMnO}$ . Para este efeito, é necessário analisar os gráficos  $M$  vs  $H$  a altos campos e a baixas temperaturas, para obter uma estimativa do valor de  $M_S$  para cada composição em estudo. No entanto, as amostras que apresentam a segunda fase tipo  $\text{ErMnO}_3$ , também magnética, necessitam de uma análise mais cuidada, havendo então necessidade de retirar a sua contribuição de uma maneira adequada e considerar também a composição medida por EDS. A Figura 6.6 representa a magnetização de saturação em  $\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}$  da fase tipo  $\text{LaErSrMnO}$ , em função da composição em Er/Eu, medida por EDS. A linha a vermelho mostra um ajuste linear aos pontos da série com substituição de Érbio. Nesta análise o valor da magnetização foi normalizado a quantidade de matéria (mol), que facilita a interpretação dos dados, pois anula a alteração da massa molar quando ocorre substituição de elementos, no caso de se normalizar à massa ( $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

O declive da recta é aproximadamente 3900 emu por mol de íons de Érbio, o que corresponde a um valor de  $\sim 7\mu_B$  por ião. Este valor é inferior a  $9\mu_B$ , que é valor total do momento magnético de um ião de Er ( $L=6$ ,  $S=3/2$ ,  $J=15/2$  [60, 61]), no entanto, a formação de segunda fase nos compostos com 14% e 21% de Er irá provocar um aumento da proporção  $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$ , devido a um aumento da concentração de Sr em relação aos íons trivalentes  $\text{La}^{+3}$  e  $\text{Er}^{+3}$ . Este efeito irá afectar o momento magnético da fase  $\text{LaErSrMnO}$ , visto que o momento magnético do ião  $\text{Mn}^{+4}$  é inferior ao do ião  $\text{Mn}^{+3}$ ,  $3\mu_B$  e  $4\mu_B$ , respectivamente. É



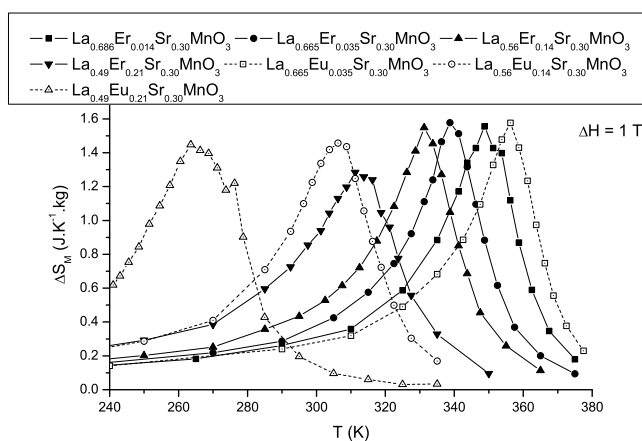
**Figura 6.6:** Análise de magnetização de saturação, das séries LaErSrMnO e LEuSrMnO. A recta representa um ajuste a uma função linear dos pontos da série com substituição de Érbio.

possível estimar a diminuição de magnetização de saturação devido ao aumento da relação  $Mn^{+4}/Mn^{+3}$ , sendo  $\sim 1\mu_B$  em média por átomo de Er substituído. Com esta consideração, estima-se o valor da contribuição de cada ião de Er da fase LaErSrMnO para o momento magnético como sendo de  $8\mu_B$ , um valor próximo do máximo anteriormente referido de  $9\mu_B$  por ião. Este resultado indica que os iões de Érbio estão a orientar-se magneticamente de um modo cooperativo em relação aos iões de Manganês, o que justifica o aumento da magnetização de saturação. Outro resultado importante representado na Figura 6.6 é o facto da série LaEuSrMnO apresentar uma magnetização de saturação praticamente constante, um resultado que confirma o esperado, devido à ausência de magnetização dos iões de Európio ( $L=3, S=3, J=0$  [60, 61]).

#### 6.1.4 Propriedades Magnetocalóricas

Com uma análise mais detalhada das amostras que apresentam segundas fases, os resultados da estimativa indirecta da variação de entropia magnética serão renormalizados em função da proporção estimada da fase LaErSrMnO. Esta renormalização dos resultados afectará os resultados normalizados em relação à massa (em unidades  $J.K^{-1}kg^{-1}$ ) e também em resultados normalizados à quantidade de matéria (em unidades  $J.K^{-1}mol^{-1}$ ). É importante distinguir as vantagens de uma ou outra normalização, na medida em que a normalização em função da massa terá mais utilidade em termos tecnológicos para comparação da aplicabilidade dos materiais em refrigeradores magnéticos, enquanto que a normalização em quantidade de matéria é mais útil na interpretação física das propriedades magnetocalóricas. No caso das amostras em estudo, devido à diferença entre as massas molares das várias composições em estudo, os resultados em  $J.K^{-1}mol^{-1}$  e  $J.K^{-1}kg^{-1}$  apresentam tendências semelhantes e para evitar redundância, serão apresentados resultados de estimativas de variação de entropia magnética nas unidades  $J.K^{-1}kg^{-1}$ .

A Figura 6.7 representa o simétrico da variação de entropia magnética em função da temperatura, para uma variação de campo magnético aplicado de 0:1 T, para as várias composições em estudo.

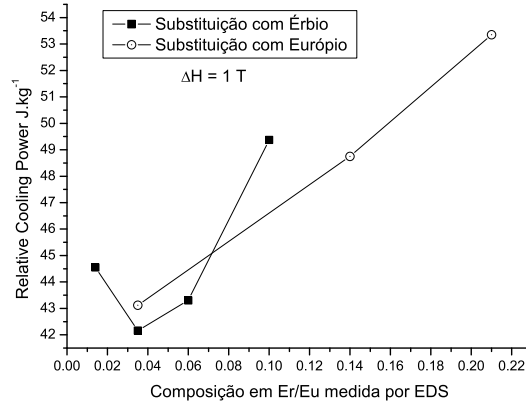


**Figura 6.7:** Simétrico da variação de entropia magnética em função da temperatura, para uma variação de campo magnético aplicado de 0:1 T, para as várias composições (nominais) em estudo.

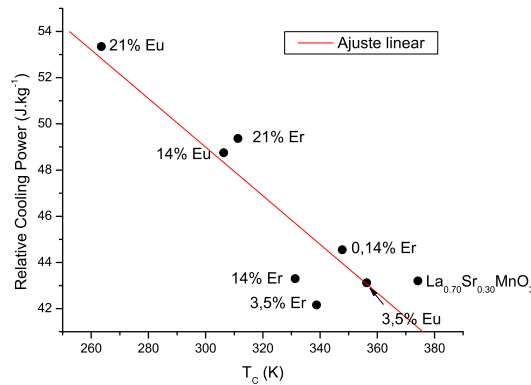
De notar que o valor máximo de  $-\Delta_S$  é aproximadamente constante em todas as amostras medidas, excepto na amostra que apresenta a concentração mais elevada de Érbio (21%). No caso da substituição de La por Eu é interessante notar como um material com estas propriedades pode ser utilizado em sistemas de refrigeração magnética, pois é possível ajustar a temperatura de operação sem formação de segundas fases, onde a relação entre a temperatura de operação e a quantidade de Eu usado é aproximadamente linear e sem perdas de propriedades magnetocalóricas em toda a gama de temperaturas estudada. Um material com estas propriedades pode também ser a base de um sistema de arrefecimento por cascata térmica, onde cada elemento tem uma temperatura de operação própria, não havendo neste caso problemas de incompatibilidade química entre os vários elementos usados. Analisando o comportamento da série  $\text{LaErSrMnO}$ , é notável a diminuição do  $-\Delta_S$  máximo na amostra com 21% (nominal) de Érbio. No entanto, nota-se que a largura a meia altura desta curva é superior à da série  $\text{LaEuSrMnO}$  para temperaturas de operação semelhantes, como mostrado na Figura 6.8 onde se representa o RCP em função da composição em Er/Eu.

O RCP da série  $\text{LaEuSrMnO}$  segue uma tendência aproximadamente linear, com um aumento muito considerável. A série  $\text{LaErSrMnO}$  apresenta um comportamento diferente, onde o RCP tem, para concentrações superiores de Er, uma taxa de aumento superior comparativamente à série com Eu. A Figura 6.9 representa o valor do RCP das em função do  $T_C$ , para um  $\Delta H$  de 1 T, onde claramente se observa a tendência de diminuição de RCP com o aumento do  $T_C$ , como representado pelo ajuste linear aos dados.

Tendo em conta a formação de segunda fase nos compostos com maior percentagem de Érbio, a série com substituição em Eu apresenta uma aplicabilidade superior. No entanto,



**Figura 6.8:** Relative Cooling Power em função da composição em Er/Eu da fase principal.



**Figura 6.9:** Relative Cooling Power em função do  $T_C$  das amostras da série LaErSrMnO e LEuSrMnO e ajuste linear.

desenvolvimentos nos métodos de síntese no sentido de eliminar a formação de segunda fase poderá modificar esta situação e abrir caminho à obtenção de valores superiores de  $-\Delta S_M$  e de RCP para a série LaErSrMnO.

### 6.1.5 Acoplamento magnetoestrutural

A análise pela teoria fenomenológica de transições de fase de Landau dá-nos informações relativamente à influência do acoplamento magnetoelástico no efeito magnetocalórico, como referido no capítulo 3. Para a série  $\text{La}_{0,70-x}(\text{Er},\text{Eu})_x\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ ,  $B(T)$  mantém uma relação semelhante em todas as amostras, com uma derivada positiva abaixo de  $T_C$ , diminuindo de valor acima desta temperatura. Acima de  $T_C$  o valor de  $B(T)$  tende a estabilizar. Como o valor de  $B$  é positivo em  $T_C$  para esta série de amostras, conclui-se que a substituição do La por Er ou Eu não afecta a ordem da transição, nem altera substancialmente o acoplamento magnetoelástico, algo que é também observável na forma constante das curvas  $-\Delta S_M$  ao longo



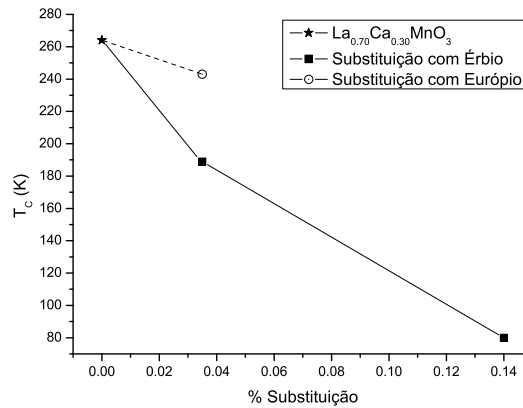
da série. No entanto, é necessário incluir na análise por teoria de Landau a dependência de  $B$  em  $T$ , de maneira a poder estudar a variação de entropia magnética nestes materiais, ou seja, o acoplamento magnetoelástico não pode ser desprezado. Nestas composição não se observa uma alteração da forma das curvas  $-\Delta S_M(T)$  para campos elevados, podendo ser atribuído à derivada positiva de  $B(T)$ , tendo em conta as simulações apresentadas na secção 3.4.

## 6.2 Série $\text{La}_{0.70-x}(\text{Er},\text{Eu})_x\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$

O estudo desta série de composições é menos detalhado em termos de valores de  $x$  analisados, no entanto, a diferença entre a substituição com iões de Érbio e Európio é mais acentuada neste sistema, em termos de variação de  $T_C$  com a composição e também de  $-\Delta S_M(T)$ .

### 6.2.1 Análise de $T_C$

A Figura 6.10 mostra  $T_C$  em função da composição em Er/Eu.



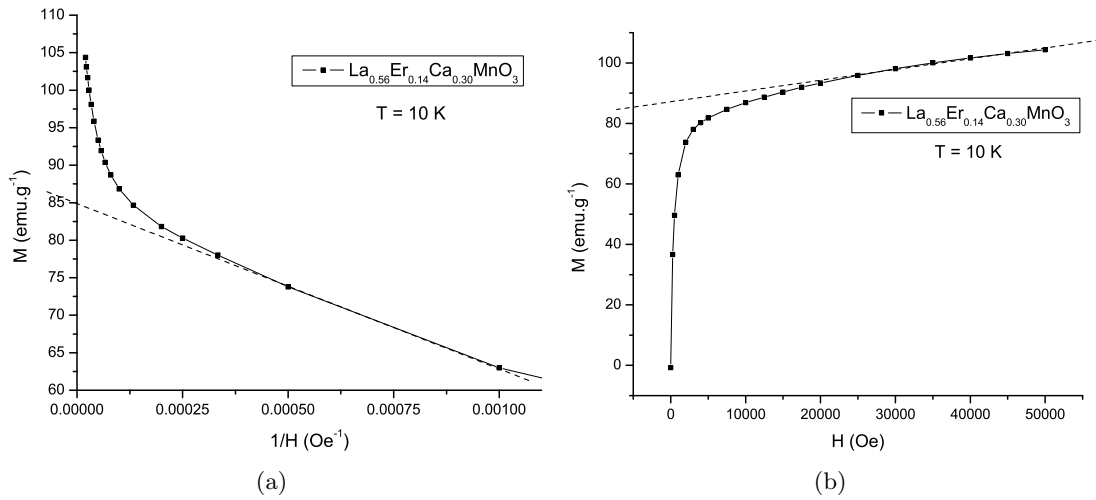
**Figura 6.10:** Temperatura de Curie ( $T_C$ ) em função da percentagem de substituição de La por Er ou Eu, para a série  $\text{La}_{0.70-x}(\text{Er},\text{Eu})_x\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ .

Tal como na série de amostras  $\text{La}_{0.70-x}(\text{Er},\text{Eu})_x\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ , o  $T_C$  diminui mais rapidamente com a introdução de Er, sendo neste caso um efeito mais intenso, havendo uma diferença de  $\sim 80$  K entre os  $T_C$ s das amostras com 3.5% de Er e Eu. É interessante também o valor de  $\sim 80$  K do  $T_C$  da amostra com 14% de Érbio.

### 6.2.2 Análise de Magnetização de saturação, $M_S$

Tal como na análise de  $M_S$  da série  $\text{La}_{0.70-x}(\text{Er},\text{Eu})_x\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ , é de esperar um aumento de  $M_S$  nas amostras com Er, comparativamente à amostra com Eu. A amostra com 3.5% de Er tem uma magnetização de saturação de  $\sim 101 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ , superior a  $\sim 92 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  da amostra com concentração de Eu comparável ( $\sim 3,2\%$ ), como se pode observar nas Figuras 5.51 e 5.65. Considerando a diferença de magnetização entre os dois sistemas como

proveniente dos íons de Er, estima-se a magnetização dos íons de Er como  $\sim 9 \mu_B$  por íon de Érbio, que nos indica uma orientação dos íons de Er em cooperação com os íons de Manganês, em clara semelhança ao sistema  $\text{La}_{0.70-x}(\text{Er},\text{Eu})_x\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ . As curvas de magnetização da amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  não apresentam uma aproximação da saturação, mesmo a campos de 5 Tesla, com uma pente ainda elevada. A análise de  $M_S$  desta amostra será ainda mais problemática, também devido ao  $T_C$  baixo de 80 K. O eventual aparecimento de uma segunda fase magnética a mais baixas temperaturas, com uma transição magnética perto dos 40 K (como no caso de uma fase  $\text{ErMnO}_3$  ou uma forma de óxido de Manganês, a hausmannite, com  $T_N \sim 42$  K) poderá ser explicação para esta observação, mas não será fácil separar as contribuições. A figura 6.11(a) mostra para a amostra com 14% de Érbio a magnetização em função do inverso do campo aplicado, à temperatura de 10 K, onde é claramente visível que  $M$  não satura no intervalo experimental.



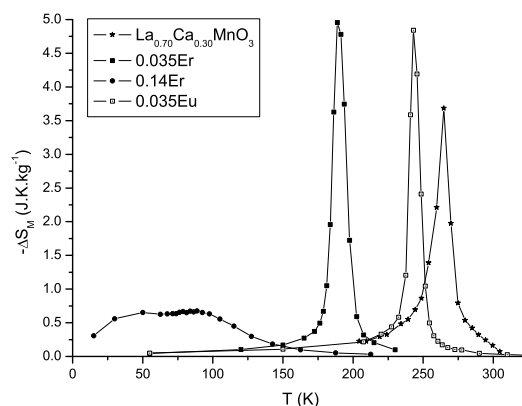
**Figura 6.11:** Magnetização em função a) do inverso campo magnético aplicado e b) do campo magnético aplicado, a  $T = 10$  K, da amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ . As linhas a tracejado indicam extrapolação para a)  $H \rightarrow \infty$  e b)  $H \rightarrow 0$ .

Nesta amostra o comportamento a mais alto campo é aproximadamente linear e  $M_S$  foi obtido por extrapolação para  $H \rightarrow 0$  na Figura 6.11(b) ou extrapolando para  $H \rightarrow \infty$  na Figura 6.11(a). O valor obtido por ambos os métodos é  $\sim 85 \text{ emu.g}^{-1}$ .

### 6.2.3 Propriedades Magnetocalóricas

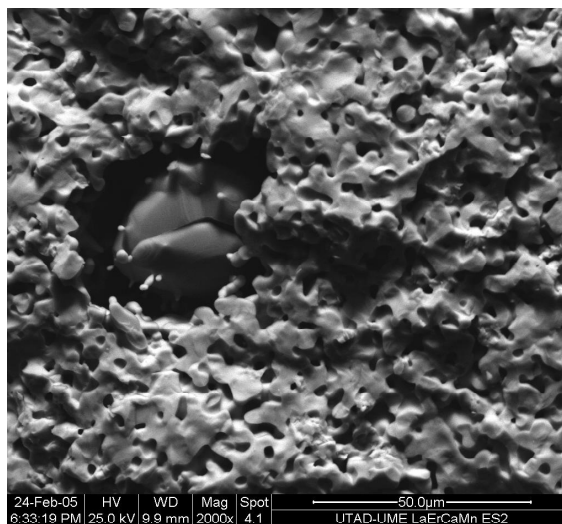
A Figura 6.12 representa os valores do simétrico de variação de entropia magnética em função da temperatura, para as composições em estudo do sistema  $\text{La}_{0.70-x}(\text{Er},\text{Eu})_x\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ , incluindo também os valores dessa grandeza da composição  $\text{La}_{0.66}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  da referência [62], para comparação.

As amostras com 3.5% de Er apresentam um comportamento semelhante à amostra



**Figura 6.12:** Simétrico da variação de entropia magnética com variação de campo aplicado de 0 a 1T, para várias percentagens de substituição de La por Er ou Eu.

$\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$  aparte do  $T_C$  inferior da amostra com Er, no entanto a amostra com 14% de Er tem um valor do máximo de  $-\Delta S_M$  muito inferior ao das outras amostras. Este é um resultado surpreendente, que motivou uma análise mais detalhada de SEM/EDS, procurando a existência de alguma fase secundária não detectado nas análises de raios-X. A figura 6.13 mostra uma imagem SEM de ampliação  $2000\times$ , mostrando uma partícula de tamanho próximo de  $50\mu\text{m}$ , fortemente contrastando com a fase manganite.

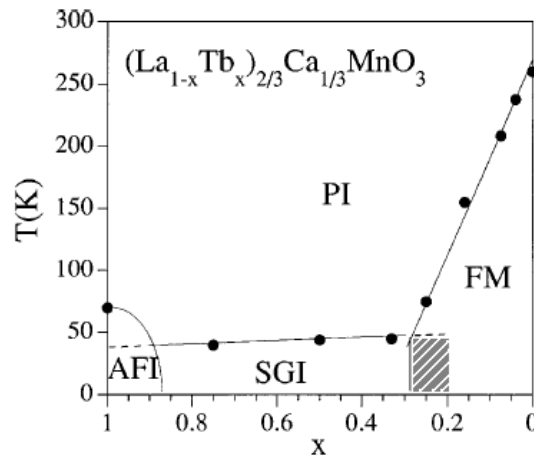


**Figura 6.13:** Imagem SEM de amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , onde a partícula de dimensão  $\sim 50\mu\text{m}$  é formada por hausmannite ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ).

Uma análise por EDS desta partícula revelou uma composição química de Manganês e Oxigénio numa razão próxima de 3:4, correspondente à hausmannite ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), que não foi identificada no estudo estrutural por difracção de raios-X. Este óxido de Manganês antiferro-

magnético tem uma transição magnética aos  $\sim 42$  K. A presença desta fase numa partícula desta dimensão indica um problema na síntese em reacção em estado sólido da amostra, provavelmente no passo de esmagamento dos óxidos. No entanto, a presença desta partícula nesta porção de material pode não ser representativa da globalidade de material. O facto de não se observar nenhuma variação brusca nos valores de  $M$  em função de  $T$  perto de 42 K nem a presença de alguma segunda fase nos raios-X faz com que haja necessidade de um estudo mais detalhado de magnetização na procura de outra explicação para a segunda bossa presente nos gráficos de  $\Delta S_M$  a mais baixa temperatura, para além da correspondente à fase principal ferromagnética com  $T_C \sim 80$  K.

Face a este conjunto de resultados de análises de raios-X, magnetização e efeito magnetocalórico, surge como a hipótese mais provável de justificar o comportamento desta amostra a presença a baixas temperaturas de uma fase magneticamente desordenada, com comportamento tipo *spin-glass*, como apresentado por De Teresa *et al.* para o caso das manganites  $(\text{Tb-La})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ,  $(\text{Y-La})_{0.70}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  e  $(\text{Pr-La})_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$  [63, 64]. A ausência de ordem magnética de longo alcance ocorre nestes materiais para composições em Tb, Y ou Pr superiores a 14%, como ilustrado na Figura 6.14 ( $x = 0.25$  na escala) para o caso da manganite  $(\text{Tb-La})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ .

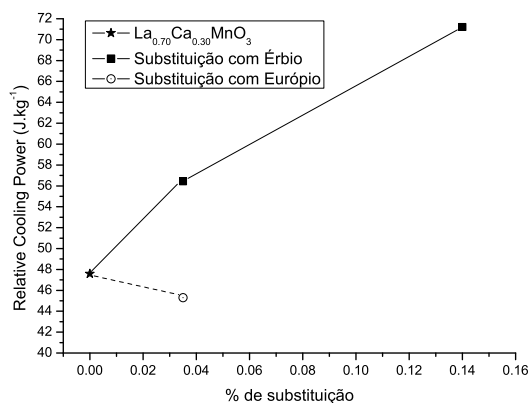


**Figura 6.14:** Diagrama de fases eléctrico e magnético da série  $(\text{Tb-La})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ . FM representa metal ferromagnético, SGI isolador *spin-glass* e AFI isolador antiferromagnético [64].

Para valores inferiores de  $x$ , foi observada a coexistência de duas fases de diferente ordenamento magnético, nomeadamente ferromagnética e *spin-glass*, na zona entre  $x = 0.2$  e  $0.3$ , a sombreado na Figura 6.14. Na amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  a percentagem de ião de terra rara é próxima deste limite, pelo que se poderá supor uma situação análoga.

Na figura 5.61 é possível notar que a largura a meia altura da amostra  $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  é comparativamente muito elevada, o que fará com que o valor

de RCP seja também elevado. A Figura 6.15 mostra os valores de RCP das amostras do sistema  $\text{La}_{0.70-x}(\text{Er},\text{Eu})_x\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ .



**Figura 6.15:** Relative Cooling Power (*RCP*) em função da substituição de La por Er ou Eu, para uma variação de campo magnético de 0 a 1 T.

Note-se a subida dos valores de RCP com a substituição com Er, mesmo para a amostra com um  $-\Delta S_M$  máximo inferior.

#### 6.2.4 Acoplamento magnetoestrutural

As amostras com 3.5% de Er/Eu apresentam sinais claros de transições de primeira ordem, com valores de  $B(T)$  negativos em  $T_C$ , além das inflexões nas curvas  $M(H)$ . As transições de primeira ordem apresentam, em regra geral, um valor máximo de  $-\Delta S_M$  superior, em comparação a sistemas com transições de segunda ordem, além de efeitos de variação da forma das curvas  $\Delta S_M$  em função de  $T$ , para fortes variações de campo. Estes efeitos são visíveis nas amostras com 3,5 % de Er ou Eu, onde  $B$  é negativo em  $T_C$  e o valor de  $-\Delta S_M$  é elevado, com um alargamento assimétrico para  $\Delta H$  elevado.

No caso da amostra com 14% de Er o sistema apresenta uma transição claramente de segunda ordem. Não se observa inflexão nos gráficos  $M$  em função de  $H$ , o coeficiente de Landau  $B$  é positivo em  $T_C$  e não se detecta nenhuma variação de forma da curva  $-\Delta S_M$  para  $\Delta H$  elevado, justificando assim a redução do pico de variação de entropia. Em todos os casos, o acoplamento magnetoelástico e a dependência de  $B$  em  $T$  são cruciais na forma da curva  $-\Delta S_M(T)$ .

### 6.3 Análise final e planos futuros

O estudo aqui apresentado mostra como as propriedades das manganites são altamente flexíveis em função da dopagem ou troca de elementos que a constituem. Começando com uma composição com propriedades magnetocalóricas consideráveis a  $\sim 80^\circ\text{C}$  acima da tem-

peratura ambiente, a troca de um dos elementos por outros da mesma família fez com que as propriedades magnetocalóricas se mantivessem intactas enquanto que a temperatura de operação diminuía de forma regular até valores abaixo da ambiente (série LaEuSrMnO). Por outro lado, na série LaErSrMnO, para altas concentrações de Érbio ocorreu a formação de uma segunda fase magnética com o elemento introduzido, diminuindo a viabilidade do material num todo ser usado para arrefecimento magnético à temperatura ambiente (série LaErSrMnO). Os resultados obtidos para a série LaEuSrMnO mostram uma família de materiais com propriedades interessantes no campo de refrigeração magnética, onde se abre a possibilidade da sua utilização como elementos activos de refrigeração, numa só composição, ou num sistema de cascata térmica.

A formação de uma segunda fase tipo  $\text{ErMnO}_3$  na série de materiais LaErSrMnO faz com que haja um interesse científico num estudo mais aprofundado neste fenómeno, procurando a composição de limite de solubilidade de solução sólida e estudando as propriedades dessas composições. Para este efeito, serão sintetizadas e estudadas novas amostras com percentagens de substituição de Er de 6, 8 e 10%. Como foi mostrado neste trabalho, a orientação magnética dos iões de Er é cooperativa com os de Manganês, o que teoricamente aumentaria as propriedades magnetocalóricas do material. Procurando composições onde a formação de segunda fase é mínima e a quantidade de Érbio é considerável, poder-se-á ter uma melhor análise sobre esta questão.

Este trabalho abre também caminho a estudos utilizando outras terras raras, nomeadamente o Térbio, Disprósio ou Hólmio, que têm um elevado momento magnético ( $\sim 10 \mu_B$ ) e raios iónicos superiores ( $0.912 \text{ \AA}$  (Dy),  $0.923 \text{ \AA}$  (Tb) e  $0.901 \text{ \AA}$  (Ho) em comparação com  $0.89 \text{ \AA}$  do Érbio).

Neste trabalho o estudo da série de materiais LErCaMnO e LEuCaMnO não foi tão detalhada em composições como no caso da família LaRSrMnO, no entanto há resultados interessantes, com alguma semelhanças entre as séries. Esta série de materiais apresenta sempre  $T_C$  abaixo da temperatura ambiente, o que diminui a sua aplicabilidade em refrigeração magnética, mas a passagem de transição de fase de 1ª ordem ( $\text{La}_{0.638}\text{Er}_{0.035}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ) para segunda ordem ( $\text{La}_{0.56}\text{Er}_{0.14}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ) é interessante e requer um estudo mais aprofundado.

A tecnologia da refrigeração magnética à temperatura ambiente encontra-se ainda em fase embrionária, com centros de investigação e algumas empresas a apresentarem protótipos baseados na utilização do Gadolínio ou ligas de Gadolínio como material magnético activo [65], resumidos na Tabela 6.3.

A vertente tecnológica deste trabalho procura contribuir para o desenvolvimento de materiais nesta área. No entanto, além das propriedades magnetocalóricas dos materiais em estudo, outras propriedades terão um peso considerável quando avaliadas para aplicações tecnológicas. Propriedades como condutividade térmica, estabilidade química, resistência mecânica, preço, disponibilidade de matéria prima, são todos pontos fora do âmbito deste trabalho, mas de elevada importância na procura de materiais para refrigeração magnética.

Name	Location	Announcement Date	Type	Cooling Power (W)	Max. $\Delta T$ (K)	Magnetic Field <sup>a</sup> $\mu_0 H$ (T)	Regenerator Material
Ames Laboratory/ Astronautics	Madison, Wisconsin, USA	Feb. 20, 1997	reciprocating	600	10	5 (S)	Gd spheres
Mater. Science Institute Barcelona	Barcelona, Spain	May 2000	rotary	?	5	0.95 (P)	Gd foil
Chubu Electric/Toshiba	Yokohama, Japan	Summer 2000	reciprocating	100	21	4 (S)	Gd spheres
University of Victoria	Victoria, British Columbia	July 2001	reciprocating	2	14	2 (S)	Gd & Gd <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> layered bed
Astronautics	Madison, Wisconsin, USA	Sept. 18, 2001	rotary	95	20	1.5 (P)	Gd spheres
Sichuan Inst. Tech./ Nanjing University	Nanjing, China	March 4, 2003	reciprocating	?	23	1.4 (P)	Gd spheres; Gd <sub>5</sub> (Si,Ge) <sub>4</sub> pwdr. <sup>b</sup>
Chubu Electric/Toshiba	Yokohama, Japan	Oct. 5, 2002	reciprocating	40	27	0.6 (P)	Gd <sub>1-x</sub> Dy <sub>x</sub> layered bed
Chubu Electric/Toshiba	Yokohama, Japan	Mar. 4, 2003	rotary	60	10	0.76 (P)	Gd <sub>1-x</sub> Dy <sub>x</sub> layered bed
Lab. d'Electron-techn. Grenoble	Grenoble, France	April 2003	reciprocating	8.8	4	0.8 (P)	Gd foil

**Tabela 6.3:** Dados sobre os vários protótipos de refrigeradores magnéticos à temperatura ambiente em desenvolvimento [65]. <sup>a</sup>Fonte de campo magnético: P magnete permanente, S bobina supercondutora; <sup>b</sup>composição real: Gd<sub>5</sub>(Si<sub>1.985</sub>Ge<sub>1.985</sub>Ga<sub>0.03</sub>).

Maximizar a eficiência de um sistema de refrigeração magnético é também de importância crucial, constituindo uma outra área de investigação associada a esta tecnologia [66, 67].

Outros materiais apresentam um efeito magnetocalórico à temperatura ambiente promissor, como as ligas de GdSiGe [47], LaFeSi [46], MnFePAs [27] e outros compostos mais exóticos. Este campo de investigação é altamente dinâmico e espera-se a descoberta de novos materiais com propriedades magnéticas favoráveis para aplicações, aproximando a refrigeração magnética como tecnologia do futuro à realidade do presente.





# Bibliografia

- [1] G. H. Jonker, J. H. V. Santen, Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Physica* 16 (1950) 337–349.
- [2] C. Zener, Interaction between the d-shells in the transition metals, *Phys. Rev.* 81 (4) (1951) 440–444.
- [3] P. W. Anderson, H. Hasegawa, Considerations on double exchange, *Phys. Rev.* 100 (2) (1955) 675–681.
- [4] P. Gennes, Effects of double exchange in magnetic crystals, *Phys. Rev.* 118 (1) (1960) 141–154.
- [5] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzhapfel, L. Schultz, K. Samwer, Giant negative magnetoresistance in perovskitelike  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$  ferromagnetic films, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 2331.
- [6] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, Y. Kanke, Y. Kozono, Magnetoresistance effect of  $\text{La}_{0.72}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_z/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{La}_{0.72}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_z$  trilayered films, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 780–782.
- [7] M. McCormack, S. Jin, T. H. Tiefel, R. M. Fleming, J. M. Philips, R. Ramesh, Very large magnetoresistance in perovskite-like La-Ca-Mn-O thin films, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 3045–3047.
- [8] C. N. R. Rao, B. Raveau (Eds.), *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides*, World Scientific, Singapore, 1998.
- [9] V. S. Amaral, *Materiais 2000*, capítulo 5.5 – Materiais com magnetorresistência colossal, IST Press, Lisboa, 2003.
- [10] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, S. W. Cheong, P. E. Schiffer, A. P. Ramirez, Simultaneous structural, magnetic, and electronic transitions in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  with  $x=0.25$  and  $0.50$ , *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 4488–4491.

- [11] P. Dai, J. Zhang, H. A. Mook, S.-H. Liou, P. A. Dowben, E. W. Plummer, Experimental evidence for the dynamic jahn-teller effect in  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ , *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 3694.
- [12] M. R. Ibarra, P. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. García, Large magnetovolume effect in yttrium doped La-Ca-Mn-O perovskite, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 3541–3544.
- [13] D. N. Argyriou, J. F. Mitchell, C. D. Potter, D. G. Hinks, J. D. Jorgense, S. D. Bader, Lattice effects and magnetic order in the canted ferromagnetic insulator  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_{0.31-\delta}$ , *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 3826.
- [14] A. P. Ramirez, P. Schiffer, S. W. Cheong, C. H. Chen, W. Bao, T. T. M. Palstra, P. L. Gammel, D. J. Bishop, B. Zegarski, Thermodynamic and electron diffraction signatures of charge and spin ordering in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 3188–3191.
- [15] A. P. Ramirez, P. L. Gammel, S. W. Cheong, D. J. Bishop, P. Chandra, Charge modulation in  $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ : A bulk thermodynamic study, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 447–450.
- [16] D. T. Morelli, A. M. Mance, J. V. Mantese, A. L. Micheli, Magnetocaloric properties of doped lanthanum manganite films, *J. App. Phys.* 79 (1996) 373–375.
- [17] Z. B. Guo, Y. W. Du, J. S. Zhu, H. Huang, W. P. Ding, D. Feng, Large magnetic entropy change in perovskite-type manganese oxides, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1142–1145.
- [18] E. Warburg, *Ann. Phys.* 13 (1881) 141–164.
- [19] P. J. von Ranke Perlingeiro, Desmagnetização adiabática, *Ciência Hoje* 26 (155) (1999) 34–40.
- [20] P. Debye, *Ann. Phys.* 81 (1926) 1154–1160.
- [21] W. F. Giaque, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 1864–1870.
- [22] W. F. Giaque, D. P. MacDougall, *Phys. Rev. B.* 43 (1933) 768.
- [23] K. Mendelssohn, *The Quest for Absolute Zero*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1970.
- [24] E. L. Resler Jr., R. E. Rosenwieg, Regenerative thermomagnetic power, *J. of Eng. for Power* 89 (1967) 399–406.
- [25] G. V. Brown, Magnetic heat pumping near room temperature, *J. App. Phys.* 47 (1976) 3673–3680.

- [26] K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky Jr., Magnetocaloric materials, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 30 (2000) 387–429.
- [27] O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications, *Nature* 415 (2002) 150–152.
- [28] M. W. Zemansky, R. H. Dittman, *Heat and Thermodynamics*, McGraw Hill, Nova Iorque, 1981.
- [29] M. S. Reis, A. M. Gomes, J. P. Araújo, P. B. Tavares, J. S. Amaral, I. S. Oliveira, V. S. Amaral, Magnetocaloric effect in manganites: ferromagnetism and charge-ordering effects, *Mat. Sci. Forum* 455–456 (2004) 148–152.
- [30] V. K. Pecharsky Jr., K. A. Gschneidner, Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity, *J. App. Phys.* 86 (1999) 565–575.
- [31] V. K. Pecharsky Jr., K. A. Gschneidner, A. O. Pecharsky, Thermodynamics of the magnetocaloric effect, *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 144406.
- [32] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity, *J. App. Phys.* 86 (1999) 565–575.
- [33] P. Sande, L. E. Hueso, D. R. Miguéns, J. Rivas, F. Rivadulla, M. A. López-Quintella, Large magnetocaloric effect in manganites with charge order, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 13.
- [34] Y. Sun, W. Tong, N. Lin, Y. Zhang, Magnetocaloric effect in polycrystalline  $(\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.2})\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , *J. Mag. Mag. Mat.* 238 (2001) 25–28.
- [35] V. S. Amaral, J. S. Amaral, Magnetoelastic coupling influence on the magnetocaloric effect in ferromagnetic materials, *J. Mag. Mag. Mat.* 272-276 Part 3 (2004) 2104–2105.
- [36] O. Tegus, *Magnetocaloric effects in intermetallic compounds*, apresentação oral, 8th International Conference on Multimedia Modeling (2001).
- [37] N. Boccara, *Symmetries Brisées*, Hermann, Paris, 1976.
- [38] H. E. Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena*, Oxford University Press, England, 1971.
- [39] J. Alonso, L. A. Fernández, F. Guinea, V. Laniena, V-Martin-Mayor, Variational mean-field approach to the double-exchange model, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 054411.
- [40] L.-P. Lévy, *Magnétisme et supraconductivité*, InterÉditions, Paris, 1997.

- [41] C. P. Beand, D. S. Rodbell, Magnetic disorder as a first-order phase transformation, *Phys. Rev.* 126 (1962) 104–115.
- [42] P. Novák, M. Maryško, M. M. Savosta, A. N. Ulyanov, Crossover between the second- and first-order magnetic transition in ferromagnetic manganites, *Phys. Rev. B.* 60 (1999) 6655–6661.
- [43] S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. M. G. Carvalho, F. C. G. Gandra, Pressure-induced colossal magnetocaloric effect in MnAs, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 237202.
- [44] V. S. Amaral, J. P. Araújo, Y. G. Pogorelov, P. B. Tavares, J. B. Sousa, J. M. Vieira, Discontinuous transition effects in manganites: magnetization study in the paramagnetic phase, *J. Mag. Mag. Mat.* 242 (2002) 655–658.
- [45] N. A. de Oliveira, P. J. von Ranke, M. V. T. Costa, A. Troper, Magnetocaloric effect in the intermetallic compounds  $\text{RCO}_2$  (R=Dy, Ho, Er), *Phys. Rev. B.* 66 (2002) 094402.
- [46] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, K. Fukamichi, Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_{13}$  compounds and their hydrides, *Phys. Rev. B.* 67 (2003) 104416.
- [47] V. K. Pecharsky Jr., J. K. A. Gschneidner, Giant magnetocaloric effect in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ , *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4494.
- [48] C. Vázquez-vázquez, M. C. Blanco, M. A. López-quintela, R. D. Sánchez, J. Rivas, S. B. Oseroff, Characterization of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3\pm\delta}$  particles prepared by the sol-gel route, *J. Mat. Chem.* 8 (4) (1998) 991–1000.
- [49] B. Dabrowski, P. W. Klamut, Z. Bukowski, R. Dybziński, J. E. Siewenie, Effective oxygen content and properties of  $\text{La}_{0.74}\text{Ca}_{0.26}\text{MnO}_{3+d}$  as a function of synthesis conditions, *J. Solid State Chem.* 144 (1999) 461–466.
- [50] J. Kaduk, W. Wong-Ng, ICDD Grant-in-Aid, National Inst. of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, EUA, 1997.
- [51] International Centre for Diffraction Data,  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  diffraction data, ICDD Powder Diffraction Database (1997) ref. 00–049–0595.
- [52] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , *Phys. Rev. B.* 51 (1995) 14103–14109.
- [53] M. C. Sanchez, J. Blasco, J. García, J. Stankiewicz, J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, Study of structural, magnetic and electrical properties of  $\text{La}_{(2/3)}\text{Ca}_{(1/3)}\text{Mn}_{(1-x)}\text{In}(x)\text{O}_3$  perovskites, *J. Solid State Chem.* 138 (1998) 226.

- [54] H. L. Yakel Jnr, W. C. Koehler, E. F. Bertaut, E. F. Forrat, On the crystal structure of the manganese(III) trioxides of the heavy lanthanides and yttrium, *Acta Cryst.* 16 (1963) 957.
- [55] J. S. Amaral, M. S. Reis, V. S. Amaral, T. M. Mendonça, J. P. Araújo, M. A. Sá, P. B. Tavares, J. M. Vieira, Magnetocaloric effect in Er and Eu-substituted ferromagnetic La-Sr manganites, *J. Mag. Mag. Mat.* 290–291 (2005) 686–689.
- [56] V. Ravindranath, M. S. R. Rao, R. Suryanarayanan, G. Rangarajan, Evidence of electronic phase separation in Er<sup>+3</sup>-doped La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2865.
- [57] H. Y. Hwang, S. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, B. Batlogg, Lattice effects on the magnetoresistance in doped LaMnO<sub>3</sub>, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 914–917.
- [58] J. Fontcuberta, B. Martínez, A. Seffar, S. Piñol, J. L. García-Muñoz, X. Obradors, Colossal magnetoresistance of ferromagnetic manganites: Structural tuning and mechanisms, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 1122–1125.
- [59] L. M. Rodriguez-Martinez, J. P. Attfield, Cation disorder and the metal-insulator transition temperature in manganese oxide perovskites, *Phys. Rev. B.* 58 (1998) 2426–2429.
- [60] J. Jensen, A. R. Mackintosh, *Rare Earth Magnetism, Structures and Excitations*, Clarendon Press, Oxford, Inglaterra, 1991.
- [61] J. Crangle, *The Magnetic Properties of Solids*, Edward Arnold Limited, Londres, Inglaterra, 1977.
- [62] J. Mira, J. Rivas, L. E. Hueso, F. Rivadulla, M. A. L. Quintela, Drop of magnetocaloric effect related to the change from first- to second-order magnetic phase transition in La<sub>2/3</sub>(Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)O<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>, *J. App. Phys.* 91 (2002) 8903–8905.
- [63] J. M. D. Teresa, M. R. Ibarra, J. García, J. Blasco, C. Ritter, P. A. Algarabel, C. Marquina, A. del Moral, Spin-glass insulator state in (Tb-La)<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> perovskite, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 3392–3395.
- [64] J. M. D. Teresa, C. Ritter, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, J. L. García-Muñoz, J. Blasco, J. García, C. Marquina, Charge localization, magnetic order, structural behavior, and spin dynamics of (La-Tb)<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> manganese perovskites probed by neutron diffraction and muon spin relaxation, *Phys. Rev. B.* 56 (1997) 3317–3324.
- [65] E. Brück, Oral presentation, magneto-caloric devices (operated near room-temperature) no ICCMP, Brasil (Novembro 2004).

- [66] P. Shirron, E. Canavan, M. DiPirro, M. Jackson, T. King, J. Panek, J. Tuttle, A compact, high-performance continuous magnetic refrigerator for space missions, *Cryogenics* 41 (2002) 789–795.
- [67] W.-N. Wuang, C.-C. Teng, A simple magnetic refrigerator evaluation model, *J. Mag. Mat.* 282 (2004) 311–316.