



*UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA*

LILIAN FELIPE DA SILVA TUPAN

*SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS DO
TIPO $La(Fe_xV_{1-x})O_3$*

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior
Coorientador: Prof. Dr. Flávio Francisco Ivashita

Maringá – PR

2014



*UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA*

LILIAN FELIPE DA SILVA TUPAN

Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Estadual de Maringá para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior
Coorientador: Prof. Dr. Flávio Francisco Ivashita

Maringá – PR

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

T928s Tupan, Lilian Felipe da Silva
Síntese e caracterização de perovskitas do tipo
La(FexV1-x)03 / Lilian Felipe da Silva Tupan. --
Maringá, 2014.
98 f. : Il., color., figs., tabs., fotos.
Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior.
Co-orientador: Prof. Dr. Flávio Francisco
Ivashita.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-
Graduação Física, 2014.
1. Perovskitas. 2. Transição estrutural. 3.
Propriedades magnéticas. 4. Difração de raios X. 5.
Espectroscopia Mossbauer. I. Paesano Júnior, Andrea,
orient. II. Ivashita, Flávio Francisco. III.
Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências
Exats. Programa de Pós-Graduação em Física. III.
Título.
CDD 21.ed. 530.412

AHS

“Nada na vida deve ser temido, somente
compreendido. Agora é hora de compreender mais para
temer menos”.
Marie Curie

AGRADECIMENTOS

Agradeço, a todos que de um modo ou de outro passaram pela minha vida e contribuíram para a construção de quem eu sou.

A Deus que me dá esperança e me conforta nos momentos difíceis e sem o qual eu nada seria.

A toda minha família pelo apoio e momentos de descontração em especial aos meus pais, pela educação, carinho e incentivo.

Ao meu esposo, pelo incentivo e motivação constante, por ser um ouvinte assíduo e por resolver todos os meus problemas de informática.

Ao meu orientador, professor Dr. Andrea Paesano Jr., pela orientação, dedicação e confiança.

Ao meu coorientador professor Dr. Flávio Francisco Ivashita, pelos conhecimentos transmitidos, e principalmente pela paciência.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Especiais, DFI-UEM, em especial ao Dr. Valdecir Biondo e Dr. Reginaldo Barco, os quais sempre estiveram dispostos a me ajudar nas mais diversas situações.

Ao professor Dr. Renio Mendes dos Santos, pelo incentivo, essencial para o ingresso no mestrado.

Ao professor Dr. Luis Ghivelder do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pelas medidas de magnetização.

A Fundação Araucária e ao CNPq por meio do PRONEX, pelo financiamento parcial do presente projeto de pesquisa.

A todos os colegas, professores, estudantes e funcionários do DFI.

A Capes pelo apoio financeiro.

Muito Obrigado!

RESUMO

Perovskitas do tipo $\text{La}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3$ foram sintetizadas por reação de estado sólido e por fusão em forno a arco. As amostras preparadas foram caracterizadas estruturalmente, por difração de raios X, e quanto às propriedades magnéticas e hiperfinas, por espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe . Os resultados revelaram que as amostras preparadas cristalizaram majoritariamente com estrutura ortorrômbica, de grupo espacial Pbnm. Os parâmetros de rede dos compostos pseudo-ternários decrescem linearmente com a substituição progressiva de ferro por vanádio, em concordância com a lei de Vegard. Nesta direção, também se verificou a redução do campo magnético hiperfino, que passa de um sexteto bem definido de 51,8 T, obtido com o LaFeO_3 , para uma distribuição de campo e, finalmente, para uma componente paramagnética, obtida para as amostras ricas em vanádio. Para a amostra $\text{La}(\text{Fe}_{0,2}\text{V}_{0,8})\text{O}_3$ foram realizadas, adicionalmente, medidas de espectroscopia Mössbauer em baixa temperatura, verificando-se que conforme a temperatura diminui a amostra recupera a ordem magnética. Estes resultados revelam que a coexistência de ambos os metais de transição resulta em um comportamento magnético complexo, alterando para baixo a temperatura de transição magnética, conforme aumenta a substituição de ferro por vanádio na ortoferrita.

Palavras-chave: Perovskitas, transição estrutural, propriedades magnéticas, difração de raios X, espectroscopia Mössbauer.

ABSTRACT

Perovskites of the $\text{La}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3$ type were synthesized by solid state reaction and by arc-melting. The samples prepared were structurally characterized by X-ray diffraction and regarding the magnetic and hyperfine properties by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. The results revealed that the samples crystallized mostly with orthorhombic structure, in the Pbnm space group. The lattice parameters of the pseudo-ternary compounds decreased linearly with the progressive substitution of iron by vanadium, in agreement with the Vegard's law. It was also observed the reduction of the hyperfine magnetic field which changes from a well defined sextet of 51,8 T, obtained for LaFeO_3 , to a magnetic field distribution and, further, to a paramagnetic component for the richest vanadium samples. Low temperature Mössbauer spectroscopy measurements were additionally performed for the $\text{La}(\text{Fe}_{0,2}\text{V}_{0,8})\text{O}_3$ sample. It was shown that the sample recovers the magnetic order with decreasing temperature. These results reveal that the coexistence of iron-vanadium results in an even more complicated magnetic behavior, decreasing the magnetic transition temperature, as replacement of iron by vanadium in orthoferrite increases.

Key-words: Perovskite, structural transition, magnetic properties X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Perovskitas-estrutura ABO_3	4
2.3 Perovskita ($LaFeO_3$)	8
2.4 Ortovanadatos	16
2.5 Perovskita ($LaVO_3$)	17
2.6 Sistemas do tipo $La(Fe_xM_{1-x})O_3$	31
3 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL.....	38
3.1 Preparação das amostras	38
3.2.1 Difratomia de raios x (DRX)	43
3.2.2 Espectroscopia Mössbauer	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
4.1 Difratomia de raios X	51
4.2 Espectroscopia Mössbauer	62
5 CONCLUSÕES.....	74
APÊNDICE-A	75
Magnetometria	75

APÊNDICE-B	79
Difratometria de Raios X em Baixa Temperatura	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

1 INTRODUÇÃO

Mesmo com os grandes avanços tecnológicos que têm sido observado ao longo dos anos em todos os ramos da ciência, ainda existem muitas lacunas que devem ser preenchidas. Isto inclui o desenvolvimento de materiais cada vez mais sofisticados e especializados que propiciem de um modo geral, menores custos de produção, ampliação de suas funcionalidades e redução dos impactos ambientais [1].

Visando a produção de novos materiais, nas últimas décadas um estudo intenso tem-se gerado em torno das perovskitas, já que estas apresentam propriedades estruturais e magnéticas de grande interesse, bem como várias aplicações tecnológicas.

Perovskitas tem fórmula geral do tipo ABO_3 , e constituem uma das maiores e mais extensivas famílias de compostos inorgânicos estudadas. Isto se dá graças ao grande número de propriedades funcionais que podem ser alcançadas, devido à modificação de sua estrutura através da inserção parcial de diferentes cátions, que podem ser incorporados em qualquer uma das três posições cristalográficas [2].

As perovskitas apresentam diversas propriedades físicas e, conseqüentemente, várias aplicações tecnológicas como em células combustíveis, células solares e válvula de spin entre outras [3-5]. Algumas dessas propriedades são espetaculares como, por exemplo, a magnetorresistência colossal [6] e o diamagnetismo anômalo [7].

Após a síntese e caracterização das ortoferritas por volta de 1940, em 1950 os ortovanadatos começam a ganhar atenção. Entretanto o estudo de sistemas mistos do tipo $TR(Fe_xV_{1-x})O_3$ foi raramente abordado. Acredita-se que isto se dê pela dificuldade em sintetizar tais compostos.

Motivados pelas propriedades físicas que tais compostos podem vir apresentar, resumindo peculiaridades dos ortovanadatos e das ortoferritas, o presente trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar compostos monofásicos do tipo $La(Fe_xV_{1-x})O_3$. O método utilizado para a síntese de tais compostos foi a fusão a arco, já utilizada com êxito para compostos cerâmicos em trabalhos anteriores do grupo de Materiais Especiais DFI/UEM. Para tal os compostos preparados foram caracterizados estruturalmente, por difração de raios X, magneticamente e quanto as propriedades hiperfinas, utilizando a espectroscopia Mössbauer.

A escolha do terra rara (La) se deu pelo fato deste possuir momento magnético nulo, afim de se possível conhecer melhor as propriedades magnéticas das combinações entre ferro e vanádio.

Para que o leitor tenha maior compreensão sobre as propriedades das perovskitas, em especial sobre as características estruturais, magnéticas e hiperfinas, no capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre as ortoferritas, ortovanadatos e sistemas mistos.

As técnicas experimentais de síntese e análise, aplicadas na caracterização das amostras produzidas, são descritas no capítulo 3.

No capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais e suas respectivas análises.

As conclusões do presente trabalho são apresentadas no capítulo 5.

Por fim, são apresentados os apêndices A e B com as medidas de magnetização das amostras LaVO_3 e $\text{La}(\text{Fe}_{0,4}\text{V}_{0,6})\text{O}_3$ e difração de raios X em baixa temperatura da amostra LaVO_3 respectivamente.

Após a descoberta do mineral titanato de cálcio (CaTiO_3), nos Montes Urais (Rússia), na década 1830, o mineralogista alemão Gustav Rose propôs um modelo estrutural para a perovskita, isto é, uma estrutura cúbica, a qual foi nomeada em homenagem ao mineralogista Lev Alesevisc Perovski [9].

Nessa estrutura de grupo espacial $Pm-3m$ (cúbica) os cátions A possuem coordenação 12 e os cátions B coordenação 6. A figura 2.2 representa a estrutura cúbica de uma perovskita ideal. Porém, poucos compostos possuem esta estrutura, uma vez que a diferença de tamanho entre os cátions A e B pode distorcer a rede, formando estruturas ortorrômbica (mais comum), hexagonal, romboédrica, monoclínica, triclínica e tetragonal. Tais estruturas podem apresentar características elétricas e magnéticas diferentes das perovskitas cúbicas [8].

Assim, as perovskitas compreendem uma numerosa família, em termos estruturais, dentre todos os óxidos existentes e várias estruturas relacionadas com as perovskitas são reconhecidas atualmente.

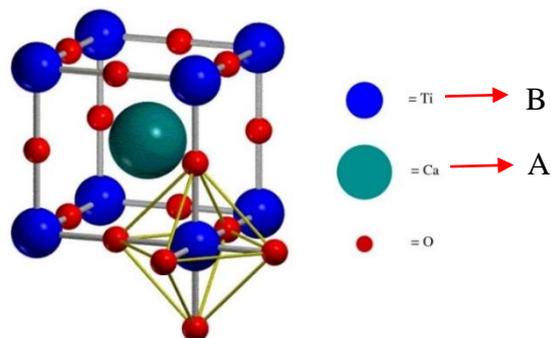


Figura 2. 2- Célula unitária da perovskita cúbica [10]

Na verdade, um dos requisitos para a formação de uma estrutura cúbica para a perovskita é a capacidade dos cátions B se acomodarem em uma coordenação octaédrica, e dos cátions A em um dodecaedro. Assim, existem limites para os raios iônicos de ambos íons[11] e é importante saber como a diferença entre eles altera a perovskita cúbica, distorcendo-as para outras estruturas.

A relação entre os raios iônicos na perovskita cúbica é dada por:

$$RA + RO = \sqrt{2} (RB + RO)$$

Para perovskitas distorcidas devemos considerar o chamado fator de tolerância (t), que determina o grau de distorção das perovskitas.

$$t = \frac{(RA + RO)}{\sqrt{2}(RB + RO)}$$

Sendo:

RA - o raio iônico do cátion A;

RB - o raio iônico do cátion B;

RO - o raio iônico do oxigênio.

Para $t = 1$, temos a estrutura cúbica ideal. Para valores de t entre **0,75** e **1**, a estrutura perovskita também se forma, porém o octaedro passa a ser distorcido, formando estruturas diferentes da cúbica [12].

A figura. 2.3 mostra a relação entre os raios iônicos dos cátions A e B e as respectivas estruturas formadas. Pode-se observar que as várias combinações de elementos diferentes que podem ocupar os cátions A e B, permitem a formação de perovskitas com diversas estruturas diferentes. É perceptível que a estrutura ortorrômbica é a predominante dentre as estruturas formadas diferentes da cúbica [8].

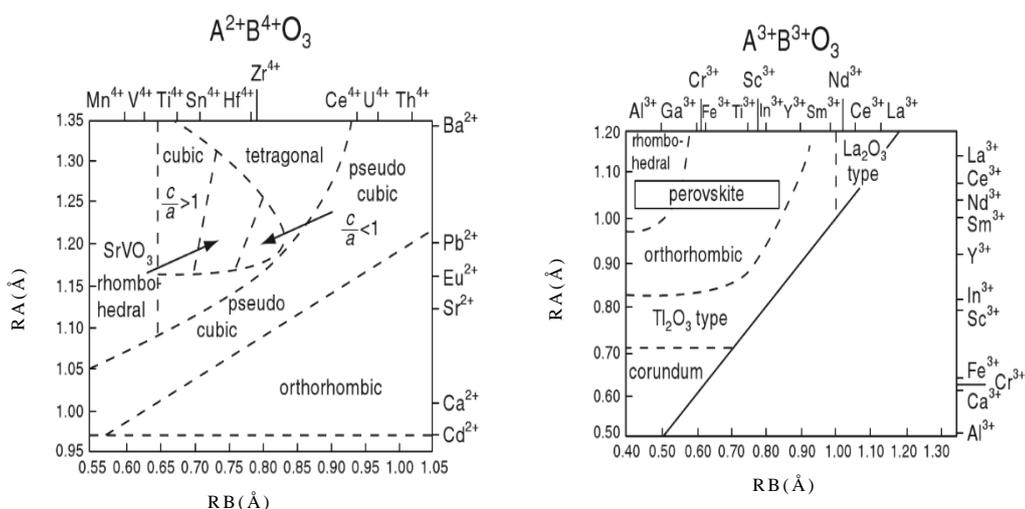


Figura 2. 3- Efeito da diferença entre os raios iônicos dos cátions A e B e as distorções na estrutura da perovskita [8]

Dentre as várias perovskitas que podem ser sintetizadas, destacam-se três subfamílias, onde os elementos ocupando sítio do cátion B são o manganês, o ferro e o vanádio. Juntos, compõem os três grupos de perovskitas mais estudados, devido às suas peculiares propriedades estruturais e magnéticas. Estes três elementos constituem as subfamílias

das manganitas (TRMnO_3), das ortoferritas (TRFeO_3) e dos ortovanadatos (TRVO_3). As Ortoferritas e os ortovanadatos terão destaque no presente trabalho, já que este tem como objetivo estudar sistemas mistos com ferro e vanádio no sítio do cátion B.

2.2 Ortoferritas

Quando a posição (ou sítio) de B nas perovskitas é ocupada pelo ferro, esta comumente é denominada como ortoferrita. Assim, podemos entender como ortoferritas os materiais da família TRFeO_3 , onde TR é um terra rara ou Y. As ortoferritas geralmente têm estrutura do tipo ortorrômbica, com grupo espacial *Pbnm*, e foram sintetizadas pela primeira vez por volta de 1940. Desde então, têm sido caracterizadas por várias técnicas diferentes [13].

2.3 Perovskita (LaFeO_3)

A perovskita do tipo LaFeO_3 é um dos óxidos do tipo ortoferrita mais extensivamente estudados. Nesta fórmula estequiométrica os íons de ferro estão no estado de oxidação trivalente. Vários métodos diferentes podem ser empregados para a síntese desta fase, que desperta grande interesse, já que possui várias aplicações devido as suas propriedades físicas[14].

Na ortoferrita de lantânio, cada íon de Fe^{+3} é rodeado por seis íons O^{-2} , com distâncias de, aproximadamente, 2,001 Å (2 átomos), 2,002 Å (2 átomos) e 2,008 Å (2 átomos), como vizinhos próximos, conforme (Idress-2011) [11]. O octaedro formado pelos átomos de oxigênio está ligeiramente inclinado em torno dos eixos da estrutura, o que provoca a distorção na célula unitária originalmente cúbica, tornando-a ortorrômbica. Essa inclinação dos octaedros pode ser observada na figura 2.4.

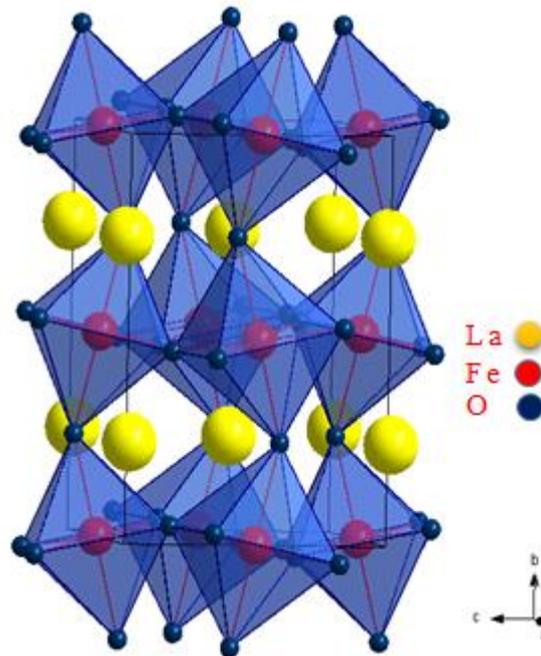


Figura 2. 4- Estrutura cristalina LaFeO_3

Devido as potencialidades do LaFeO_3 , os pesquisadores buscam métodos diferentes de preparação para o referido composto, como o método sol-gel [15], método químico [16], reação de estado sólido [11]

entre outros, que sejam mais eficientes, e produzam a fase com maior pureza.

Vázquez *et al.* (1997) [15] utilizando o método Sol-Gel obtiveram a referida fase e, ainda, observaram a evolução estrutural da fase para tratamentos térmicos com temperaturas diferentes. A figura 2.5 apresenta o difratograma da amostra LaFeO_3 e a evolução estrutural em função da temperatura de calcinação.

A 315°C a formação da fase já pode ser observada, porém, com o aumento da temperatura, as intensidades dos picos aumentam gradativamente e a fase se define melhor em 800°C . No entanto as impurezas também ficam mais evidentes.

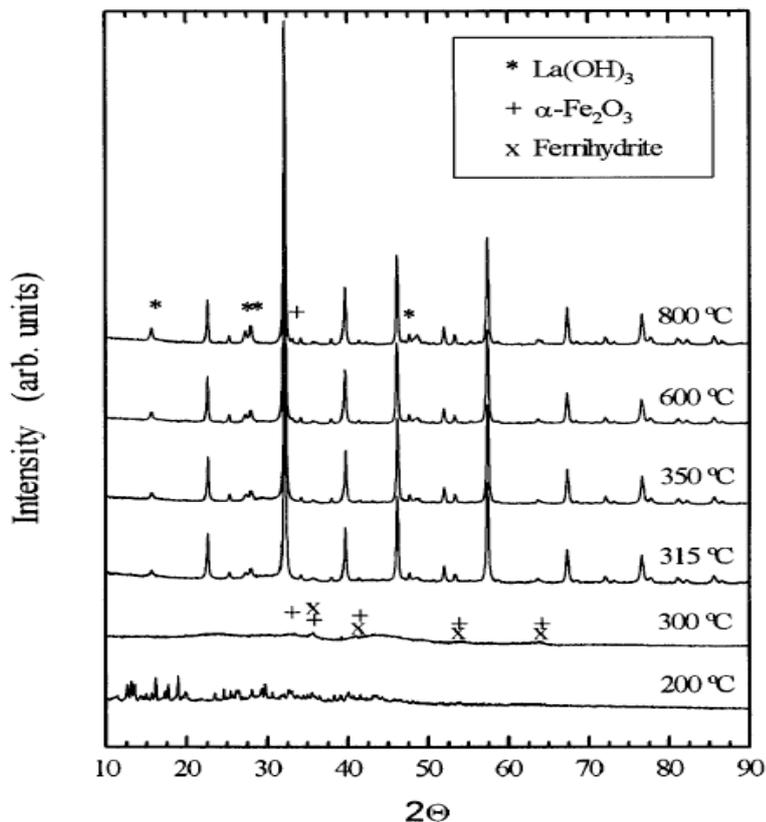


Figura 2. 5- Difratograma da amostra LaFeO_3 , evolução em função da temperatura de calcinação [15].

R. Dogra *et al.* (2001) [16] dissolveram La_2O_3 e Fe metálico em um concentrado de HNO_3 . Em seguida, realizaram tratamentos com temperaturas entre 1300 K e 1700 K em atmosfera livre. O difratograma (fig. 2.6) representa a estrutura, como reportado por R. Dogra *et al.*, com seu respectivo grupo espacial e os parâmetros de rede. Os autores também observam que acima da temperatura de Néel ($T_N = 740$ K), existe uma transição de fase estrutural, da ortorrômbica para romboédrica, que ocorre entre 1223 K e 1253 K.

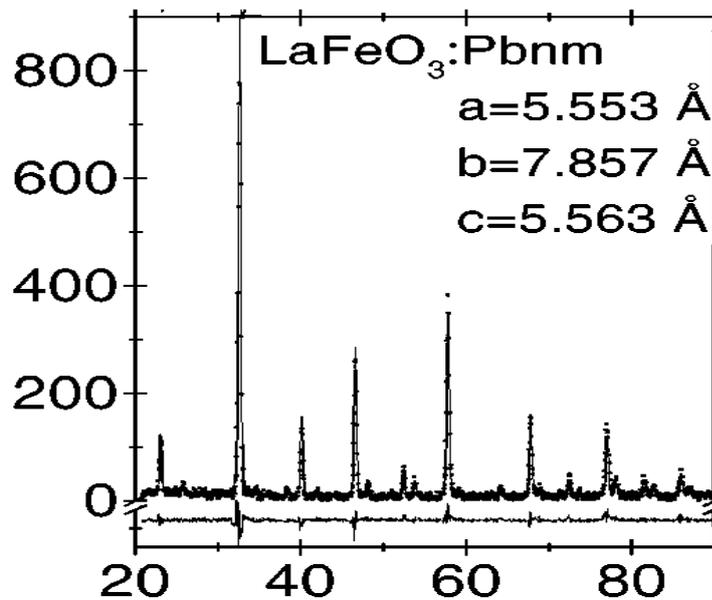


Figura 2. 6- Difratograma da amostra LaFeO_3 [16].

Quanto a natureza magnética, L. White (1969) [13], reporta que as ortoferritas de lantânio são antiferromagnéticas, mas possuem um ferromagnetismo fraco, já que seus momentos magnéticos apresentam uma pequena inclinação perpendicular à direção antiferromagnética. A figura 2.7 apresenta três configurações para os momentos inclinados das

ortoferritas, onde Γ_1 não apresenta momento resultante, Γ_2 tem momento resultante na direção x e Γ_4 na direção z. White também desenha um mapa do estado magnético para diversas ortoferritas. Neste mapa o autor verifica que em 740 K existe ordenamento magnético (o que concorda com os demais autores) antiferromagnético, porém com uma pequena inclinação Γ_4 na direção z, o que gera em ferromagnetismo fraco.

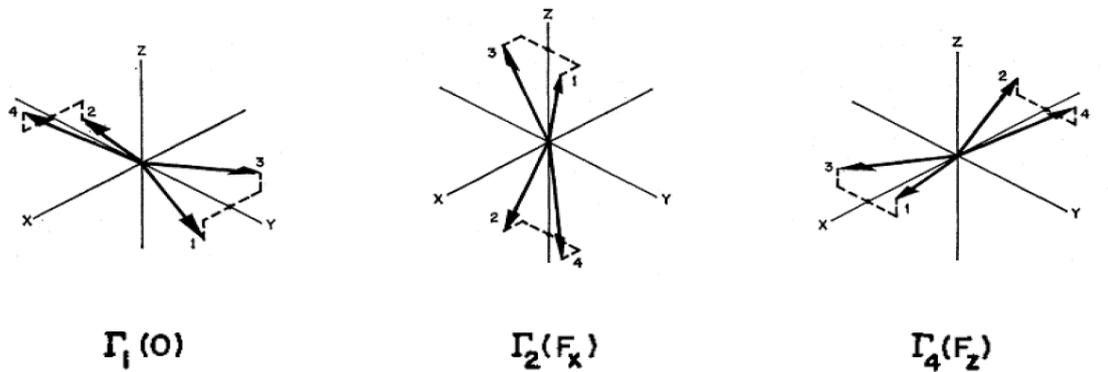


Figura 2.7 - Configurações dos momentos magnéticos das ortoferritas de TR [13].

Pelo método sol-gel, realizando tratamentos em temperaturas de 700 °C, Rajendran e Bhattacharya (2006) [17], obtém a fase LaFeO_3 e caracterizam a mesma quanto às propriedades magnéticas. As medidas de magnetização em função do campo aplicado (máximo de 60 kOe) em temperatura ambiente e medidas de magnetização em função da temperatura (com campo aplicado de 11,6 kOe) são mostradas nas figuras 2.8 e 2.9 respectivamente.

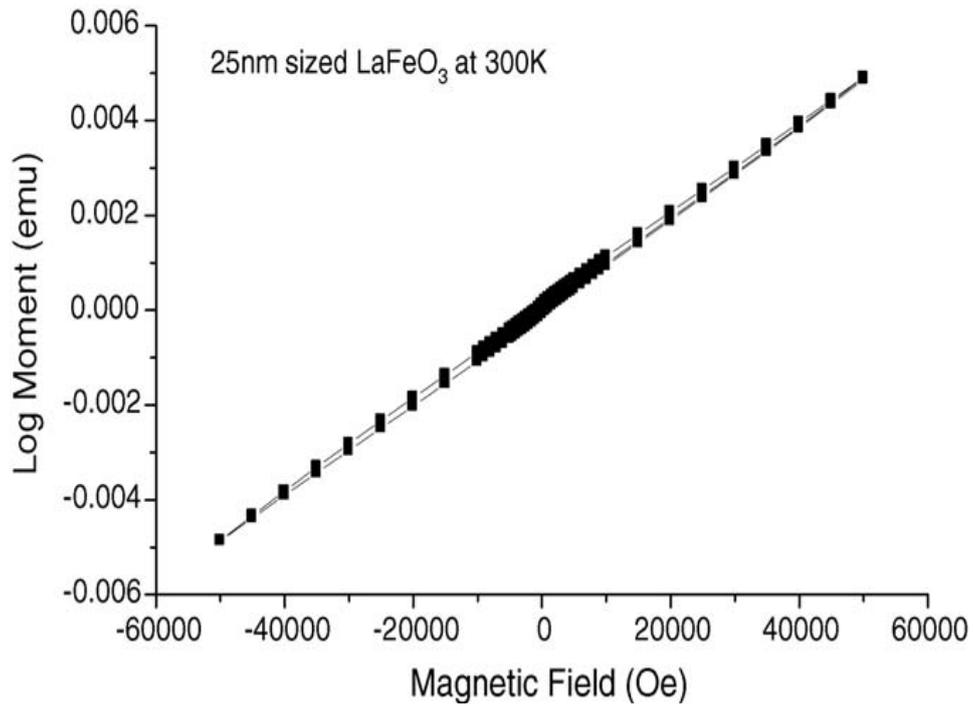


Figura 2. 8- Magnetização por campo aplicado à temperatura ambiente [17].

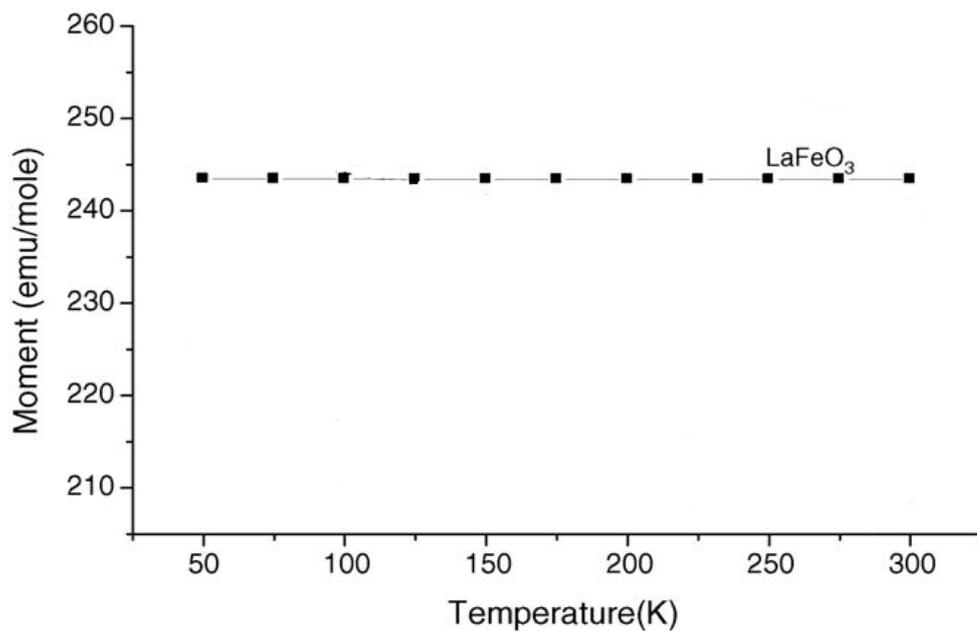


Figura 2. 9- Magnetização em função da temperatura com campo aplicado de 11.6 KOe - editado de [17].

De acordo com a figura 2.8, o autor verifica que a ortoferrita de lantânio exibe um comportamento ferromagnético fraco e para um campo de 60 kOe não houve saturação magnética do material. Na temperatura ambiente, a figura 2.9 confirma o comportamento ferromagnético fraco, e mostra que esta estrutura magnética persiste em baixas temperaturas até aproximadamente 40 K.

S. Acharya *et al* (2011) [18], utilizando a técnica de reação de estado sólido, trabalharam com o sistema $\text{La}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0;- 0,1;- 0,3$). Para $x=0$, a amostra LaFeO_3 foi confirmada como fase única através do refinamento pelo método Rietveld, e as propriedades hiperfinas foram explorados pela técnica de espectroscopia Mössbauer. Em temperatura ambiente a amostra apresenta um único sexteto. Através dos parâmetros hiperfinos os autores concluem que o ferro tem valência +3 e ocupa um único sítio. A figura 2.10 apresenta o espectro Mössbauer obtido em temperatura ambiente para a amostra LaFeO_3 .

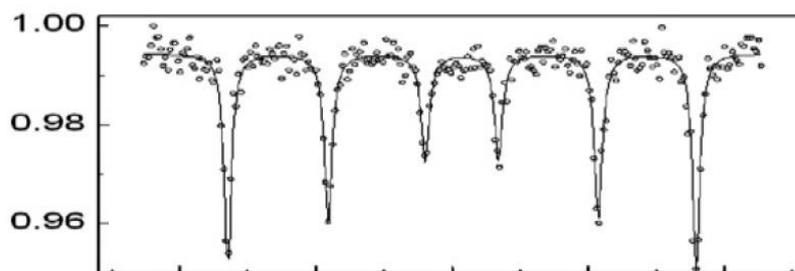


Figura 2. 10- Espectro Mössbauer em temperatura ambiente da amostra LaFeO_3 - editado de [18].

M. Sivakumar *et al.* (2004) [19], reportam os parâmetros hiperfinos da amostra LaFeO_3 , conforme tabela 2.1; tais valores concordam com outros referenciados na literatura [20-22].

Tabela 2.1- Parâmetros hiperfinos da amostra LaFeO₃ em temperatura ambiente[19].

Amostra	IS (mm s ⁻¹)	QS/2 (mm s ⁻¹)	B _{HF} (KOe)
LaFeO ₃	0,30	-0,06	521

Ruishenget *et al.* (2012) [23], também prepararam e caracterizaram a amostra LaFeO₃, estes realizaram medidas de Mössbauer e Magnetização.

A medida de magnetização por campo aplicado pode ser visualizada na figura 2.11, os autores verificaram que para campo de 1.5 T a ortoferrita atinge magnetização de saturação com facilidade. Foi constatado que, para campos maiores, não se observa uma mudança de comportamento magnético, o que é característico de materiais ferromagnéticos.

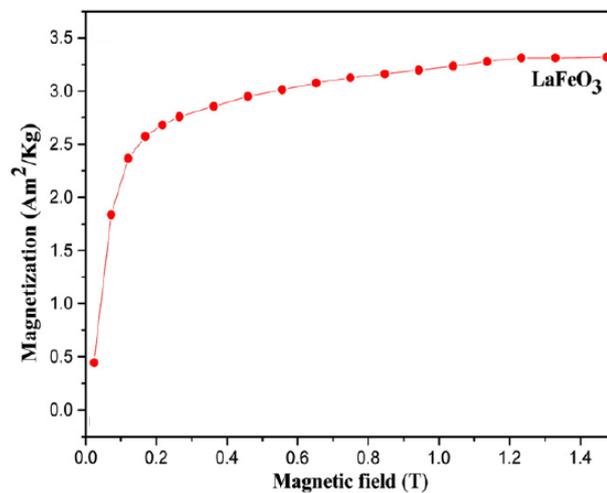


Figura 2.11 – Magnetização por campo aplicado- editado de [23]

Na medida de Mössbauer, observa-se um sexteto bem definido, em temperatura ambiente, com deslocamento isomérico de 0,37 mm/s,

característico de Fe^{+3} , desdobramento quadrupolar de $-0,07$ mm/s e campo hiperfino de $52,4$ T. Estes valores estão em concordância com a literatura e confirmam um comportamento magnético em temperatura ambiente, conforme visualizado na figura 2.12.

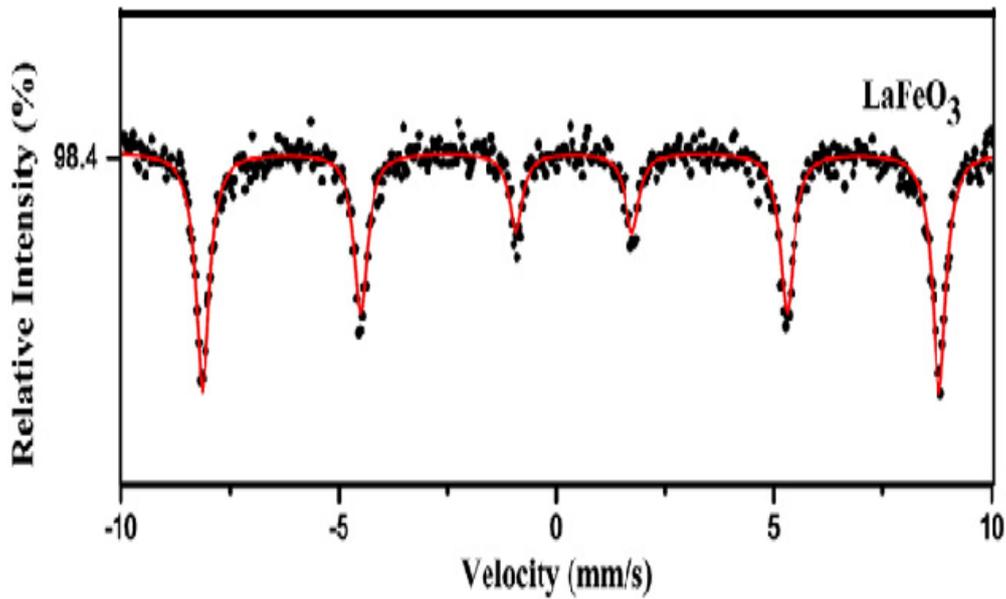


Figura 2.12- Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra LaFeO_3 - editado de [23].

2.4 Ortovanadatos

Os ortovanadatos foram reportados, pela primeira vez, em 1955 por Yakel [24], que os caracterizou como estruturas ortorrômbicas e isoestrutural ao GdFeO_3 . Os ortovanadatos constituem uma outra importante classe de perovskitas e possuem características similares às ortoferritas. Nessa subfamília, o cátion B é ocupado pelo vanádio de modo

que sua fórmula química geral é do tipo $TRVO_3$, com TR = terra rara ou o ítrio.

2.5 Perovskita ($LaVO_3$)

Segundo Bordet *et al* (1993) [24], embora os ortovanadatos, de modo geral, eram classificados como ortorrômbicos e isoestrutural ao composto $GdFeO_3$, com grupo espacial $Pnma$ (por Yakel - 1955, Beartaut e Forrat - 1956 e Geller - 1957), o composto $LaVO_3$, em especial, havia sido caracterizado como cúbico em temperatura ambiente, tendo alguns autores até sugerindo que a estrutura $LaVO_3$ fosse ortorrômbica [24]. Porém, as técnicas de difração de raios X da época não eram capazes de identificar pequenas distorções, logo, acabava-se por caracterizar a estrutura como cúbica. Além da identificação da estrutura como cúbica, Bordet também diz que Fulthemore e outros autores reportaram que próximo a temperatura de Néel (137 K) o $LaVO_3$ sofre uma transição estrutural, passando da estrutura cúbica para a tetragonal.

Para Bordet, vários autores estudaram as propriedades elétricas e magnéticas do composto $LaVO_3$, de maneira incorreta por mais de 20 anos. Entretanto, estes se baseavam em uma estrutura cristalográfica incorreta, tanto acima como abaixo da temperatura de transição magnética e estrutural, que os mesmos julgavam ocorrer entre 150 K e 100 K. A partir de 1980 as técnicas de caracterização foram aprimoradas e outros autores

tentaram descrever as transições estruturais e magnéticas do referido composto [24].

Shirakawa e Ishikawa (1991) [25] relataram que o LaVO_3 exibe uma transição estrutural em aproximadamente 120 K, isto é, passando de uma estrutura cúbica em temperatura ambiente, para uma estrutura ortorrômbica abaixo de 120 K, conforme figura 2.13. Para tal conclusão, os autores consideram que o vanádio ocupa apenas um sítio. Os autores afirmaram, que a transição estrutural é seguida de uma transição magnética em aproximadamente 135 K, nessa temperatura o composto apresenta um comportamento diamagnético, que devido a sua intensidade os autores adotam o termo “diamagnetismo anômalo”.

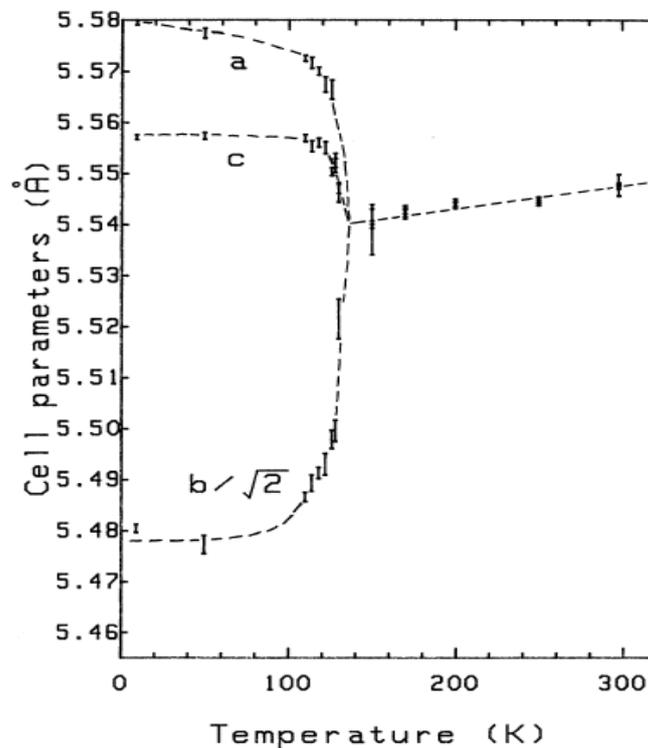


Figura 2.13- Parâmetros de rede em função da temperatura para a amostra LaVO_3 [25].

Em 1992, A. V. Mahajan *et al.* [26], realizaram várias medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura. Em uma amostra preparada no forno a arco. Os autores observaram que a curva de susceptibilidade magnética tem um pico entre, aproximadamente, 140 K e 150 K, o qual indica um ordenamento antiferromagnético (que pode ser visto na figura 2.14). Quanto à diferença das curvas FC e ZFC, os autores sugerem que a concentração de oxigênio em cada amostra, possa ser a responsável por tal mudança. Em relação à estrutura, os autores concluem através da caracterização por difração de raios X, que em temperatura ambiente a estrutura é tetragonal com os seguintes parâmetros de rede:

$$a = b = 5.556 (2) \text{ \AA} \text{ e } c = 7.853 (8) \text{ \AA}. [26]$$

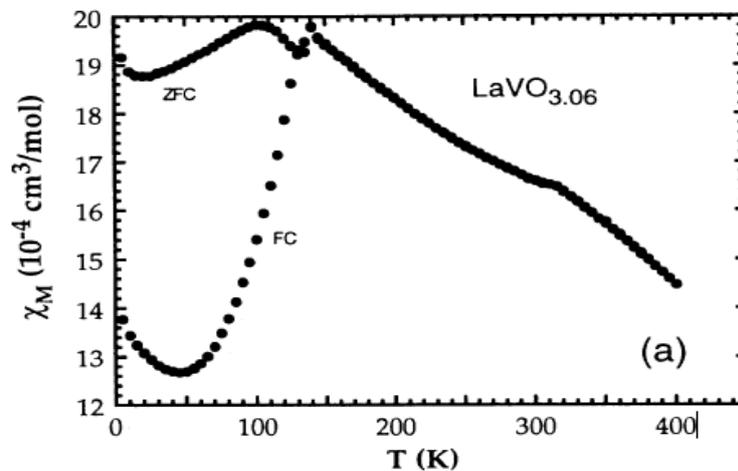


Figura 2.14- Susceptibilidade magnética em função da temperatura, para um campo aplicado de 1T [26].

Os autores observaram que a amostra apresenta diamagnetismo, como pode ser verificado na figura 2.15. A possível origem, desse diamagnetismo, seria a presença de íons de vanádio magneticamente

diferentes como íons V^{+4} , e/ou uma pequena inclinação dos momentos magnéticos, provocada pela presença de sítios cristalográficos levemente diferentes para o vanádio.

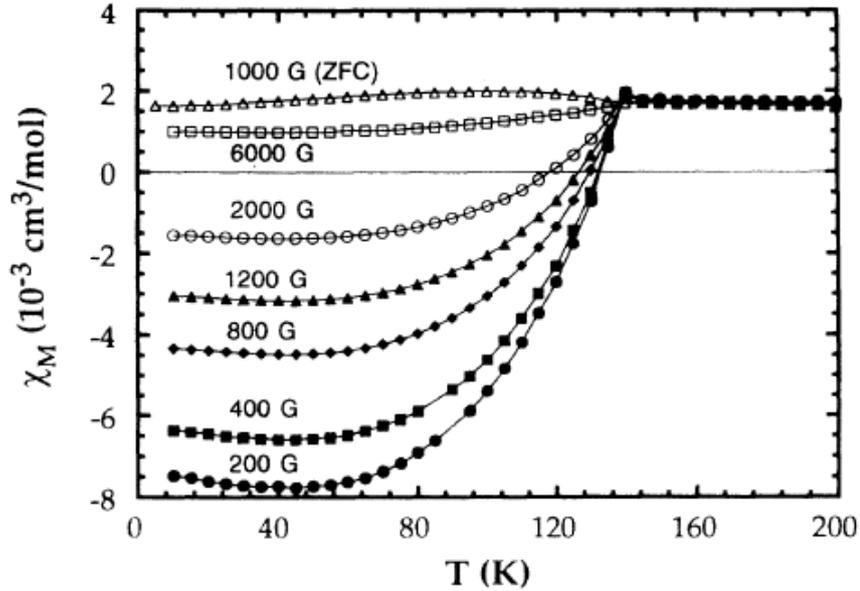


Figura 2. 15 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura[26].

Também foram medidas, curvas de magnetização, em função do campo aplicado (fig. 2.16). Os autores observam que o comportamento ferromagnético se intensifica havendo um aumento da histerese conforme diminui a temperatura.

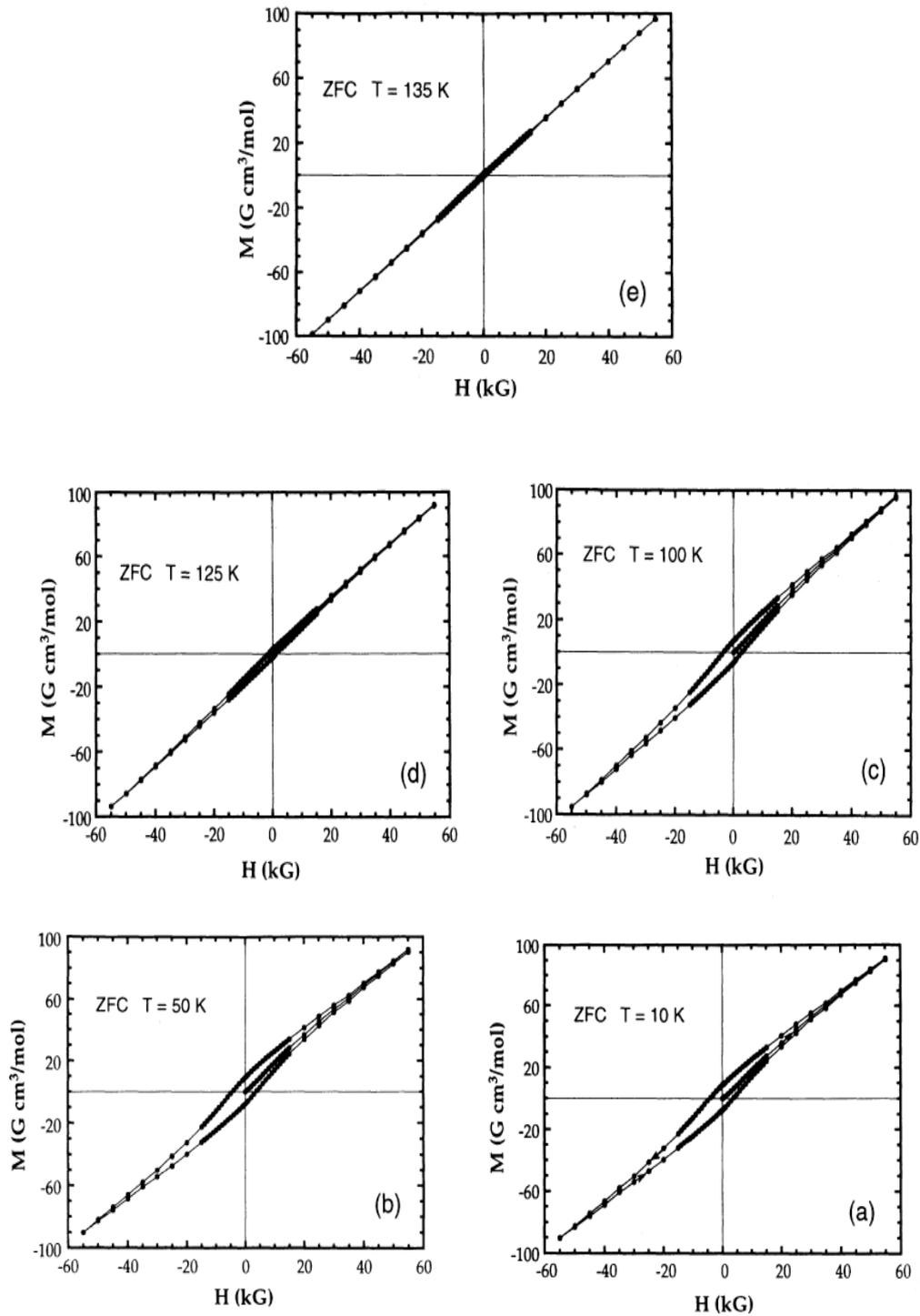


Figura 2.16-Curvas de histerese da amostra LaVO_3 [26]

Afim de verificar as informações acerca da estrutura LaVO_3 , Bordet *et al.* (1993), prepararam a referida amostra, por reação de estado sólido dos precursores La_2O_3 e V_2O_5 . Realizando dois tratamentos térmicos de

950 °C por 2 h e, em seguida, a 1100 °C por 30 h ambos em atmosfera livre, para obter inicialmente a fase LaVO₄, em seguida a fase LaVO₃ foi obtida, por redução, em atmosfera com 8,5% de H₂ e 91,5% de He a 950 °C por 12 h. A amostra foi caracterizada por difração de raios X (em um difratômetro de luz síncroton) e por difração de nêutrons. Os resultados são resumidos nas tabelas 2.2 e 2.3.

Tabela 2.2 - Parâmetros obtidos pela difração de raios X no síncroton[24].

	300 K	150 K	100 K
a (Å)	5.55548(4)	5.55810(4)	5.59360(4)
b (Å)	7.84868(6)	7.83421(6)	7.75951(5)
c (Å)	5.55349(5)	5.54862(5)	5.56490(3)
γ (°)	90.00	90.00	90.1251(4)
V (Å ³)	242.14	241.61	240.30

Tabela 2.3 - Parâmetros obtidos por difração de nêutrons [24].

STRUCTURAL PARAMETERS FOR LaVO ₃				
	Room temp.	150 K	100 K	10 K
La				
<i>x</i>	0.0295(4)	0.0318(3)	0.0334(3)	0.0341(5)
<i>y</i>	0.25	0.25	0.25	0.25
<i>z</i>	0.9951(8)	0.9954(7)	0.9924(4)	0.9917(5)
<i>B</i>	0.56(3)	0.41(3)	0.28(4)	0.10(5)
<i>N</i>	1.00	1.00	1.00	1.00
V1				
<i>x</i>	0.50	0.50	0.50	0.50
<i>y</i>	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>z</i>	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>B</i>	0.45	0.40	0.30	0.15
<i>N</i>	1.00	1.00	0.50	0.50
V2				
<i>x</i>			0.00	0.00
<i>y</i>			0.50	0.50
<i>z</i>			0.50	0.50
<i>B</i>			0.30	0.15
<i>N</i>			0.50	0.50
O1				
<i>x</i>	0.4880(6)	0.4876(5)	0.4885(5)	0.4900(7)
<i>y</i>	0.25	0.25	0.25	0.25
<i>z</i>	0.0707(10)	0.0724(9)	0.0716(4)	0.0710(6)
<i>B</i>	0.64(8)	0.51(7)	0.29(5)	0.29(6)
<i>N</i>	1.00	1.00	1.00	1.00
O2				
<i>x</i>	0.2831(6)	0.2848(6)	0.2789(9)	0.2776(12)
<i>y</i>	0.0387(4)	0.0392(3)	0.0377(9)	0.0381(13)
<i>z</i>	0.7168(6)	0.7168(6)	0.7134(17)	0.7144(25)
<i>B</i>	0.62(5)	0.49(5)	0.35(4)	0.21(6)
<i>N</i>	2.00	2.00	1.00	1.00
O3				
<i>x</i>			-0.2881(10)	-0.2896(13)
<i>y</i>			0.5391(10)	0.5389(13)
<i>z</i>			-0.7208(17)	-0.7167(24)
<i>B</i>			0.35	0.21
<i>N</i>			1.00	1.00
<i>a</i>	5.5529(2)	5.5562(2)	5.5897(2)	5.5917(3)
<i>b</i>	7.8447(3)	7.8316(3)	7.7559(3)	7.7516(4)
<i>c</i>	5.5529(3)	5.5468(2)	5.5619(2)	5.5623(3)
γ	90.00	90.00	90.125(5)	90.129(6)
R_B	4.03	3.93	4.57	5.45
R_p	6.02	7.36	7.24	10.62
$R_{w,p}$	7.73	9.88	9.57	14.02
R_E	6.83	8.55	8.49	13.41
χ^2	1.28	1.34	1.27	1.09

Bordet observou que a partir de 100 K, a amostra começa a apresentar mudanças nos parâmetros de rede, indicando uma transição

estrutural. Assim, ele caracteriza a amostra abaixo de 100 K como monoclinica e acima de 150 K como ortorrômbica e, conclui que entre

150 K e 100 K a amostra passa por uma região de transições magnética e estrutural, portanto, o autor verifica que abaixo de 100 K o vanádio apresenta dois sítios cristalográficos inequivalentes, que se alternam ao longo do eixo *b* [24].

Bordet realizou um amplo estudo sobre o tipo de transição estrutural que ocorre no LaVO_3 , entretanto, Y.Rem *et al.* (2003) [27] apresentam um estudo detalhado em baixa temperatura a fim de melhor descrever as causas dessas transições, bem como dos fenômenos magnéticos que ocorrem entre 100 K e 150 K.

Utilizando difração de raios X de alta energia de luz síncroton, e com alta resolução, os autores verificaram que abaixo de T_N (143 K) os parâmetros de rede do LaVO_3 sofrem uma distorção gradual, e em 141 K há uma transição efetiva. Nesta transição o material passa de uma estrutura ortorrômbica para uma monoclinica (fig. 2.17), esta interpretação concorda com os resultados obtidos por Bordet.

Os autores, também sugerem que a transição de fase observada deve ser associada a uma mudança na configuração do ordenamento orbital, que sofreria uma rotação, passando de uma configuração do tipo - G magnética e tipo - C orbital em alta temperatura (estrutura ortorrômbica), para uma configuração do tipo-C magnética e tipo-G orbital (estrutura monoclinica). Essa mudança, comparada ao que ocorre com o YVO_3 , poderia também ser responsável por induzir uma reversão da magnetização.

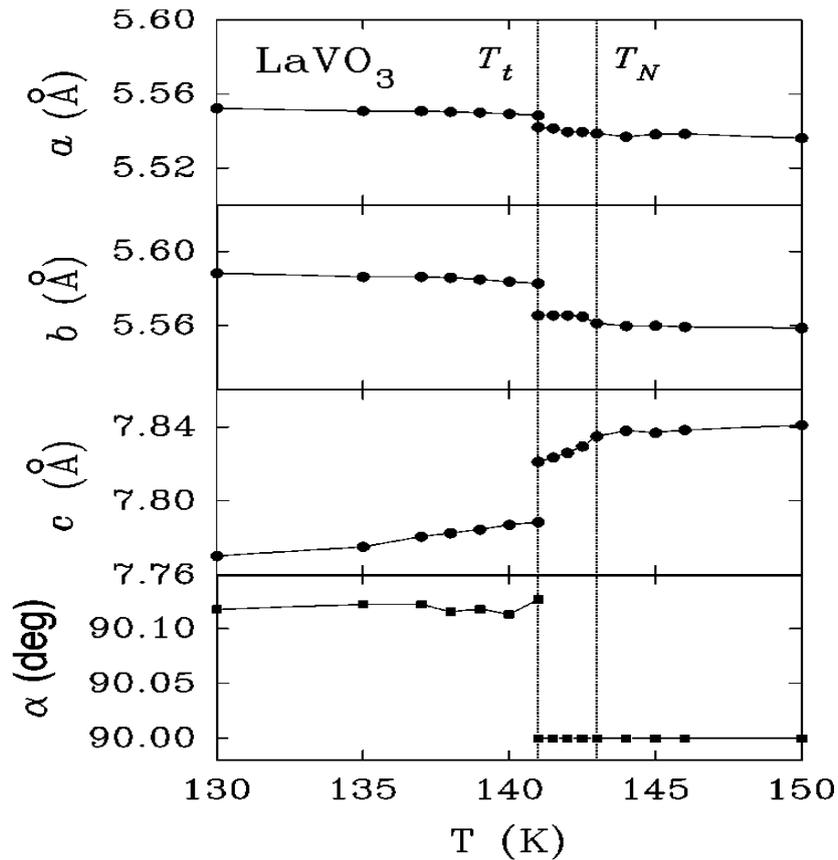


Figura 2.17-Parâmetros de rede para o LaVO_3 [27].

Khan et al. (2003) [28], tentando esclarecer a dúvida quanto à estrutura do composto LaVO_3 em temperatura ambiente, realizaram cálculos teóricos utilizando o programa SPuDS. Segundo estes autores, o programa tem a capacidade de prever a estrutura de cristal, incluindo as possíveis distorções relacionadas à inclinação do octaedro entorno do vanádio. O programa relacionou os possíveis grupos espaciais para a amostra LaVO_3 , conforme figura. 2.18. Com base nos resultados obtidos com o programa SPuDS, o refinamento foi realizado (fig. 2.19) utilizando o grupo espacial $R\bar{3}C$. Entretanto, os resultados não foram satisfatórios, já que alguns picos experimentais se quer foram gerados teoricamente. Uma segunda tentativa foi

feita, utilizando o grupo espacial $Pnma$. Desta vez, os resultados foram considerados satisfatórios, confirmando a estrutura como ortorrômbica.

Coordination geometry (tilt system symbol)	Tilt system number	Global instability index (GII)	Space group
$a^+a^+a^+$	#3	0.15569	$Im\bar{3}$ (204)
$a^+a^+c^-$	#5	0.07001	$P42/nmc$ (137)
$a^-b^+a^-$	#10	0.00275	$Pnma$ (62)
$a^-a^-a^-$	#14	0.00007	$R\bar{3}C$ (167)
$a^0b^+b^+$	#16	0.17004	$I4/mmm$ (139)
$a^0b^-c^+$	#17	0.08475	$CmCm$ (63)
$a^0b^-b^-$	#20	0.01864	$Imma$ (74)
$a^0a^0c^+$	#21	0.0699	$P4/mbm$ (127)
$a^0a^0c^-$	#22	0.0699	$I4/mcm$ (140)
$a^0a^0a^0$	#23	0.49587	$Pm\bar{3}m$ (221)

Figura 2.18- Parâmetros calculados pelo programa SPuDS para predição da estrutura cristalina $LaVO_3$ [28].

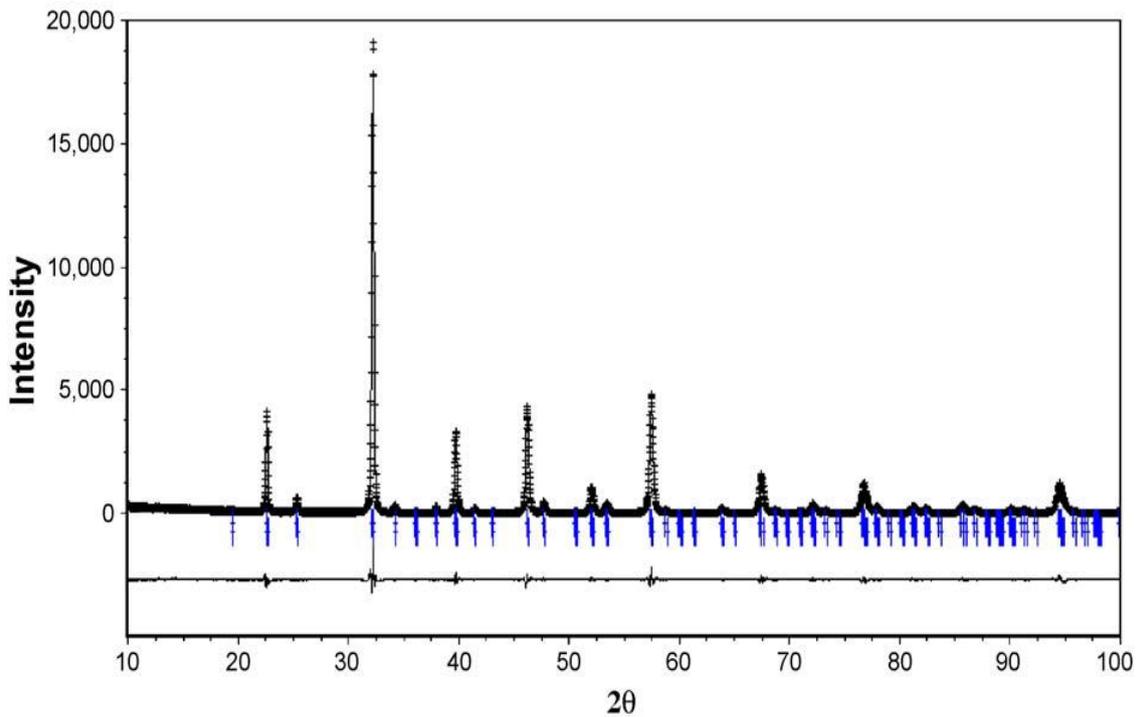


Figura 2.19-Difratograma da amostra $LaVO_3$ temperatura ambiente[28].

Sakurai *et al.* (2012), afirmaram que a perovskita LaVO_3 apresenta um “diamagnetismo gigante” [29]. Afim de melhor compreender tal fenômeno, os autores realizaram um estudo magnético da referida amostra.

A figura 2.20 apresenta a susceptibilidade magnética (vermelho e azul) e, a medida M/H (preto e cinza) em função da temperatura, com campo aplicado de 0.01 T e 1 T respectivamente.

Na figura 2.21, é apresentada a magnetização em função da temperatura, para campo aplicado de 7 T (quadrados) e 1 T (círculos).

Estudos da magnetização espontânea, realizada pelos autores, revelam que a magnetização é quase nula próximo a 125 K, segundo os mesmos, a existência de dois tipos de momentos magnéticos seria responsável por tal fenômeno.

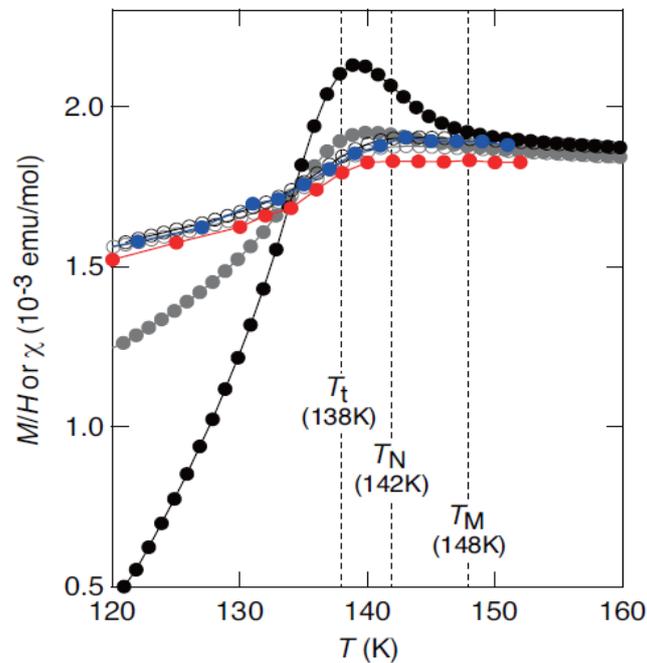


Figura 2.20 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura, círculos abertos (ZFC) círculos fechados (FC) [29].

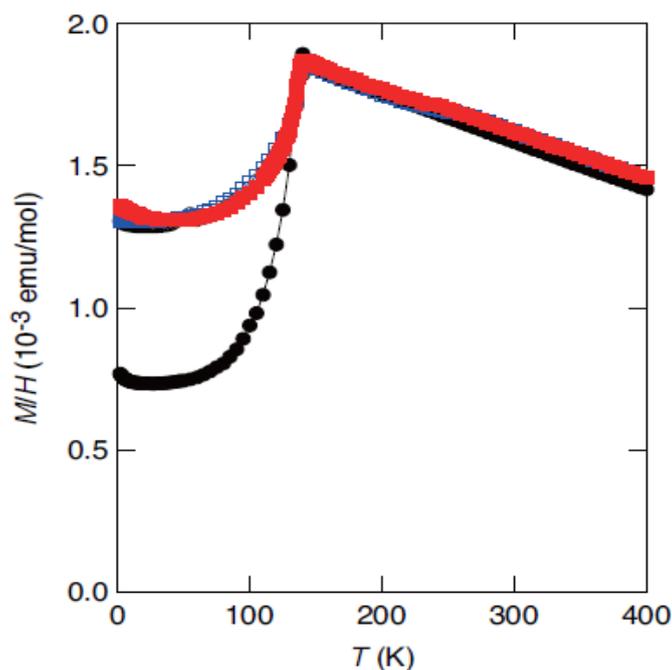


Figura 2.21 - Magnetização em função da temperatura, quadrado e círculo fechados (FC), quadrado e círculo abertos (ZFC) [29].

Além das discussões acerca da transição estrutural, o composto LaVO_3 também gera dúvidas quanto à quantidade de sítios para o vanádio em baixas temperaturas. Alguns autores alegam que, após a transição estrutural (ortorrômbica em temperatura ambiente para monoclinica em baixa temperatura), o vanádio passa a ocupar dois sítios distintos.

Assim, Yoon (2007) [30] realizou um estudo acerca do comportamento estrutural e magnético da amostra LaVO_3 , afim de verificar se esta possui um ou dois sítios em baixa temperatura.

Em temperatura ambiente, utilizando o refinamento Rietveld, verificou-se que a amostra é ortorrômbica com grupo espacial $Pnma$. O autor também realizou medidas de susceptibilidade magnética, em função da temperatura, e seus resultados foram confirmados pela técnica de

espectroscopia Mössbauer. Para as medidas de Mössbauer foi utilizada uma sonda ^{57}Co , e a amostra LaVO_3 foi dopada com 1% de ferro. Os resultados obtidos podem ser visualizados na figuras. 2.22; 2.23. e 2.24 e na tabela 2.4.

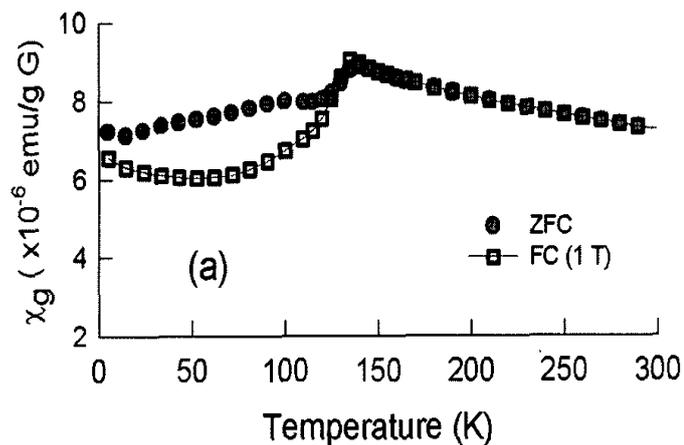


Figura 2.22- Susceptibilidade magnética em função da temperatura [30].

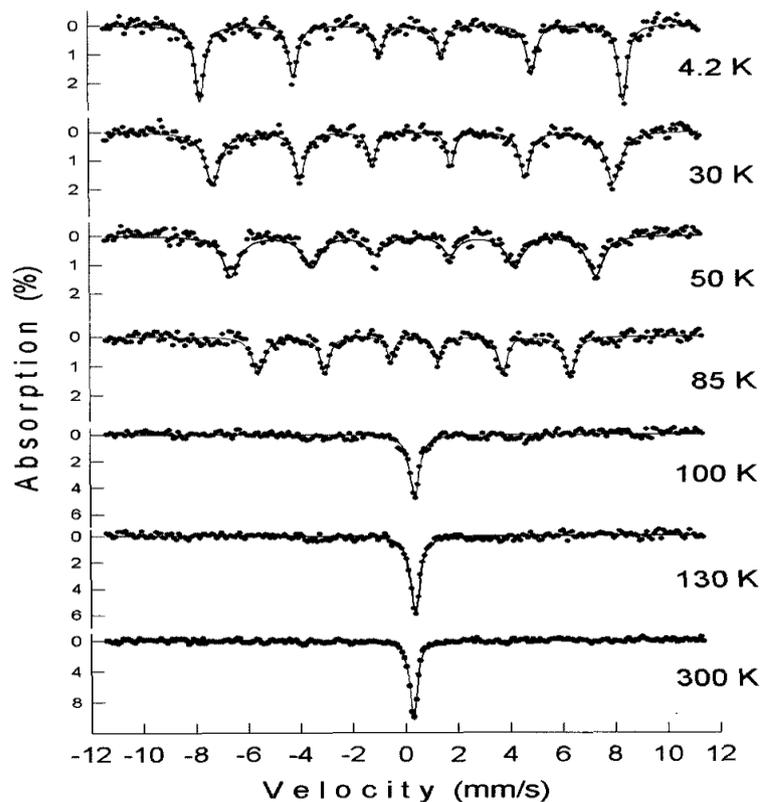


Figura 2.23 – Espectros Mössbauer para a amostra LaVO_3 dopada com 1% de Fe, variando a temperatura [30]

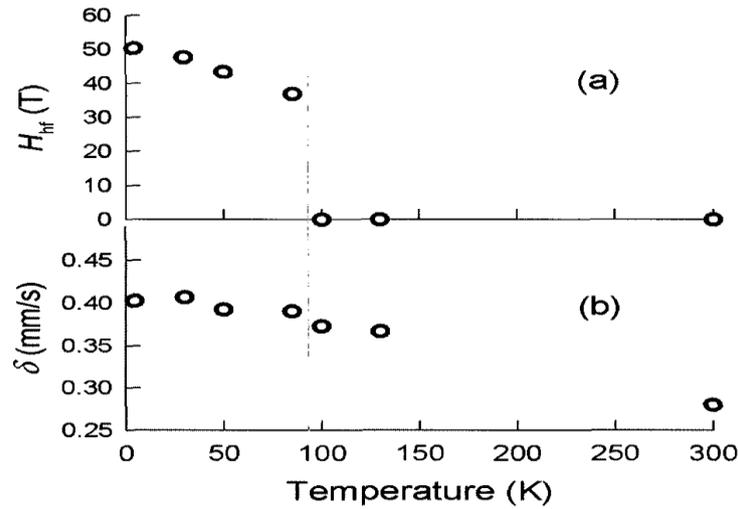


Figura 2.24- Campo magnético hiperfino e deslocamento isomérico em função da temperatura para a amostra $LaVO_3$ [30].

Tabela 2.4- Parâmetros hiperfinos da amostra $LaVO_3$ dopada com 1% de ferro editado de [30].

T (K)	H_{hf} (T)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Absorption area
4.2	50.3	0.41	0.41	0.071
30	47.6	0.40	0.47	0.078
50	43.3	0.40	0.54	0.073
85	37.0	0.39	0.48	0.046
100	0	0.37	0.45	0.046
130	0	0.37	0.43	0.040
300	0	0.28	0.38	0.033

Com base nos resultados obtidos, o autor observa que a curva da susceptibilidade em função da temperatura indica uma transição de fase magnética em aproximadamente 140 K, passando do estado paramagnético para o antiferromagnético. Quanto à espectroscopia Mössbauer, o autor verifica que abaixo da temperatura de Néel existe um único sexteto [30].

A tabela 2.5 apresenta um resumo das propriedades estruturais e magnéticas dos compostos LaFeO_3 e LaVO_3 .

Tabela 2.5 - Propriedades gerais dos compostos LaFeO_3 e LaVO_3

	LaFeO₃	LaVO₃
Estrutura em T.A	Ortorrômbica (<i>Pbnm</i>)	Ortorrômbica (<i>Pnma</i>)
Estrutura em baixa temperatura	Ortorrômbica (<i>Pbnm</i>)	Monoclínica (<i>P2₁/a</i>)
T _N	~ 740 K	~ 140 K
Comportamento magnético abaixo de T _N	A.F.M com ferromagnetismo fraco	A.F.M

2.6 Sistemas do tipo $\text{La}(\text{Fe}_x\text{M}_{1-x})\text{O}_3$

Além das perovskitas com apenas um elemento B no sítio octaédrico, vários autores têm explorado sistemas “mistos”, introduzindo dois elementos diferentes em tal sítio [31-33]. Na verdade, o mesmo tipo de estudo tem sido feito com relação ao elemento A no sítio (dodecaédrico) [34-37].

Foram estudados sistemas onde M =Cu [38], Co [39], entre outros sistemas do tipo $\text{La}(\text{Fe}_x\text{M}_{1-x})\text{O}_3$.

Entre aqueles que apresentam caracterização por espectroscopia Mössbauer, Maxim V. *et al.* (2001) [40], trabalharam com o sistema $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x= 0 - 0,1 - 0,25 - 0,4 - 0,55 - 0,7 - 0,85 - 1$), realizando tratamentos a 1400° C por 36 h. Nestas amostras (estrutura ortorrômbica -

Pnma), os autores verificaram que a substituição parcial, do ferro pelo cromo, conduz a uma redução na temperatura de Néel. Além de alterar a temperatura de ordenamento magnético, as substituições de ferro por cromo levam a uma redução dos parâmetros de rede (a , b , e c) de acordo com a Lei de Vegard, ver (Tab. 2.6).

Tabela 2.6-Variação dos parâmetros de rede em função da concentração de Cromo [40].

x	$a/\text{Å}(\pm 0.004)$	$b/\text{Å}(\pm 0.004)$	$c/\text{Å}(\pm 0.004)$	$V/\text{Å}^3(\pm 0.5)$
0	5.560	5.551	7.854	242.4
0.10	5.552	5.545	7.839	241.3
0.25	5.543	5.530	7.833	240.1
0.40	5.530	5.522	7.810	238.5
0.55	5.525	5.511	7.801	237.5
0.70	5.512	5.504	7.789	236.3
0.85	5.508	5.492	7.773	235.1
1.00	5.502	5.481	7.761	234.0

As medidas de espectroscopia Mössbauer podem ser visualizadas na fig. 2.25.

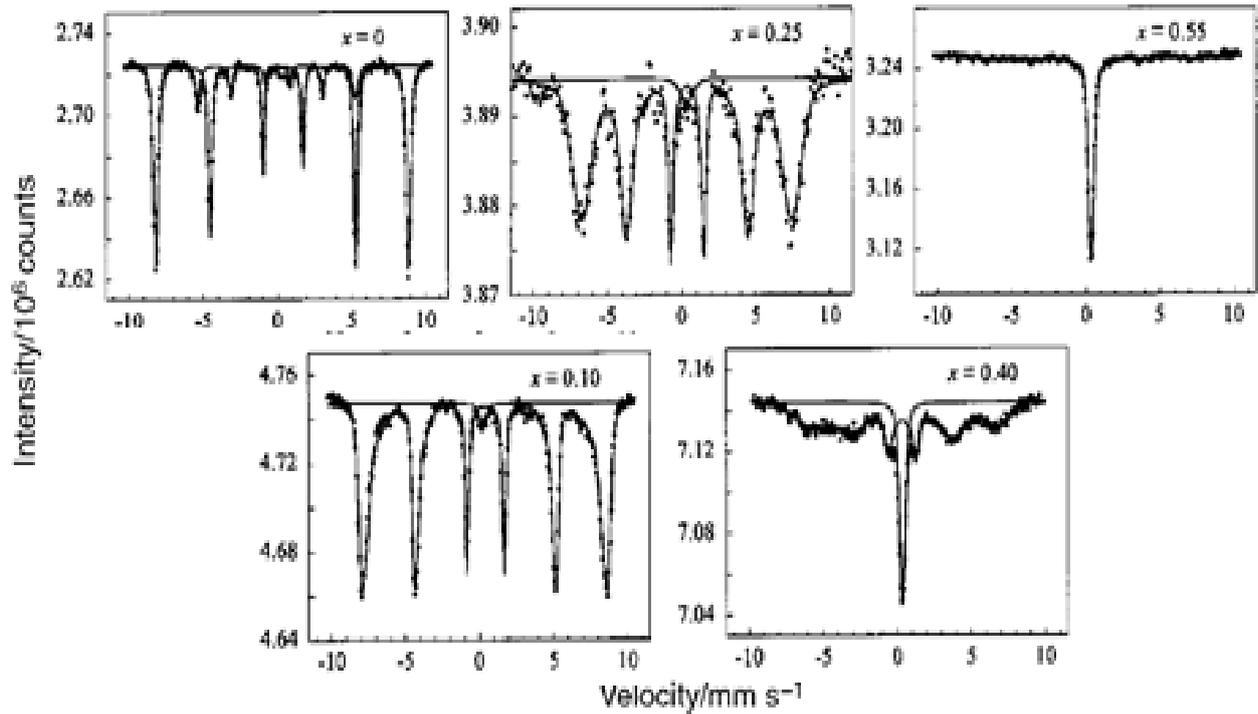


Figura 2.25- Espectro Mössbauer em temperatura ambiente da amostra $LaFe_{1-x}Cr_xO_3$ ($x = 0, 0.1, 0.25, 0.40, 0.55$) [40].

De acordo com os dados obtidos pela espectroscopia Mössbauer, os autores verificam que, para $x=0$, a amostra apresentou uma pequena quantidade de α -Fe, correspondendo a, aproximadamente, 15% da área total do espectro, i.e., a amostra não resultou monofásica. Para as demais concentrações, as amostras foram tratadas novamente a 1400 °C, por 36 h, e não foi observado ferro metálico, mas sim, uma contribuição paramagnética (singlete). Os parâmetros hiperfinos são mostrados na tabela 2.7

Tabela 2.7 – Parâmetros hiperfinos para a amostra $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ [40].

x	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$A_{\text{singlet}} (\%)$	$\langle B_{\text{hf}} \rangle / \text{kOe}$
0	—	0	527(3) ^a
0.10	0.23(7)	1.9(4)	493(10)
0.25	0.36 ^b	2.4(15)	427(20)
0.40	0.35(1)	23(2)	317(35)
0.55	0.36(1)	100	—

Os dados mostraram que a incorporação progressiva de cromo na ortoferrita, resulta em um decréscimo no valor do campo hiperfino (B_{hf}) e um aumento do singlete (componente paramagnética).

Especificamente com $M = \text{V}$, Gateshki *et al* (2011) [41], prepararam e caracterizaram, por difração de raios X de nêutrons e por técnicas de magnetização, amostras do tipo $\text{RFe}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$, com $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$ e Y . As amostras foram preparadas por reação de estado sólido, através da mistura estequiométrica dos precursores TR_2O_3 , Fe_2O_3 e V_2O_3 . Após a mistura, os óxidos precursores foram prensados e tratados em atmosfera livre por 12h à 1173 K. Em seguida, os mesmos foram moídos e tratados em atmosfera de argônio por 12h à 1623 K. Os resultados da difração de raios X revelaram pequenas quantidades da fase RVO_4 nos compostos com neodímio, európio e ítrio. Os autores verificaram que, mesmo alterando os elementos do sítio B, a estrutura permanece ortorrômbica, com grupo espacial $Pbnm$ (i.e., similar a estrutura GdFeO_3).

A medida de magnetização em função da temperatura pode ser vista na figura 2.26. Esta medida foi realizada com campo aplicado de 1 kOe e mostra um ordenamento magnético para $\text{LaFe}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_3$ em T.A.

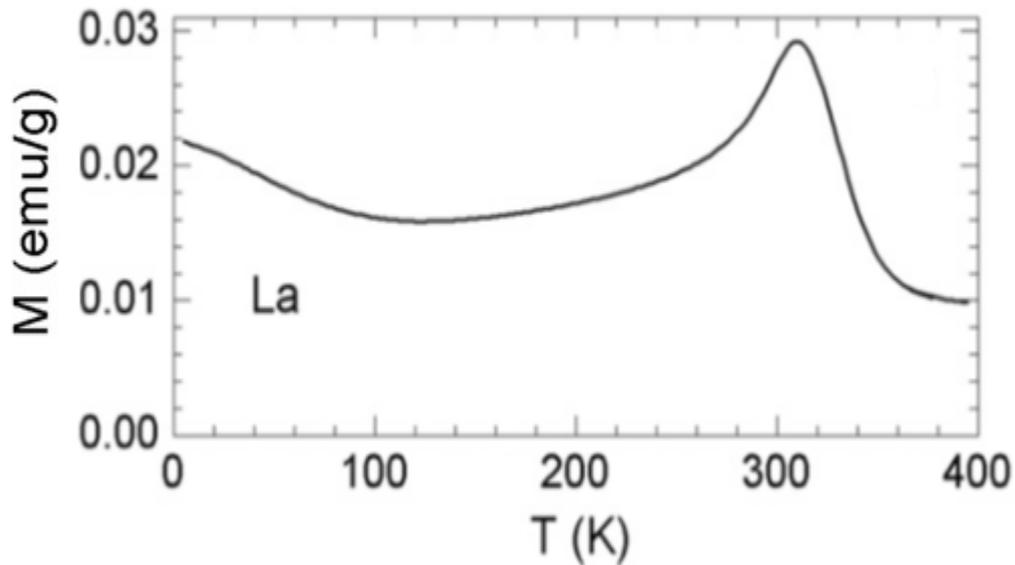


Figura 2.26 - Magnetização e função da temperatura com campo de 1 KOe editado de [48].

Ivashita *et al* (2012) [42], também trabalharam com o sistema misto do tipo $\text{LnFe}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_3$, onde Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho e Er). As amostras foram preparadas em forno à arco e caracterizadas por difração de raios X e espectroscopia Mössbauer. Os resultados obtidos pela difração de raios X e espectroscopia Mössbauer são mostrados na tabela 2.8 e tabela 2.9.

Tabela 2.8-Parâmetros cristalográficos obtidos por refinamento Rietveld da amostra $\text{La}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$ em temperatura ambiente [editado de 42].

Ln in $\text{LnV}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	Phase purity (%)	Cell parameters (Å)	Atom site	Fractional cell coordinates			Biso ($\times 100 \text{Å}^2$)	R_{Bragg}	R_{wp}	χ^2
La	96.4	5.5531(1)	La	0.99458(4)	0.03193(2)	0.25	0.096(2)	9.25	18.3	6.76
		5.5615(1)	V/Fe	0	0.5	0	0.374			
		7.8523(1)	O1	0.0617(5)	0.4978(2)	0.25	0.618			
			O1	0.7149(3)	0.2719(3)	0.0387(2)	0.142			

Tabela 2.9 - Parâmetros hiperfinos da amostra $\text{La}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$ em temperatura ambiente [editado de 42].

Sample	Site/component	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B_{hf}^a (T)	Γ (mm/s)	Area (%)
$\text{LaV}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	Doublet 1 (Fe^{3+})	0.39	0.09	-	0.28	23.7
	Doublet 2 (Fe^{2+})	0.91	0.93	-	0.88	10.1
	Dist. B_{hf}	0.39	0.0	31.1	0.27 ^b	66.2
	P Sextet	-	-	-	-	0.0

Em sua tese, Ivashita (2010) apresenta curvas de susceptibilidade magnética e magnetização em função da temperatura (fig. 2.28) e os espectros Mössbauer para o composto $\text{La}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$ [43]. A Figura 2.27, mostra o espectro Mössbauer em temperatura ambiente. Para o ajuste da medida, utilizou-se um dubleto característico de Fe^{+3} com deslocamento isomérico de 0,39 mm/s, e um dubleto Fe^{+2} com deslocamento isomérico de 0,91 mm/s (este último atribuído a vacâncias de oxigênio na rede). Também observa-se uma distribuição de campo magnético hiperfino. Os demais parâmetros podem ser visualizados na tabela 2.8.

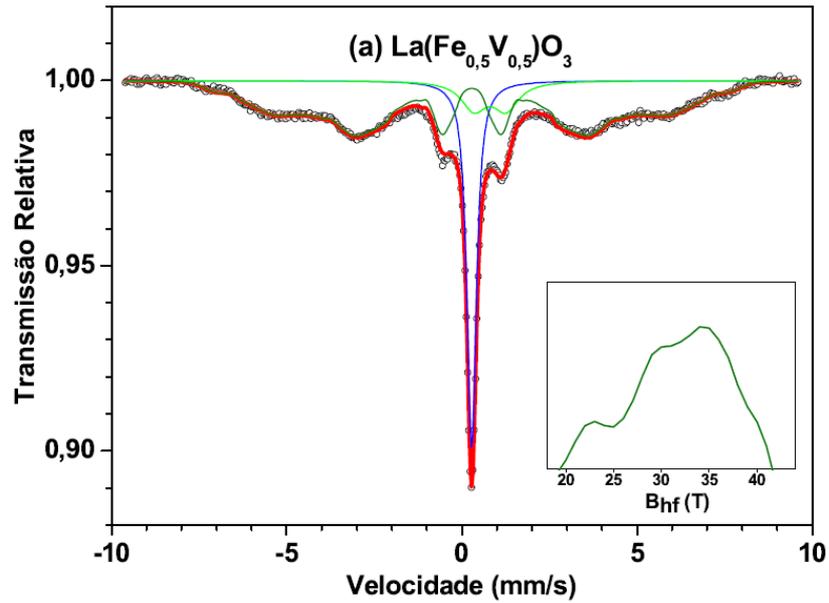


Figura 2.27-Espectro Mössbauer para a amostra $\text{La}(\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{O}_3$ [43].

As curvas de magnetização, indicam que a introdução do vanádio do ferro na rede do ortovanatado, suprime o diamagnetismo anômalo característico do sistema LaVO_3 . Por fim, os resultados mostraram que a introdução do ferro na estrutura do ortovanadato, em geral, eleva a temperatura de Néel.

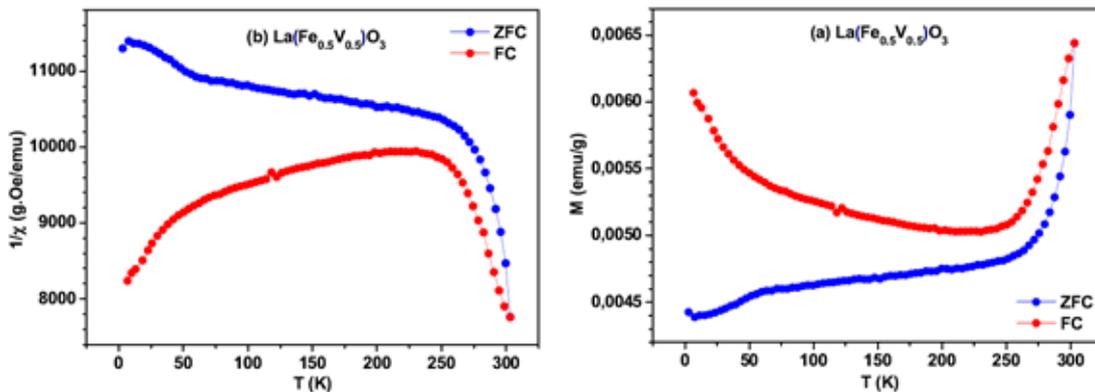


Figura 2.28- Susceptibilidade magnética e magnetização editado de [43].

3 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os materiais, equipamentos, procedimentos de síntese e técnicas de caracterização das amostras.

3.1 Preparação das amostras

No presente trabalho a maioria das amostras foi preparada por fusão a arco em atmosfera de argônio. Porém, como as amostras ricas em ferro (i.é. LaFeO_3 e $\text{LaFe}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_3$), mesmo após várias fusões, apresentaram grande quantidade de La_2O_3 e Fe, foi necessário buscar um outro método de preparo para as mesmas. Assim adotou-se o método mais convencional, isto é por reação de estado sólido em forno resistivo. Em ambos os processos, foi realizado preliminarmente um o cálculo estequiométrico dos óxidos precursores e suas massas foram medidas individualmente em balança analítica. Em seguida, foi realizada uma mistura em almofariz de ágata. A tabela 3.1 apresenta os precursores utilizados na confecção das amostras do presente trabalho.

Tabela 3.1- Precursores utilizados, marcas e pureza

Precursor	Marca	Pureza (%)
La_2O_3	Alfa Aesar	99,99
Fe_2O_3	Alfa Aesar	99,945
V_2O_3	Sigma-Aldrich	99,99

Afim de assegurar a correta estequiometria final das amostras, medidas de difração de raios X foram tomadas para os precursores, como estes apresentavam alterações em relação a fórmula nominal, devido provavelmente à umidade/oxidação, os mesmos foram submetidos ao tratamento térmico conforme segue abaixo:

La_2O_3 - O óxido de lantânio foi tratado na mufla, com rampa $10^\circ/\text{min}$ até 800°C por 3 h, em seguida o mesmo foi resfriado até 200°C e armazenado em um dessecador, afim de evitar a absorção de água[44].

Fe_2O_3 –A hematita foi tratada em forno resistivo tubular, a 600°C por 4 h. Em seguida, foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. [45].

V_2O_3 – O óxido de vanádio foi, igualmente tratado em forno resistivo tubular em atmosfera redutora à 800°C , por 5 h. Após o

tratamento o precursor foi resfriado retirando-o de imediato da zona de aquecimento do forno[46].

i) Fusão a arco

Após a moagem manual, os pós foram compactados em uma prensa hidráulica manual, utilizando, aproximadamente, 4 toneladas de pressão. O produto desta prensagem foi uma pastilha de, aproximadamente, 9,4 mm de diâmetro. Em seguida, estas foram fundidas em forno a arco (fig. 3.1), em atmosfera de argônio. As mesmas foram refundidas duas vezes, sempre controlando suas massas. Após, a refusão, estas foram pulverizadas para as posteriores caracterizações.

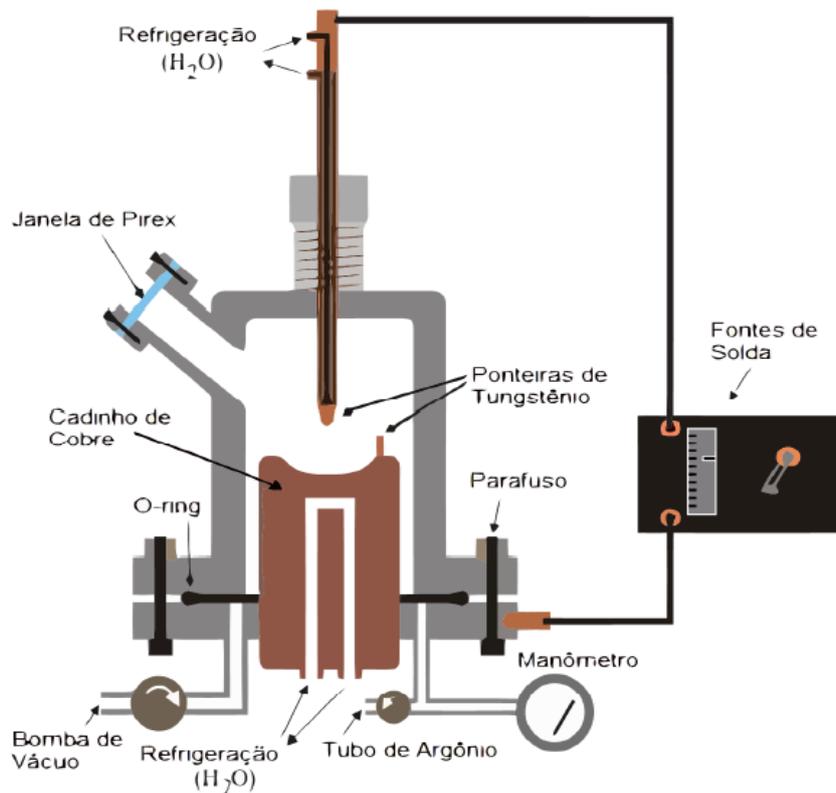


Figura 3.1-Representação esquemática do forno a arco

A tabela 3.2 apresenta as amostras preparadas por fusão a arco em atmosfera de argônio.

Tabela 3.2- Amostras preparadas por fusão à arco

$\text{La}(\text{Fe}_{0,6}\text{V}_{0,4})\text{O}_3$
$\text{La}(\text{Fe}_{0,4}\text{V}_{0,6})\text{O}_3$
$\text{La}(\text{Fe}_{0,2}\text{V}_{0,8})\text{O}_3$
LaVO_3

ii) Reação de estado sólido

Os pós misturados e compactados como no procedimento anterior, foram sinterizados em forno resistivo tubular (mostrado na figura 3.2), com taxa de aquecimento de 3 °C/mim por 24 h à 1500 °C, em atmosfera livre ou de argônio, controlando a massa após o procedimento. Por fim as amostras foram resfriadas naturalmente até a temperatura ambiente e em seguida, pulverizadas para as caracterizações posteriores.



Figura 3. 2-Forno tubular utilizado no tratamento térmico à 1500 °C

A tabela 3.3 apresenta as amostras preparadas por reação de estado sólido.

Tabela 3.2- Amostras preparadas por reação de estado sólido

Amostra	atmosfera
LaFeO_3	livre
$\text{La}(\text{Fe}_{0,8}\text{V}_{0,2})\text{O}_3$	argônio

A amostra LaFeO_3 foi tratada em atmosfera livre, apresentando fase única, conforme será visto no capítulo 4. No entanto a amostra $\text{La}(\text{Fe}_{0,8}\text{V}_{0,2})\text{O}_3$, quando tratada em atmosfera livre apresentam além da fase perovskita grande quantidade de LaVO_4 , possivelmente por que o vanádio tem estado de oxidação mais estável para V^{+5} . Atribui-se ao

tratamento térmico em atmosfera livre a formação de tal impureza, assim, fez-se necessário o tratamento em atmosfera de argônio. Para as demais amostras a fusão a arco se mostrou eficiente, formando a fase desejada para todas as amostras.

3.2 Técnicas de caracterização

No presente trabalho foram empregadas as seguintes técnicas de caracterização:

- Difractometria de raios X;
- Espectroscopia Mössbauer.

3.2.1 Difractometria de raios x (DRX)

As amostras pulverizadas foram submetidas a técnica de difração de raios X, afim de, realizar a identificação primária das fases e confirmar a formação da fase perovskita, e de possíveis fases secundárias e seus respectivos percentuais, e ainda, obter os parâmetros de rede e as demais informações importantes da estrutura.

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos com um difratômetro (SHIMADZU-6000), ilustrado na figura 3.3, operado na geometria Bragg-Brentano (método do pó / Θ - 2Θ), com tubo de cobre i.é.com comprimento de onda $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. As varreduras foram na

faixa $2\theta'$ entre 10° e 90° com passo de 0,02 e tempo de 4 s / passo. Os difratogramas das amostras foram comparados com padrões de referência catalogados por Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), afim de identificar as fases cristalinas.

A tabela 3.4 apresenta as fichas utilizadas para a identificação das amostras.

Tabela 3.4- Fichas utilizadas para identificação das amostras

La_2O_3	05-0602	$\text{La}(\text{OH})_3$	006-0585
LaVO_3	89-1673	LaVO_4	50-0367
LaFeO_3	37-1493	Fe	87-0722
V_2O_3	34-0187		

Para uma análise mais detalhada, foi realizado o refinamento pelo método Rietveld dos difratogramas utilizando o programa FullProf [47]

O método Rietveld, produz o ajuste (refinamento) dos parâmetros de uma dada estrutura cristalina a partir dos dados obtidos experimentalmente pela difratometria das amostras. Em geral os parâmetros a serem ajustados são os parâmetros de rede (a , b , c), coordenadas atômicas, agitação térmica, os pontos de Background, entre outros. O refinamento se dá através da minimização das somas em todo o padrão de difração das diferentes intensidades experimentais que são

calculadas e comparadas com o padrão de difração teórico até se obter o melhor arranjo possível [48].



Figura 3.3- Difratômetro de raios X utilizado na identificação das fases

3.2.2 Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas utilizando um espectrômetro do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Grupo de Materiais Especiais da Universidade Estadual de Maringá, equipamento que é composto por :

- Transdutor de velocidade - modelo MA 351 - marca Halder;
- Controlador de Transdutor - modelo MR 351 - marca Halder;
- Detector do tipo contador proporcional - marca LND;
- Detector Pré - amplificador - modelo PEA 6 – marca Wissel;
- Amplificador - modelo 2024 - marca Camberra ;
- Analizador multicanal - modelo MCS 32 - marca EG&E Ortec;
- Analisador monocanal- modelo 550A-marca Ortec;
- Controlador de temperatura (Lake Shore) modelo 331;
- Fonte de alta tensão- modelo 556- marca-Ortec;
- Criostato - ARS;
- Computador.

As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e em baixa temperatura, tendo o ^{57}Fe como sonda nuclear, utilizando-se uma fonte de raios γ do $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ com energia de 14,4 keV, o equipamento foi calibrado com um absorvedor $\alpha\text{-Fe}$.

Os dados coletados foram analisados com o programa de ajuste NORMOS, código que funciona em ambiente DOS e aplica para o ajuste o critério matemático dos mínimos quadrados. Neste aplicativo, cada sítio é representado por um subspectro individual e a soma de todos os subspectros (sítios) corresponde ao espectro teórico total [49]. Os espectros Mössbauer serão apresentados no capítulo a seguir com os pontos experimentais e os subspectros que ajustam o espectro teórico total, observando que, no eixo da velocidade será acrescentada a correção isomérica referente ao $\alpha\text{-Fe}$.

A figura 3.4 apresenta o esquema de funcionamento do espectrômetro Mössbauer.

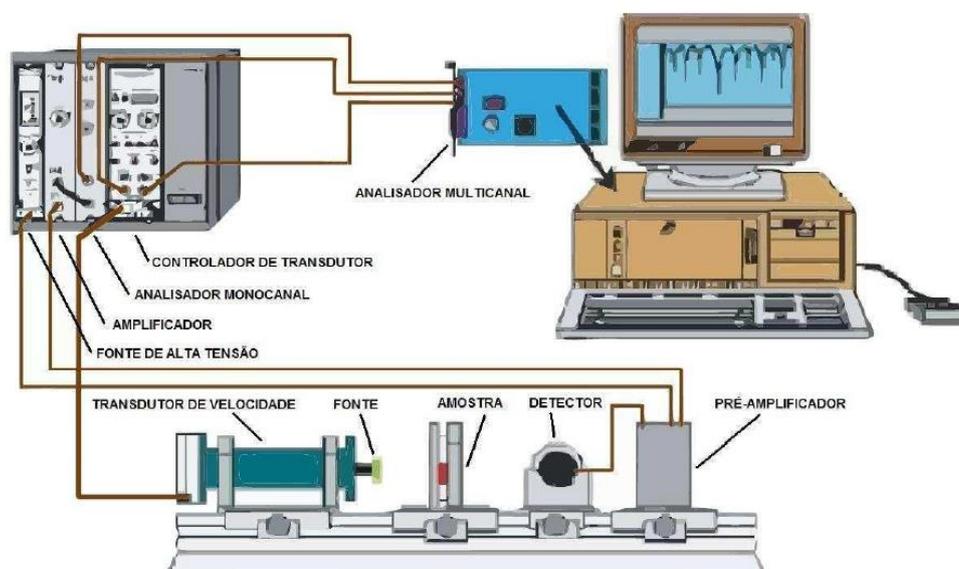


Figura 3. 4-Diagrama do espectrômetro Mössbauer utilizado.

Descrição Experimental

Para as medidas em baixa temperatura, foi utilizado um criostato de He líquido representado na figura 3.5, modelo SVT-40-marca JANIS.



Figura 3.5-Criostato de He líquido

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, inicialmente serão apresentados os resultados experimentais, obtidos com as técnicas de caracterização de difração de raios X e espectroscopia Mössbauer. Na sequência, será desenvolvida uma discussão acerca dos mesmos.

4.1 Difratomia de raios X

Na figura 4.1 são apresentados os difratogramas experimentais e os respectivos refinamentos para as amostras $\text{La}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3$ confeccionadas.

Nos difratogramas da parte superior de cada página estão posicionadas verticalmente barras em azul que indicam as posições angulares 2θ , referentes aos picos de reflexão das fases presentes na amostra representada. A altura das barras reflete a intensidade de cada pico de acordo com a ficha específica da fase, conforme o banco de dados JCPDF. Para identificação das amostras ricas em ferro foi utilizada a ficha 37-1493 referente LaFeO_3 , e para as amostras ricas em vanádio foi utilizada a ficha 89-1673.

Na parte inferior da página constam os difratogramas refinados, onde podem ser observados os perfis experimentais (observados) e calculados (teóricos), o erro (diferença entre o valor experimental e o calculado) e as posições de Bragg.

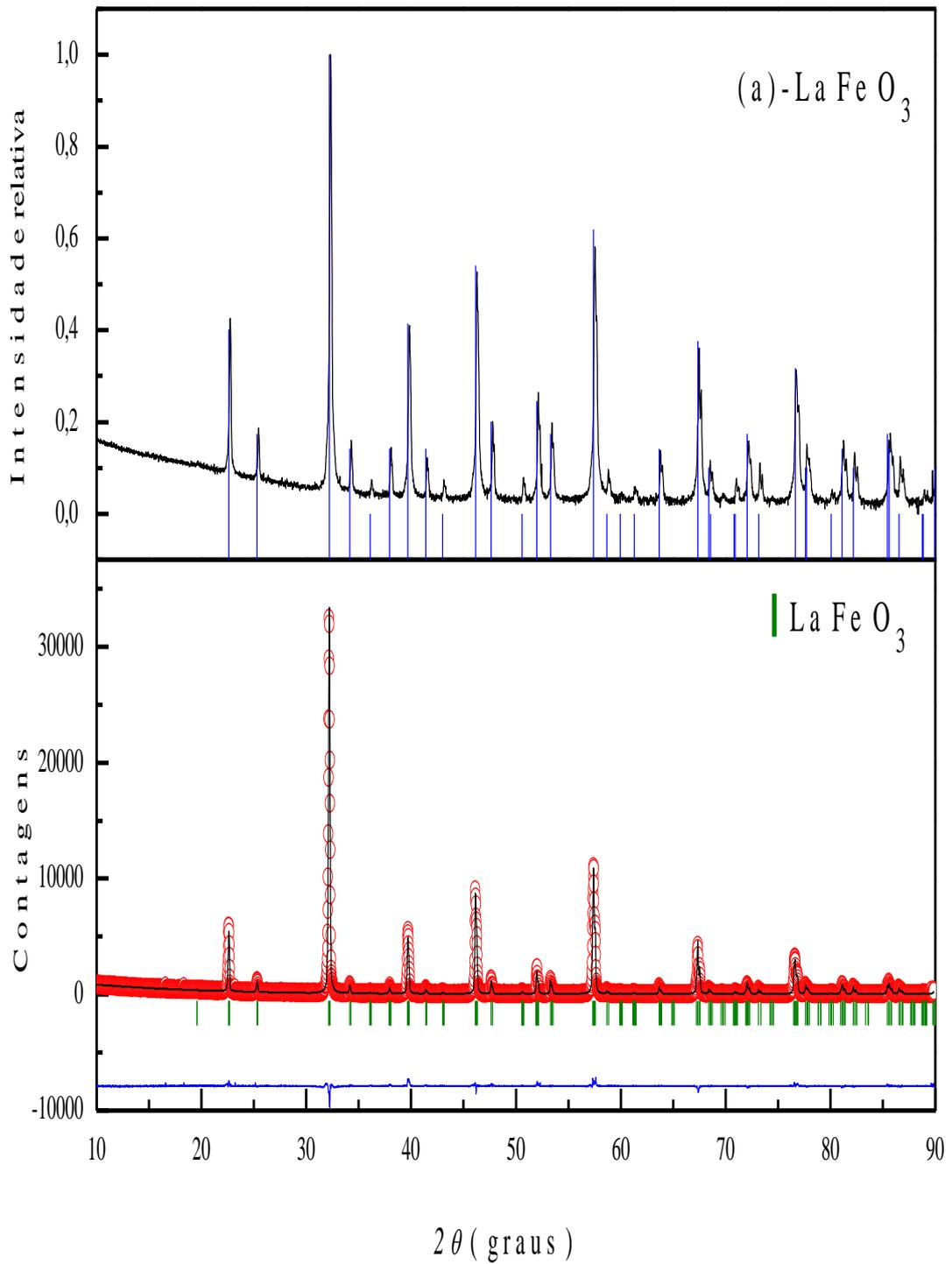


Figura 4. 1 Difratoogramas das amostras $\text{La}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3$
com $x = 0,0-0,2-0,4-0,6-0,8$ e $1,0$.

Figura 4.1-Continuação

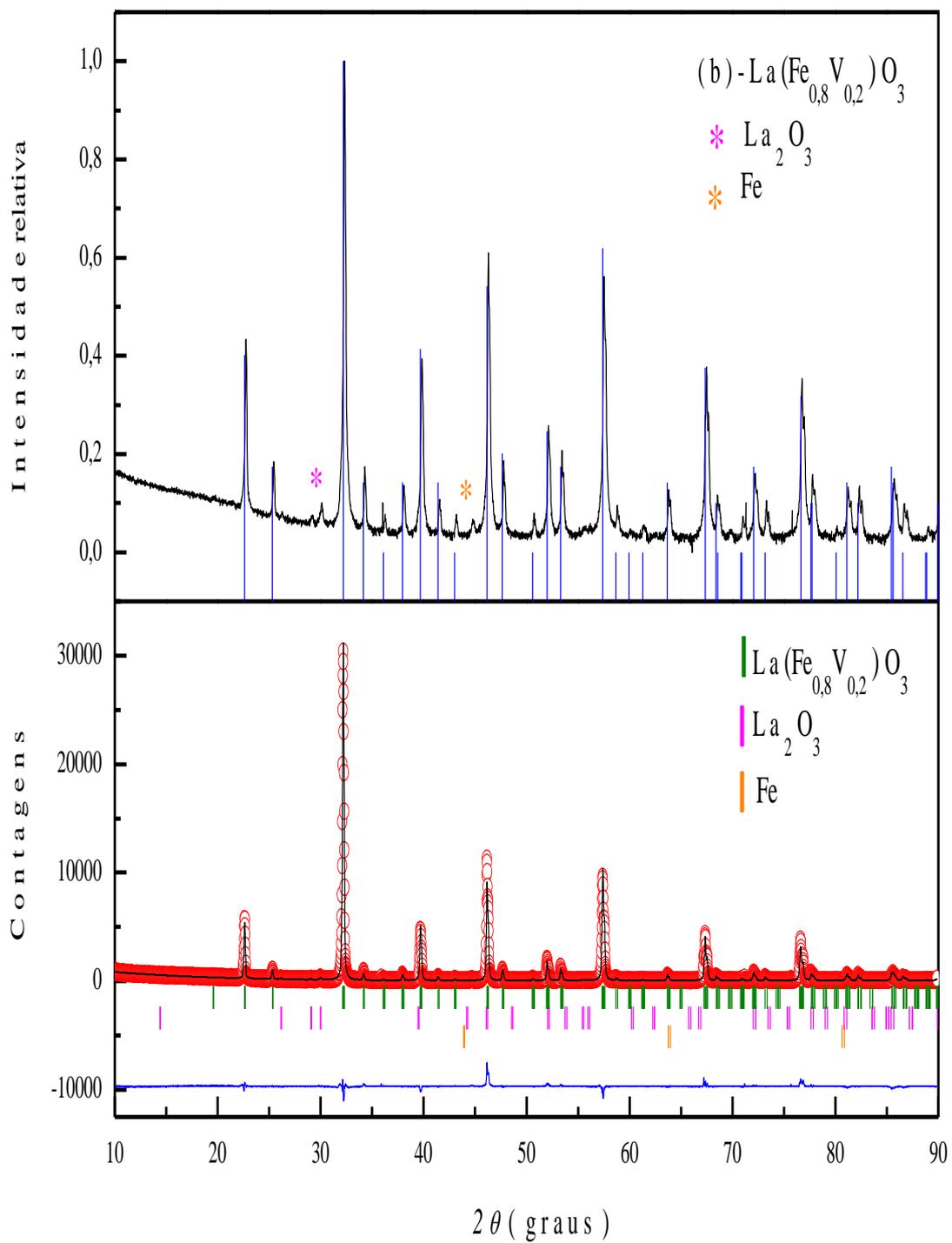


Figura 4.1-Continuação

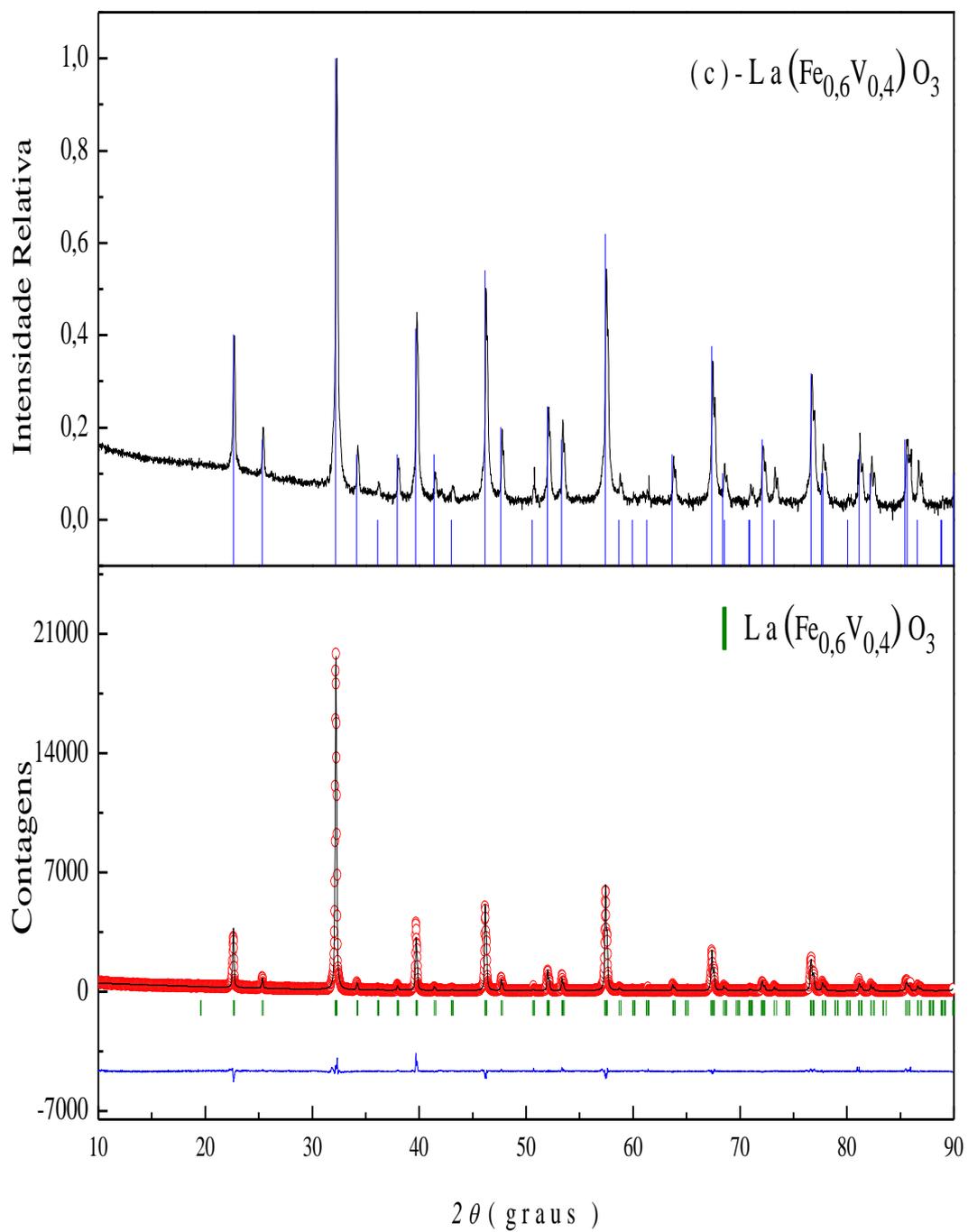


Figura 4.1-Continuação

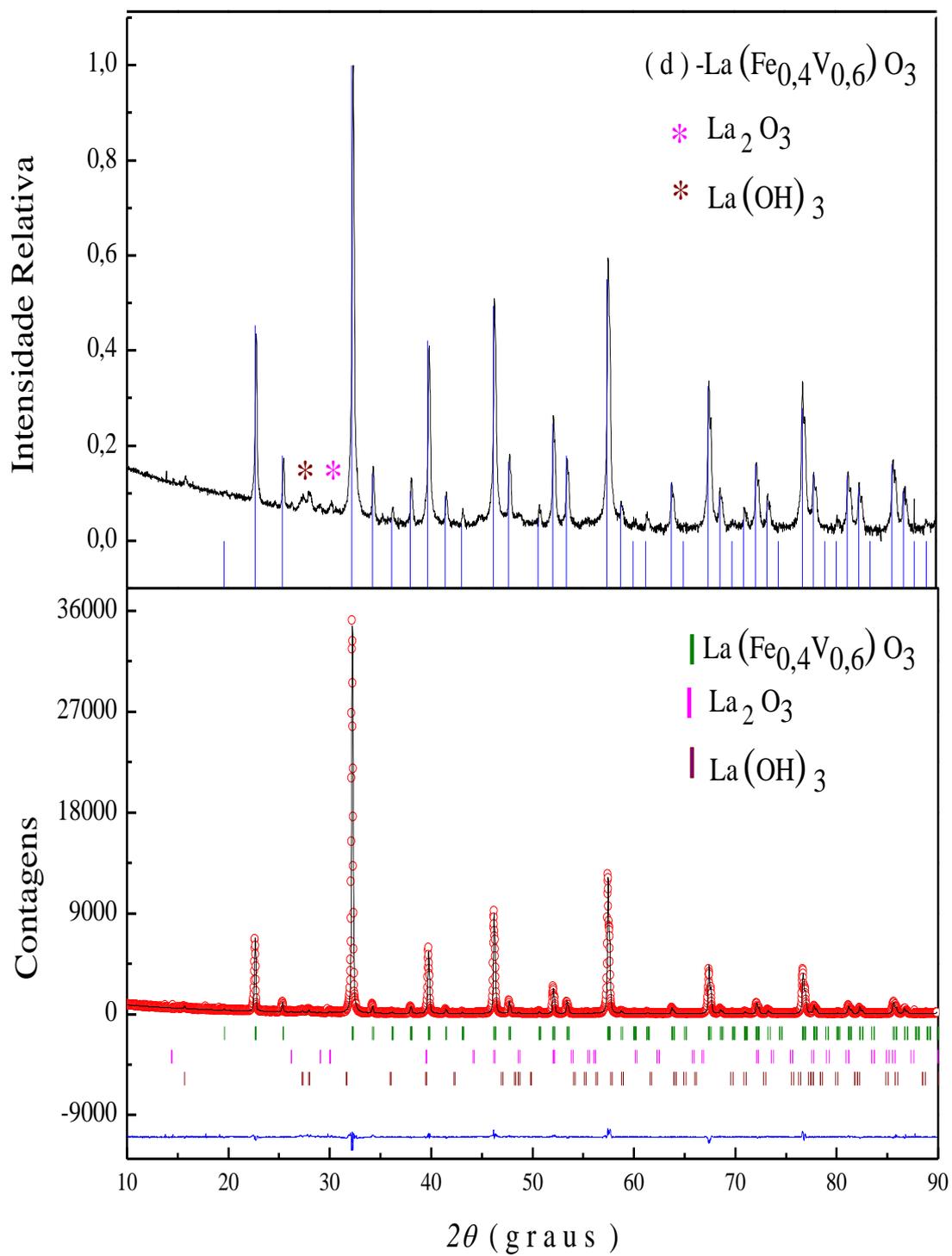


Figura 4.1-Continuação

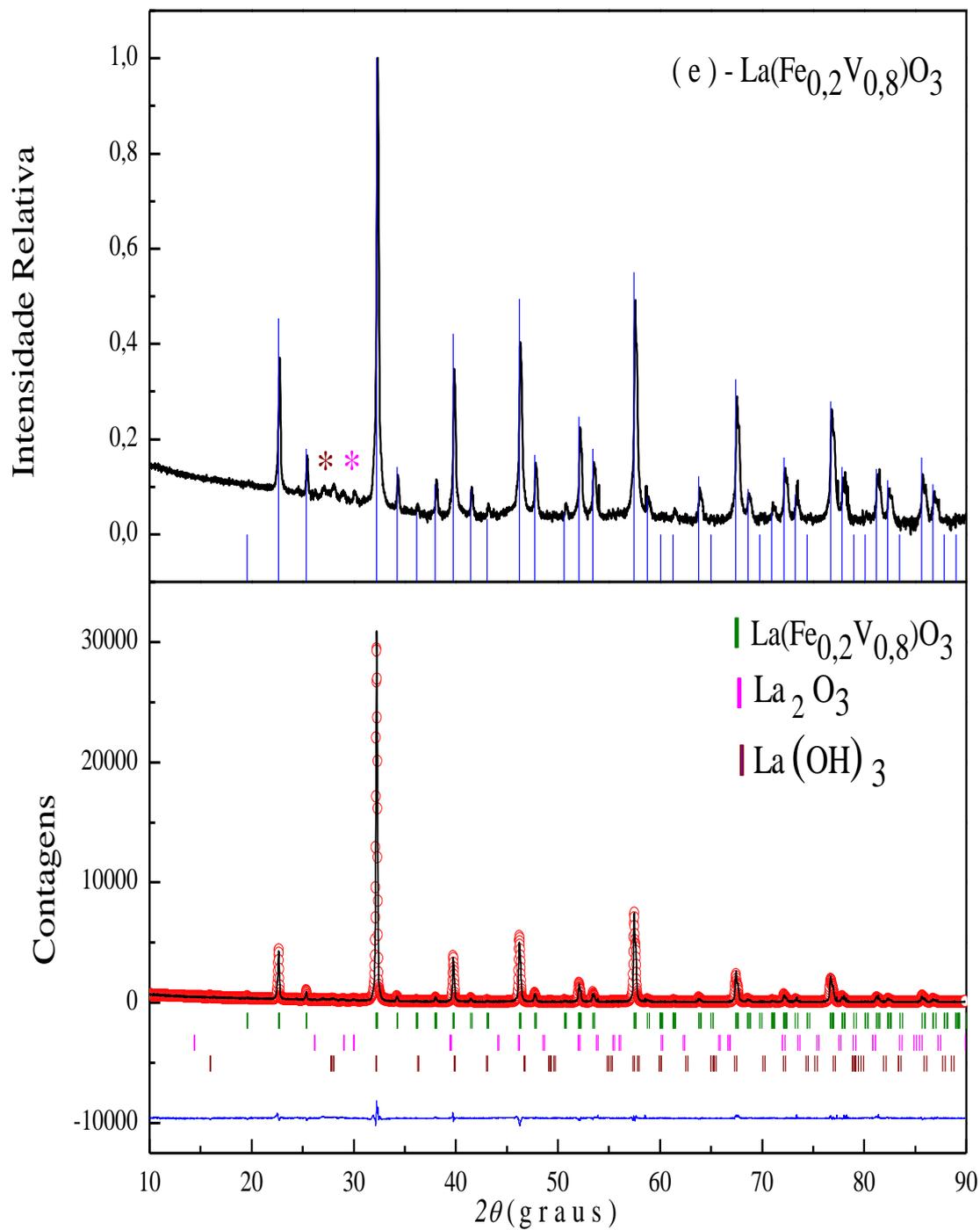
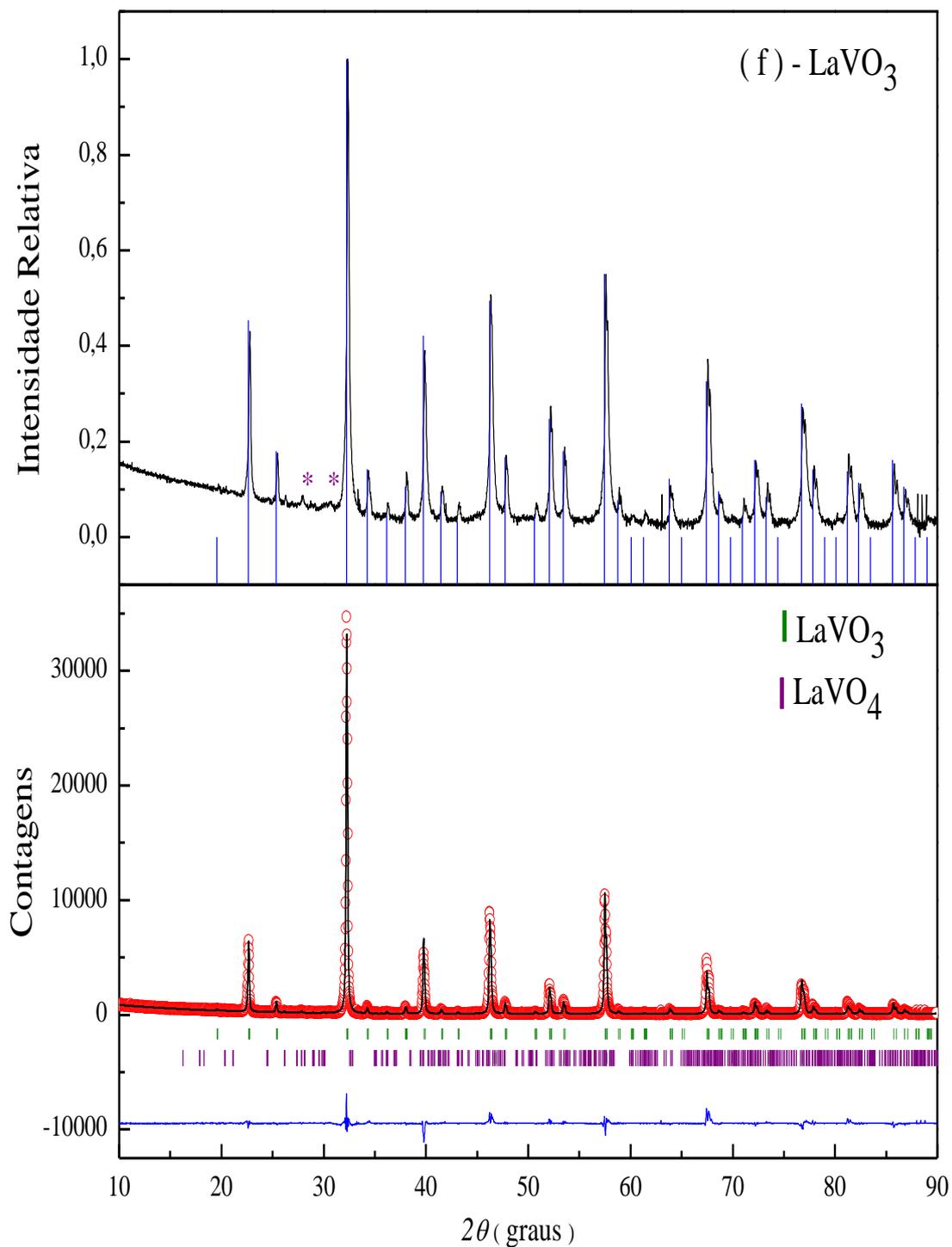


Figura 4.1-Continuação



Os difratogramas revelam que em temperatura ambiente os compostos são majoritariamente cristalizados com estrutura ortorrômbica,

de grupo espacial *Pbnm*, em conformidade com o reportado para perovskitas simples.

Entretanto, apenas as amostras LaFeO_3 e $\text{La}(\text{Fe}_{0,6}\text{V}_{0,4})\text{O}_3$ apresentam fase única, havendo fases secundárias para as demais. Nestes casos, as fases secundárias foram identificadas por uma cuidadosa inspeção dos difratogramas experimentais e posteriormente, considerados para o refinamento. Os refinamentos pelo método Rietveld mostram-se consistentes adotando-se a estrutura cristalina ortorrômbica, de grupo espacial *Pbnm*, para a fase majoritária em todas as amostras. Os valores obtidos pelo refinamento podem ser visualizados na tabela 4.1. A qualidade do ajuste indicado pelos parâmetros R_{wp} e R_{exp} , revela refinamentos satisfatórios para a maioria dos difratogramas.

Tabela 4.1-Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras La (Fe_xV_{1-x})O₃

Fases Consideradas	Grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	Área relativa (%)	R _{wp}	R _{exp}
LaFeO ₃	<i>Pbnm</i>	5,5668(1)	5,5547(1)	7,8546(2)	242,88(1)	100	9,13	4,93
La(Fe _{0,8} V _{0,2})O ₃	<i>Pbnm</i>	5,5649(1)	5,5535(2)	7,8555(3)	242,74(1)	98,8	11,7	4,89
La ₂ O ₃	<i>P-3m1</i>	3,9347(7)	3,9347(7)	6,1426(6)	----	0,6		
Fe	<i>Im-3m</i>	2,8682(5)	2,8682(5)	2,8682(5)	----	0,6		
La(Fe _{0,6} V _{0,4})O ₃	<i>Pbnm</i>	5,5611(1)	5,5527(2)	7,8515(3)	242,45(1)	100	10,6	6,00
La(Fe _{0,4} V _{0,6})O ₃	<i>Pnma</i>	5,5598(2)	5,5532(2)	7,8501(2)	242,37(1)	97,4	9,52	4,65
La ₂ O ₃	<i>P-3m1</i>	3,9313(1)	3,9313(1)	6,1533(7)		1,7		
La (OH) ₃	<i>P63/m</i>	6,5360(1)	6,5360(1)	3,8700(9)		0,9		
La(Fe _{0,2} V _{0,8})O ₃	<i>Pnma</i>	5,5535(3)	5,5515(3)	7,8419(4)	241,77(2)	98,8	10,9	5,21
La ₂ O ₃	<i>P-3m1</i>	3,9334(7)	3,9334(7)	6,1529(9)		0,7		
La (OH) ₃	<i>P63/m</i>	6,4209(2)	6,4234(2)	3,8901(6)		0,5		
LaVO ₃	<i>Pnma</i>	5,5521(3)	5,5503(3)	7,8388(3)	241,48(2)	99,4	13,2	4,66
LaVO ₄	<i>P121/n1</i>	7,0491(4)	7,2650(4)	6,7402(3)		0,6		

A partir dos dados obtidos pelo refinamento é possível ver que a substituição parcial de vanádio por ferro nas amostras resulta em um aumento dos parâmetros de rede. Na figura 4.2 pode ser observado o deslocamento do pico de Bragg, conforme os parâmetros de rede aumentam os picos são deslocados para a esquerda. Na figura 4.3 o gráfico mostra que os parâmetros de rede decrescem aproximadamente de acordo com a Lei de Vegard [50], uma vez que o ferro possui raio iônico 0,645 Å e o vanádio 0,640 Å [51].

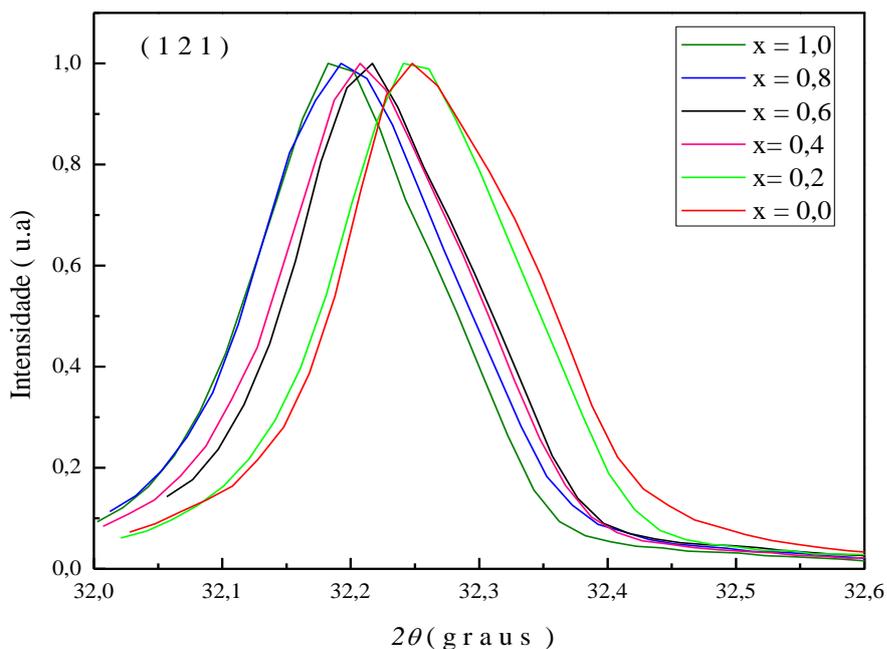


Figura 4. 2 -Zoom dos picos difratométricos das perovskitas no intervalo $32,2^{\circ} \leq 2\theta \leq 32,6^{\circ}$

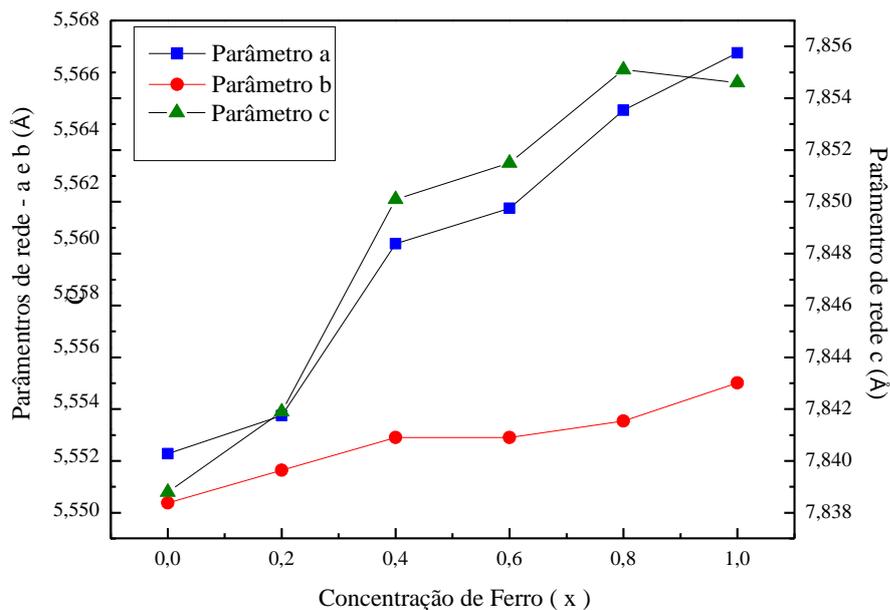


Figura 4. 3 - Parâmetros de rede em função da concentração de Ferro para as amostras $La(Fe_xV_{1-x})O_3$.

A figura 4.4 mostra o volume da célula unitária em função da concentração de ferro. Como esperado, verifica-se que volume da célula unitária também aumenta linearmente com x.

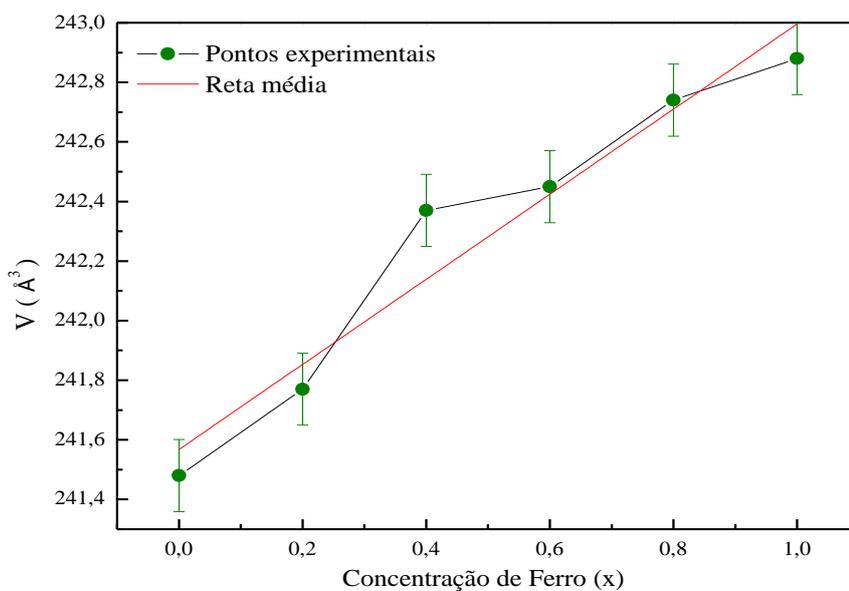


Figura 4.4- Volume da célula unitária em função da concentração de Fe com $0 \leq x \leq 1$.

4.2 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer das amostras $\text{La}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3$, medidos em temperatura ambiente, são apresentados na figura 4.5. Na sequência, são listados os parâmetros hiperfinos (tabela 4.2).

A figura 4.5-a mostra o espectro Mössbauer da amostra LaFeO_3 , ajustado com um sexteto, bem definido. O espectro da amostra $\text{La}(\text{Fe}_{0,8}\text{V}_{0,2})\text{O}_3$ (figura 4.5-b) apresenta uma distribuição de campo magnético, uma componente paramagnética (considerada no ajuste com contribuição quadrupolar) e um sexteto discreto (minoritário). Este último é referente à “impureza” α -Fe, que também foi verificada na difração de raios X. Na figura 4.5-c da amostra $\text{La}(\text{Fe}_{0,6}\text{V}_{0,4})\text{O}_3$ tem-se novamente uma distribuição de campo magnético e um dubleto. Para a $\text{La}(\text{Fe}_{0,4}\text{V}_{0,6})\text{O}_3$ (fig. 4.5-d), a contribuição da distribuição de campo magnético começa a diminuir e o dubleto fica bem mais evidente. Por fim, para a amostra $\text{La}(\text{Fe}_{0,2}\text{V}_{0,8})\text{O}_3$, temos apenas um dubleto, não havendo mais a distribuição de campo magnético.

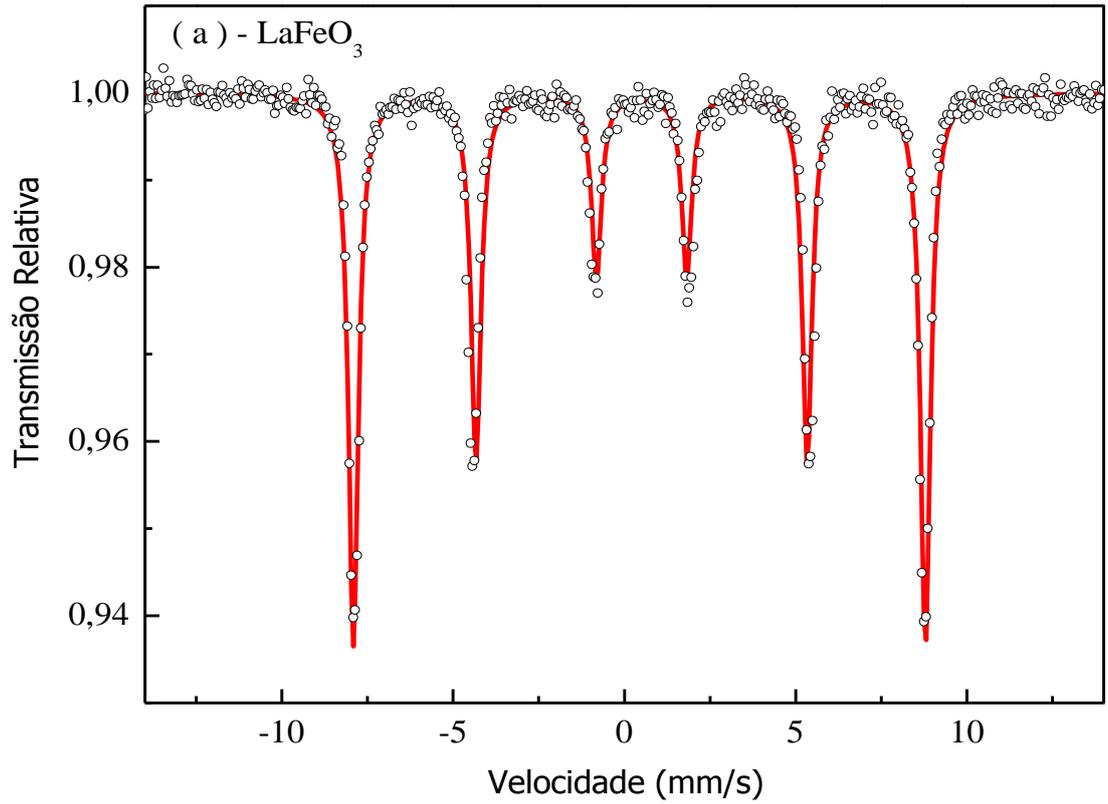


Figura 4.5 – Espectros Mössbauer das amostras $\text{La}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3$, obtidos em temperatura ambiente — distr. de Bhf , — dubleto , — $\alpha\text{-Fe}$.

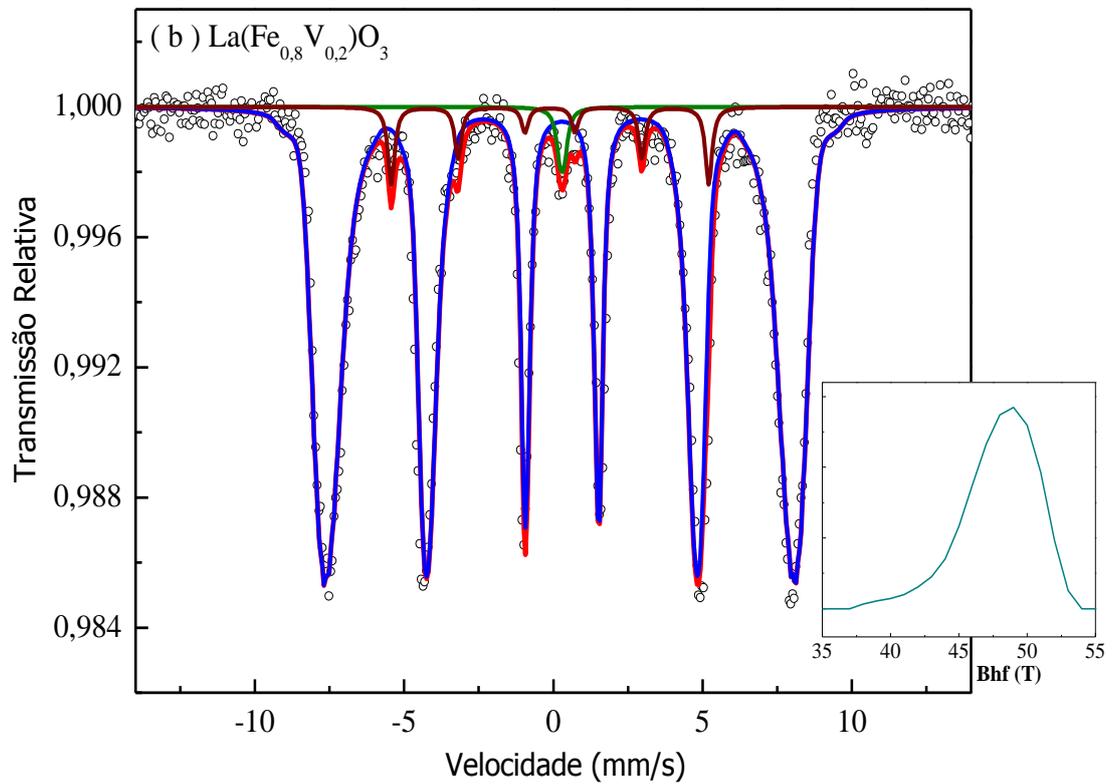


Figura 4.5-Continuação

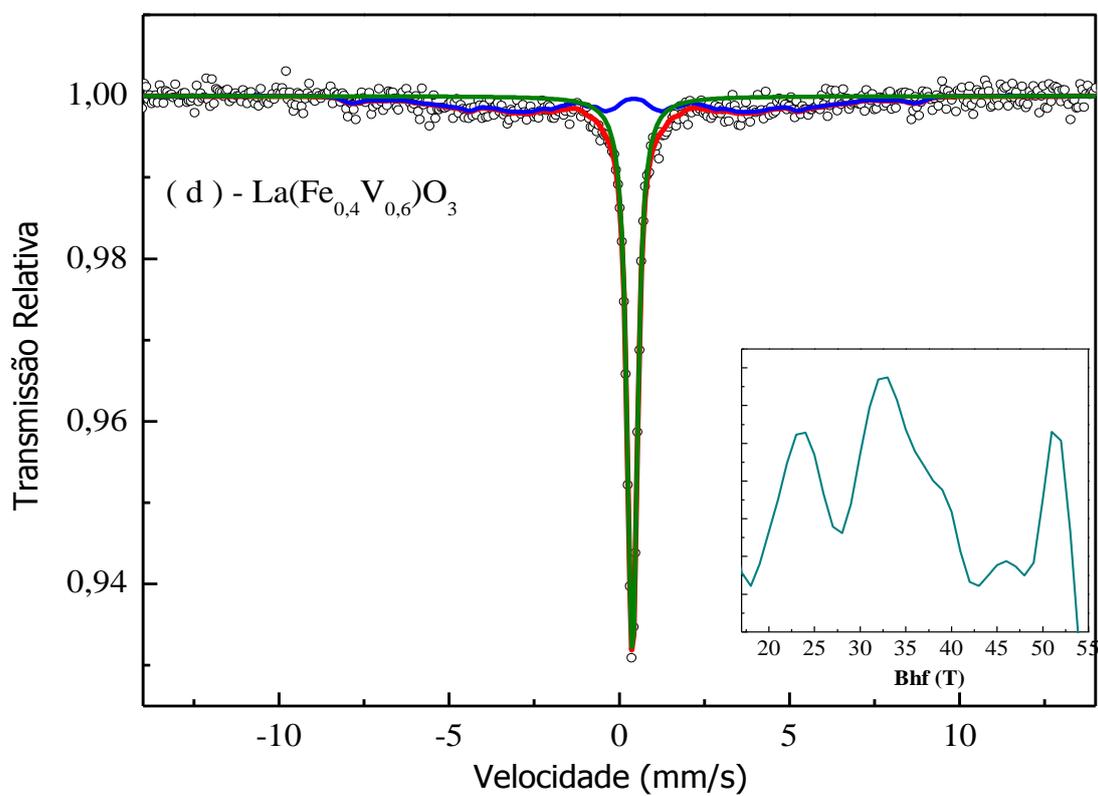
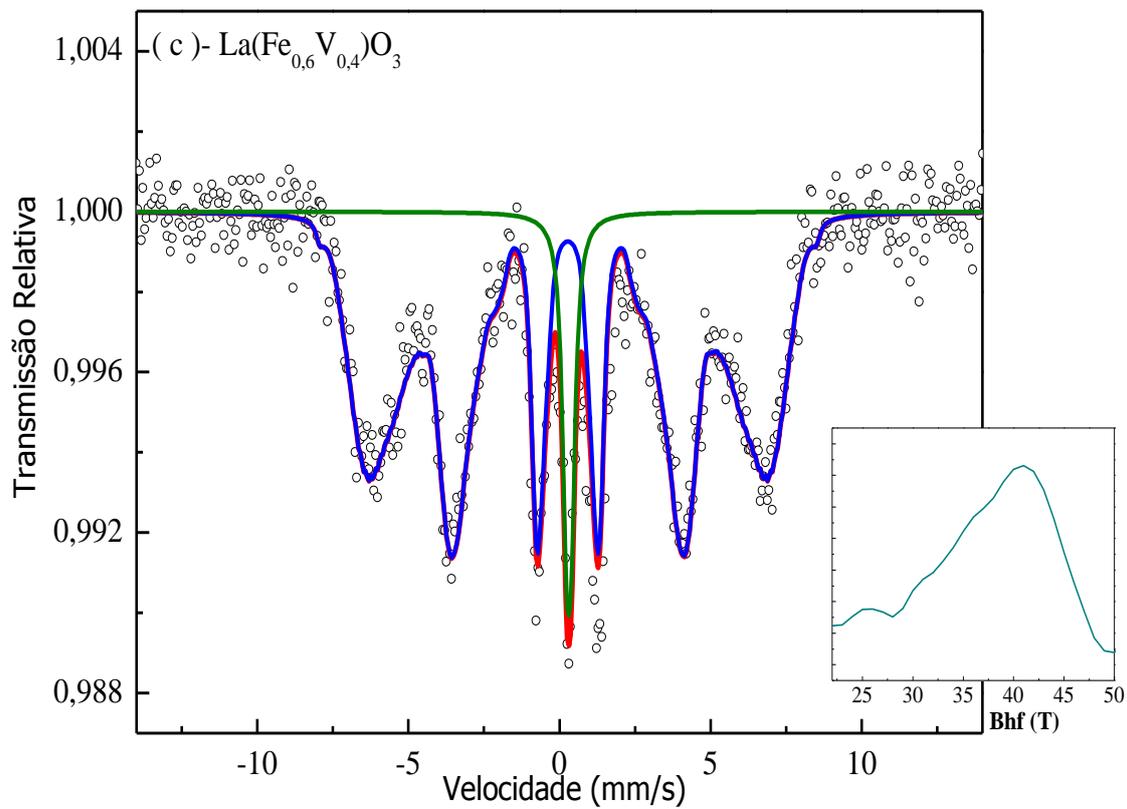


Figura 4.5-Continuação

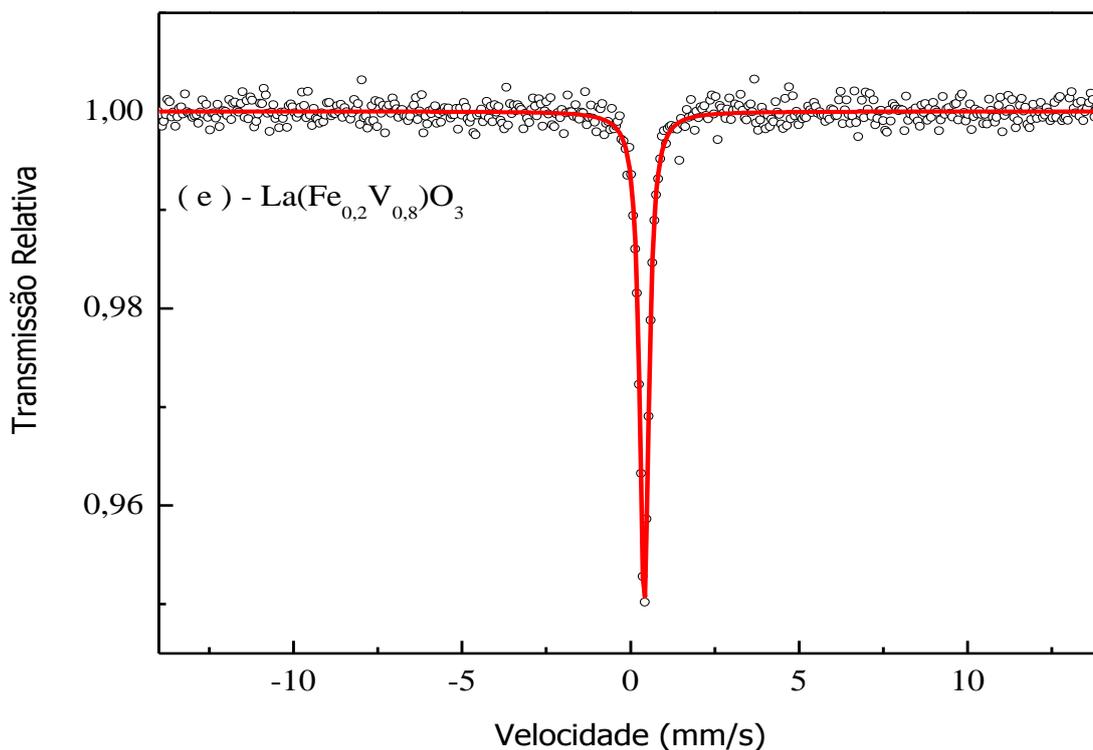


Tabela 4.2-Parâmetros hiperfinos para as mostras $\text{La}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3$.

Amostra	Sítio	δ (mm/s)	QS (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	Área (%)
LaFeO₃	Sexteto	0,36 (1)	-0,06 (2)	51,80 (1)	0,35 (1)	100
La(Fe_{0,8}V_{0,2})O₃	Dubleto	0,40 (2)	0,13 (5)	-	0,30*	1,3
	Dist. B_{hf}	0,37 (1)	-0,06 (2)	48,68 (1)	0,27*	96,3
	Sexteto	0,00*	0,00*	33,00*	0,27*	2,4
La(Fe_{0,6}V_{0,4})O₃	Dubleto	0,42 (7)	0,15 (2)	-	0,30*	92,4
	Dist. B_{hf}	0,39 (8)	0,01 (1)	36,72 (1)	0,27*	7,6
La(Fe_{0,4}V_{0,6})O₃	Dubleto	0,38 (1)	0,11 (1)	-	0,32 (1)	64,5
	Dist. B_{hf}	0,43 (4)	-	33,51 (1)	0,27*	35,5
La(Fe_{0,2}V_{0,8})O₃	Dubleto	0,41	0,07	-	0,30	100

δ relativo ao α -Fe / * parâmetro fixado no ajuste

Com base nestes resultados, pode-se observar que, em temperatura ambiente, todas as amostras apresentam deslocamento isomérico entre 0,36 mm/s e 0,43 mm/s, o que é característico do Fe^{+3} . Os valores do deslocamento isomérico e do desdobramento quadrupolar quase não apresentam variações significativas em função da variação da concentração de ferro.

Com os dados da tabela 4.2, é possível analisar graficamente o comportamento do campo magnético hiperfino em função de x . Como mostrado no gráfico da figura 4.6.

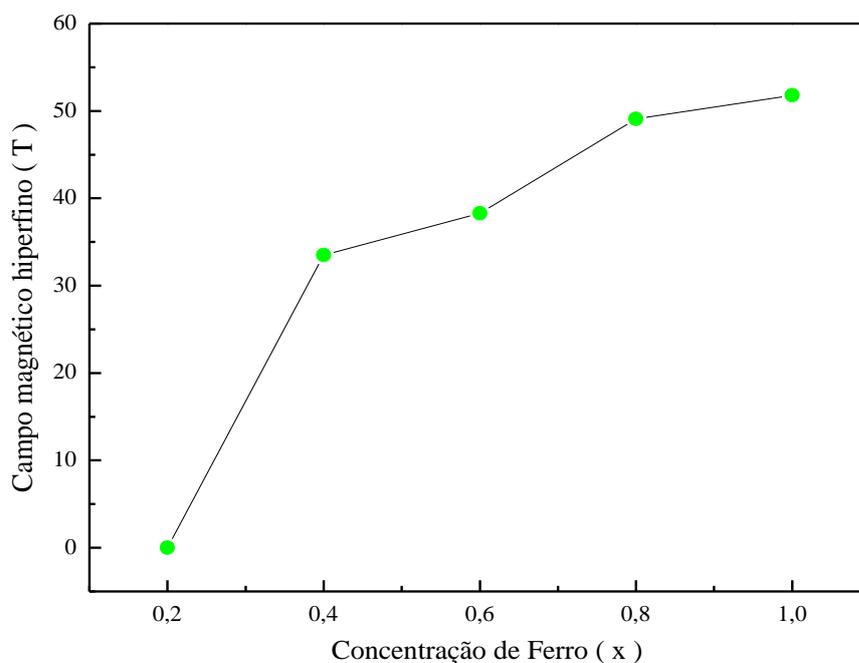


Figura 4.6 - Campo magnético hiperfino em função da concentração (x) de ferro para amostras $\text{La}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3$.

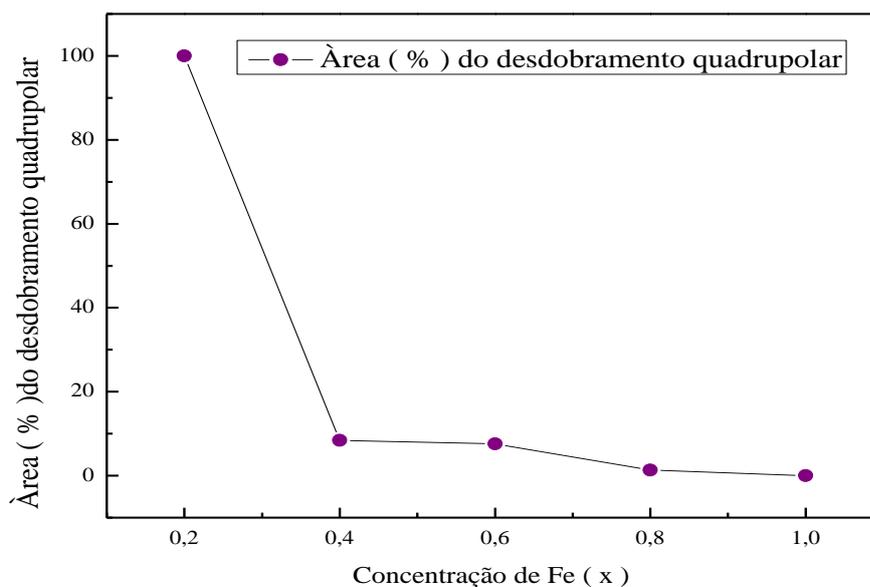


Figura 4.7 - Área do desdobramento quadrupolar em função da concentração (x) de ferro das amostras $La(Fe_xV_{1-x})O_3$.

Observa-se, ainda, que a substituição de ferro por vanádio, faz com que amostras tenham gradativamente reduzidas suas componentes magnéticas. Para as amostras ricas em ferro existe um comportamento magnético em temperatura ambiente. Mas, conforme a quantidade de vanádio aumenta, o sexteto dá lugar a uma distribuição de campo magnético hiperfino, simultaneamente surge um discreto dubleto, revelando que as amostras passam por uma transição magnética em temperatura ambiente, o que fica claro nas amostras $La(Fe_{0,6}V_{0,4})O_3$ e $La(Fe_{0,4}V_{0,6})O_3$.

Na figura 4.6 fica evidente que o, campo magnético hiperfino diminui monotonicamente conforme é reduzida a concentração de ferro nas amostras.

Na figura 4.7 é possível observar que a área da fase paramagnética diminui conforme a quantidade de ferro aumenta nas amostras,

consequentemente a fase magnética responde de maneira inversa aumentando.

Conforme reportado no capítulo 2, em temperatura ambiente o composto LaVO_3 é paramagnético[30] e o LaFeO_3 é antiferromagnético[16]; logo, partindo do LaVO_3 , substituindo o vanádio parcialmente por ferro as temperaturas de transição magnética se alteram, isto é, aumentam.

Assim pode-se, concluir que as substituições de vanádio por ferro elevam a temperatura de transição magnética, para, as amostras em temperatura ambiente, para concentrações de vanádio em 80% a amostra é puramente paramagnética, entre 40% e 60% as amostras estão aparentemente passando por uma transição magnética e em 20% a amostra é em sua maioria ferromagnética, porém ainda apresentam uma pequena componente paramagnética.

A figura 4.8 mostra as medidas de Mössbauer em baixa temperatura da amostra $\text{La}(\text{Fe}_{0,2}\text{V}_{0,8})\text{O}_3$, com espectros obtidos a 18 K, 100 K, e 150 K, na tabela 4.3 são listados os parâmetros hiperfinos.

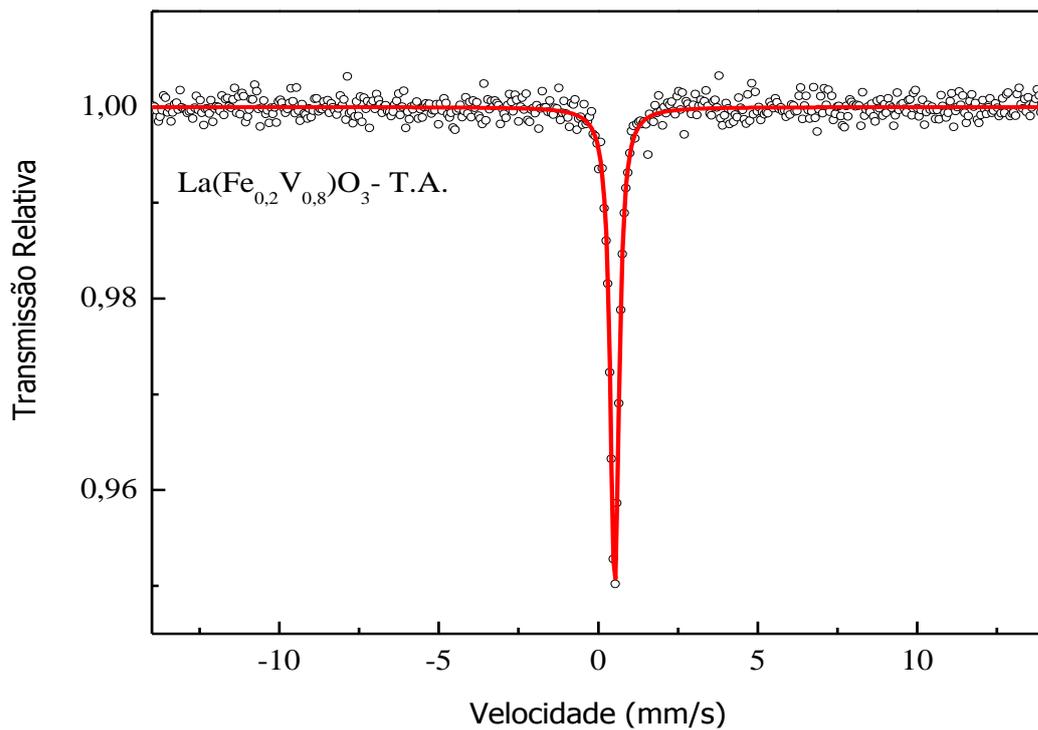


Figura 4.8- Espectros Mössbauer da amostra La(Fe_{0,2}V_{0,8})O₃

— distr. de B_{hf} , — dupletto, — sexteto, — sexteto

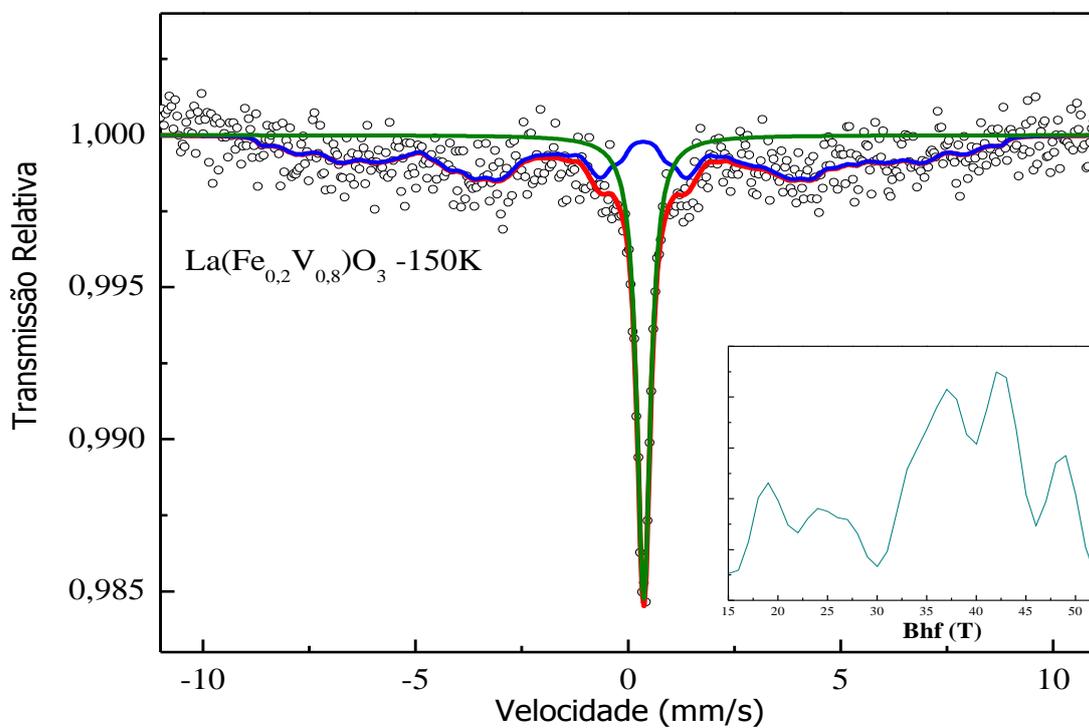


Figura 4.8-Continuação

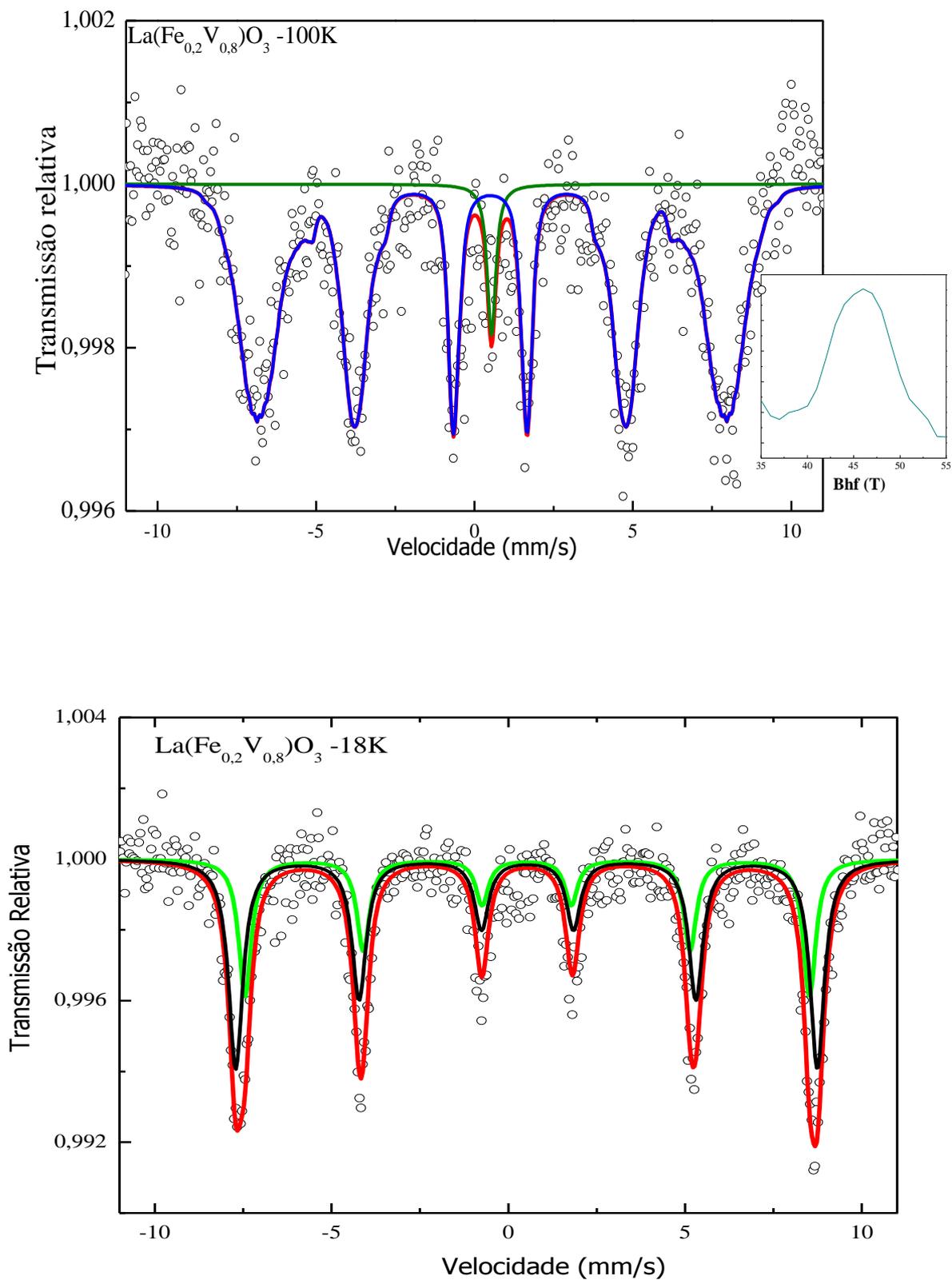


Tabela 4.3- Parâmetros hiperfinos em baixa temperatura da amostra $\text{La}(\text{Fe}_{0,2}\text{V}_{0,8})\text{O}_3$

Temperatura	Sítio	$\delta(\text{mm/s})$	QS(mm/s)	$B_{\text{hf}}(\text{T})$	$\Gamma(\text{mm/s})$	Área (%)
T.A	Dubleto	0,41 (2)	0,07 (2)	-	0,30 (1)	100
150 K	Dubleto	0,48 (1)	0,07 (6)	-	0,37 (3)	36,9
	Dist. B_{hf}	0,33 (4)	-0,28 (8)	35,75 (9)	0,27*	63,1
100 K	Dubleto	0,54*	0,07*	-	0,37*	4,2
	Dist. B_{hf}	0,52 (1)	0,05 (2)	45,14 (9)	0,27*	95,8
18 K	Sexteto	0,53 (7)	-0,03 (1)	51,00 (9)	0,49 (3)	63,1
	Sexteto	0,53 (1)	-0,01 (2)	50,00 (9)	0,44 (6)	36,9

Em temperatura ambiente a amostra apresenta apenas um dubleto, o que sugere que para essa temperatura a mesma possui um comportamento paramagnético, para a temperatura de 150 K é observado uma distribuição de campo magnético e um dubleto, assim para essa temperatura a amostra começa a apresentar uma componente magnético o que indica que a mesma está passando por um processo de transição, de um estado não magnético para um estado magnético, em 100 K a componente paramagnética é menos evidente e a distribuição de campo magnético se torna bem maior ocupando mais de 95% do espectro, em 18 K não há mais evidências de comportamento paramagnético, observa-se dois sextetos, assim a amostra passa a ter um comportamento puramente magnético o que confirma que entre 150 K e 100 K , esta estava realmente passando por uma transição magnética.

Em 18 K o espectro foi ajustado com dois sextetos, indicando que o vanádio pode estar ocupando dois sítios magneticamente diferentes.

A figura 4.9 apresenta o campo magnético hiperfino em função da variação da temperatura.

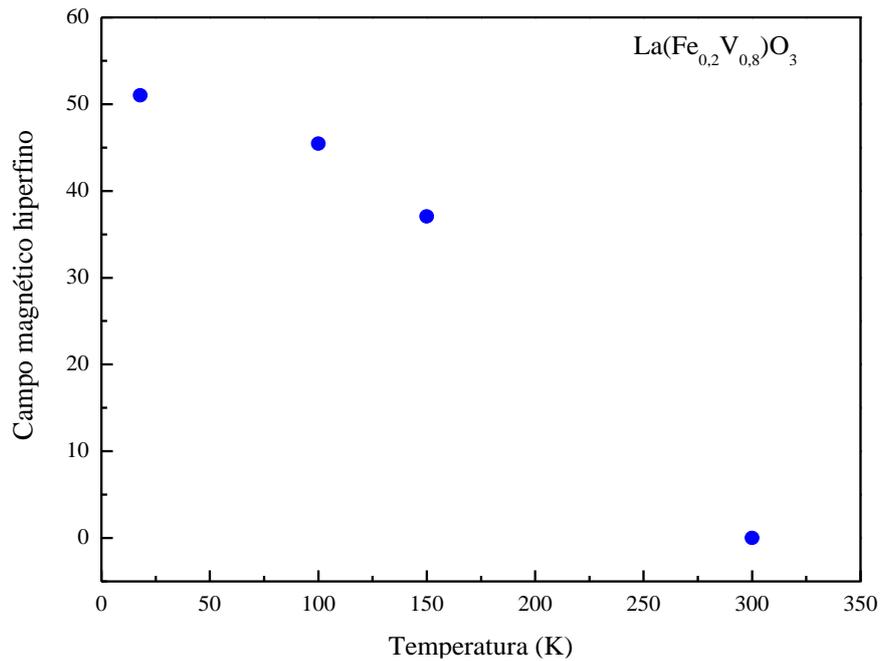


Figura 4.9- Campo magnético hiperfino em função da temperatura.

Através da figura 4.9 observa-se que o campo magnético aumenta conforme a temperatura diminui, logo a amostra passa de um comportamento paramagnético em 300 K para um comportamento magnético em 18 K. A figura 4.10 mostra a variação da área do Bhf e da área do desdobramento quadrupolar em função da temperatura.

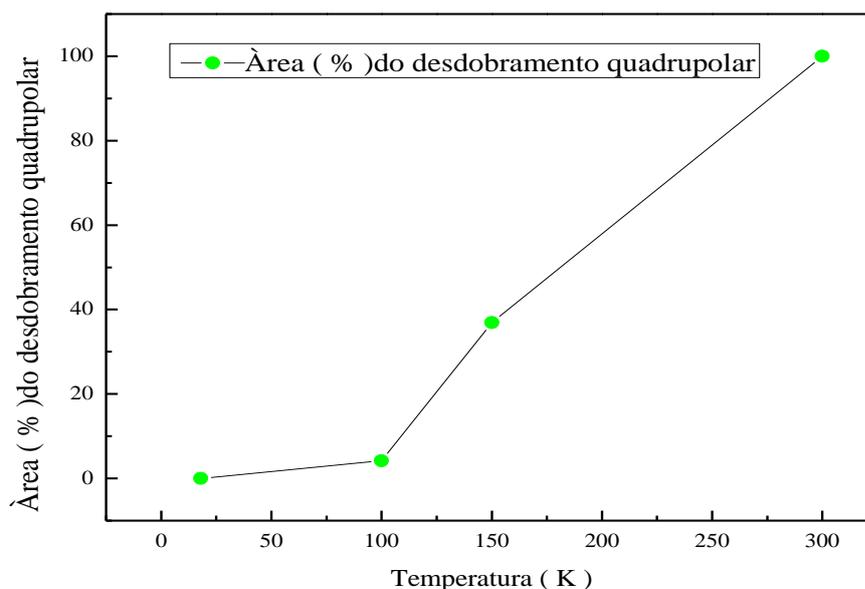


Figura 4.10- Área do desdobramento quadrupolar em função da temperatura.

Com base na figura 4.10 e na tabela 4.3 é possível observar que a área da componente paramagnética aumenta com o aumento da temperatura, variando inversamente com a área da componente magnética, isto é conforme a área do campo magnético hiperfino diminui (para baixas temperaturas) a do desdobramento quadrupolar aumenta (temperatura ambiente).

Este comportamento é similar ao da área em função do desdobramento quadrupolar em função da concentração de ferro (fig. 4.7), o que sugere que tanto a variação da concentração de ferro quanto a variação da temperatura são responsáveis por mudanças do comportamento magnético.

5 CONCLUSÕES

- 1- Perovskitas do tipo $\text{La}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3$, foram sintetizadas por reação de estado sólido e por fusão em forno à arco, sendo estas monofásicas ou com fases secundárias minoritárias.
- 2- Em temperatura ambiente todas as amostras apresentaram simetria ortorrômbica e grupo espacial $Pbnm$ e o ferro e o vanádio possuem valência +3, ocupando o mesmo sítio cristalográfico. Os parâmetros de rede a , b e c , (bem como o volume da célula unitária), aumentam linearmente conforme há a substituição do vanádio pelo ferro.
- 3- A descrição do comportamento magnético do sistema com menor concentração de ferro apresentou-se extremamente complexa, necessitando de medidas adicionais.
- 4- Os parâmetros hiperfinos revelam que a substituição de ferro por vanádio além de alterar os parâmetros de rede e o volume da célula unitária, também alteram gradativamente o comportamento magnético das amostras ou seja a introdução do ferro na estrutura do ortovanadato aumenta a temperatura de transição magnética.
- 5- O aumento do percentual de ferro, no sítio B, faz com que as amostras passem por uma transição magnética em temperatura ambiente, de modo que a componente magnética fica mais evidente com o aumento da concentração de ferro nas mesmas.
- 6- Em baixa temperatura, a espectroscopia Mössbauer revela que o vanádio passa a ocupar dois sítios magneticamente distintos.

APÊNDICE-A

Magnetometria

As medidas de magnetização foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal da Rio de Janeiro. Estas foram obtidas utilizando um sistema comercial de medida de propriedades físicas, um PPMS (Physical Properties Measurement System), fabricado pela Quantum Design. A técnica utilizada para obtenção das propriedades magnéticas foram, medidas de magnetização por temperatura em um magnetômetro de amostra vibrante (M.A.V ou do inglês: V.S.M / Vibrating Sample Magnetometer) e magnetização por campo aplicado.

O valor do campo magnético foi fixado e mediu-se a magnetização em função da temperatura, por três procedimentos diferentes:

- Modo ZFC (*Zero Field Cooled*): a amostra é esfriada sem campo magnético e a medida de magnetização é feita enquanto a amostra é aquecida.
- Modo FCC (*Field Cooled Cooling*): a amostra foi esfriada na presença de campo magnético enquanto a medida de magnetização foi realizada.
- Modo FCW (*Field Cooled Warming*): a magnetização foi medida no processo de aquecimento de uma amostra previamente esfriada na presença de campo.

As curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC, FC, e FWC) foram medidas para as amostras LaVO_3 e $\text{La}(\text{Fe}_{0,4}\text{V}_{0,6})\text{O}_3$. As curvas FC e FWC, foram obtidas com campo aplicado de 0,2 T. Para a amostra $\text{La}(\text{Fe}_{0,4}\text{V}_{0,6})\text{O}_3$, também foram realizadas medidas magnetização por campo aplicado, em 200 K (ZFC), e 10 K (ZFC e FC), com campo aplicado

de 9 T). As figuras 1.1A, 1.2A e 1.3A apresentam as respectivas curvas de magnetização.

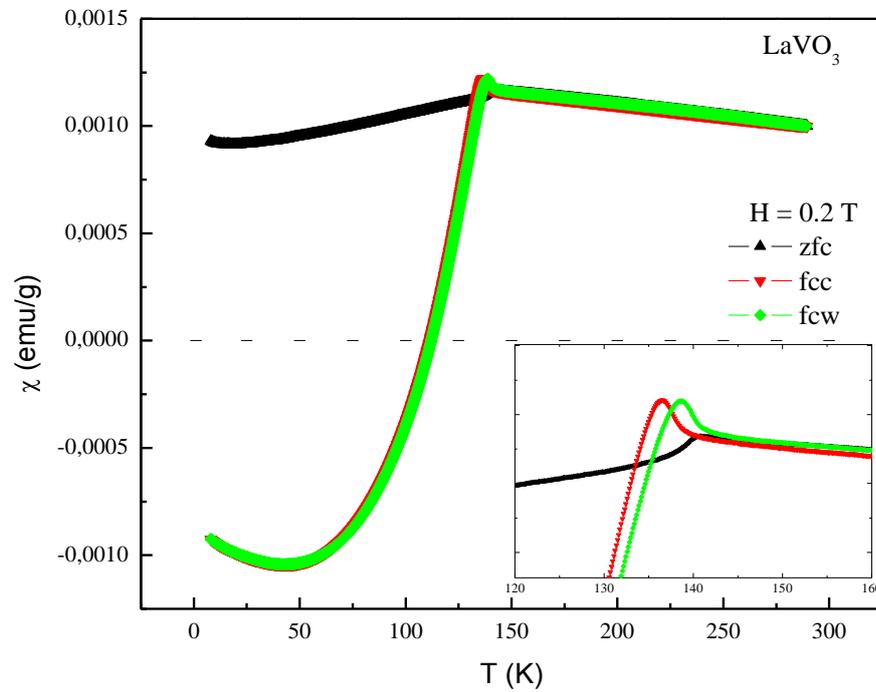


Figura 1.1A - Susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra LaVO_3 .

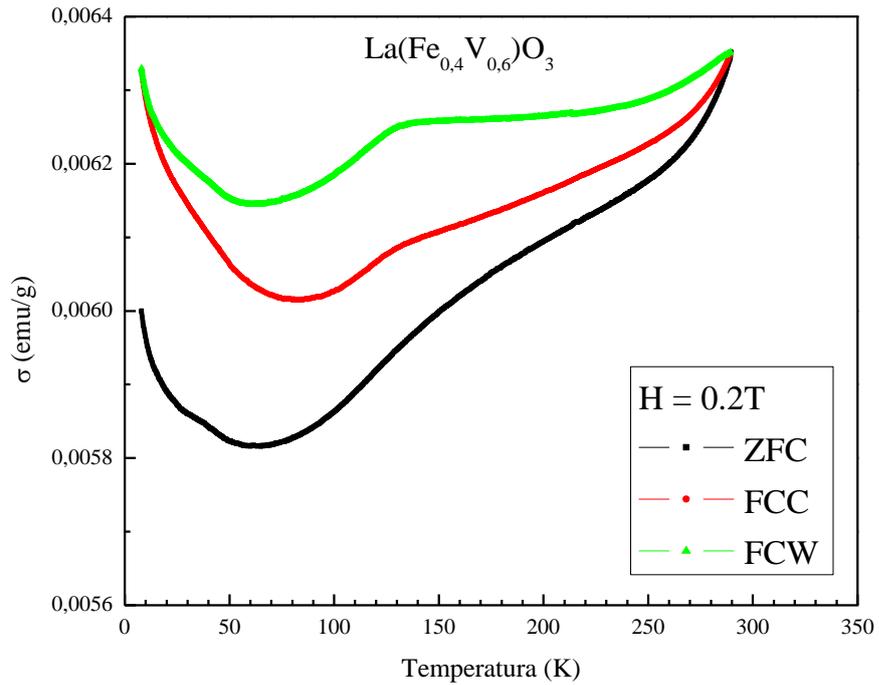


Figura 1.2A- Momento magnético em função da temperatura para a amostra $\text{La}(\text{Fe}_{0.4}\text{V}_{0.6})\text{O}_3$.

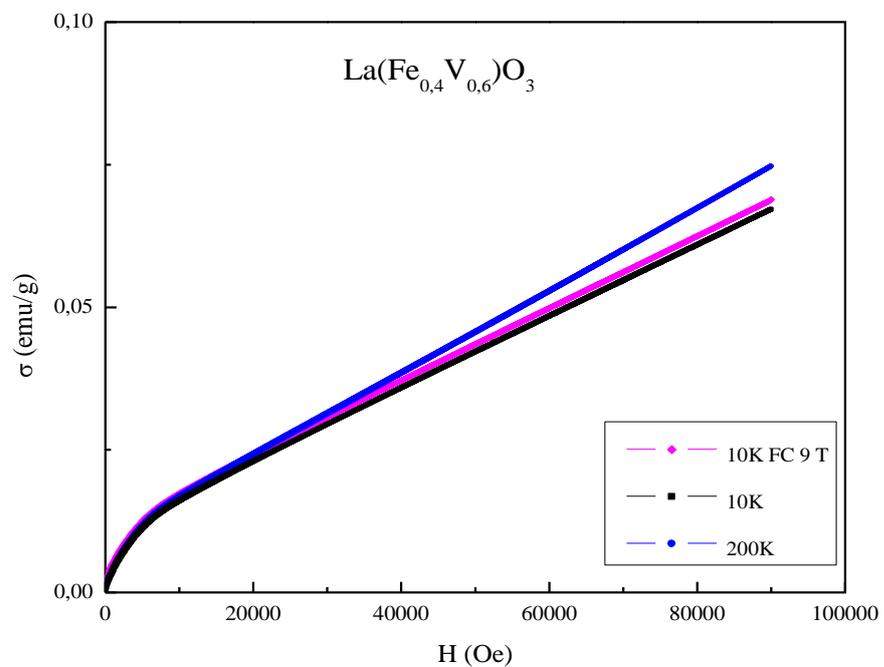


Figura 1.3A-Momento magnético em função do campo magnético Para a amostra $\text{La}(\text{Fe}_{0.4}\text{V}_{0.6})\text{O}_3$.

A figura 1.1A apresenta a curva de magnetização em função da temperatura. É possível observar que em, aproximadamente, 135 K há uma transição magnética, o que reproduz a temperatura de ordenamento magnético para a amostra LaVO_3 , como reportado por Sakurai. Após a transição, observa-se uma queda na magnetização, chegando esta a valores negativos, e voltando a crescer em torno de 50 K, fato também reportado na literatura e classificado como diamagnetismo anômalo. Conforme visto no capítulo 2, tal fenômeno é fruto de várias discussões, não havendo ainda uma teoria que o explique concretamente, assim, para compreender melhor as origens e implicações de tal fenômeno um estudo mais detalhado está em andamento. Na figura 1.2A, não é possível observar uma região característica de transição magnética, logo pode-se concluir que a substituição do vanádio pelo ferro no sítio B, altera a temperatura de ordenamento magnético. Para a amostra $\text{La}(\text{Fe}_{0,4}\text{V}_{0,6})\text{O}_3$, acredita-se que tal ordenamento ocorra acima da temperatura ambiente, não sendo possível observar tal fenômeno, próximo a 130 K há uma queda nos valores da magnetização e em torno de 50 K a magnetização volta a crescer, porém neste caso a magnetização não chega a valores negativos. A figura 1.3A, sugere que após o ordenamento magnético a amostra passa a apresentar características antiferromagnéticas, comportamento similar ao das amostras LaFeO_3 e LaVO_3 .

APÊNDICE-B

Difratometria de Raios X em Baixa Temperatura

Para a amostra LaVO_3 , foi realizada, uma medida de difração de raios X em 93 K, objetivando verificar a transição estrutural apontada por Bordet [24]. A amostra LaVO_3 utilizada para nesta medida foi preparada conforme descrito no capítulo 3. Neste caso, afim de eliminar a fase secundária (LaVO_4), após a fusão a amostra foi tratada a 1073 K, por 40 min.

Para a medida em baixa temperatura foi empregado um módulo de baixa temperatura, que é composto por um controlador de temperatura e um controlador de fluxo de nitrogênio (ambos da marca Anton Paar, acoplados ao difratômetro Shimadzu).

As figuras 1.1B e 1.2B mostram os difratogramas (experimental e refinado) da amostra LaVO_3 , obtidos em temperatura ambiente e em baixa temperatura, respectivamente.

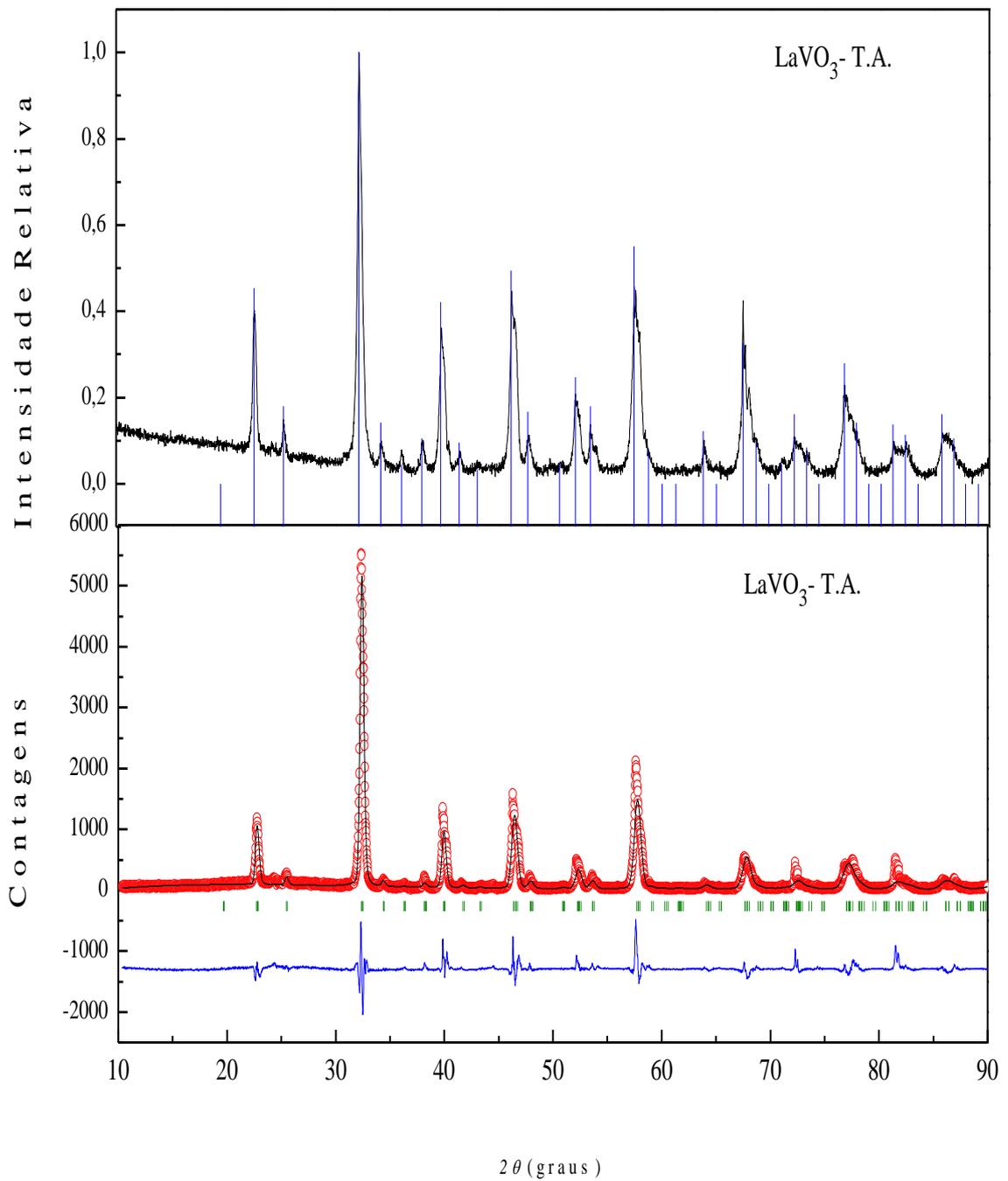
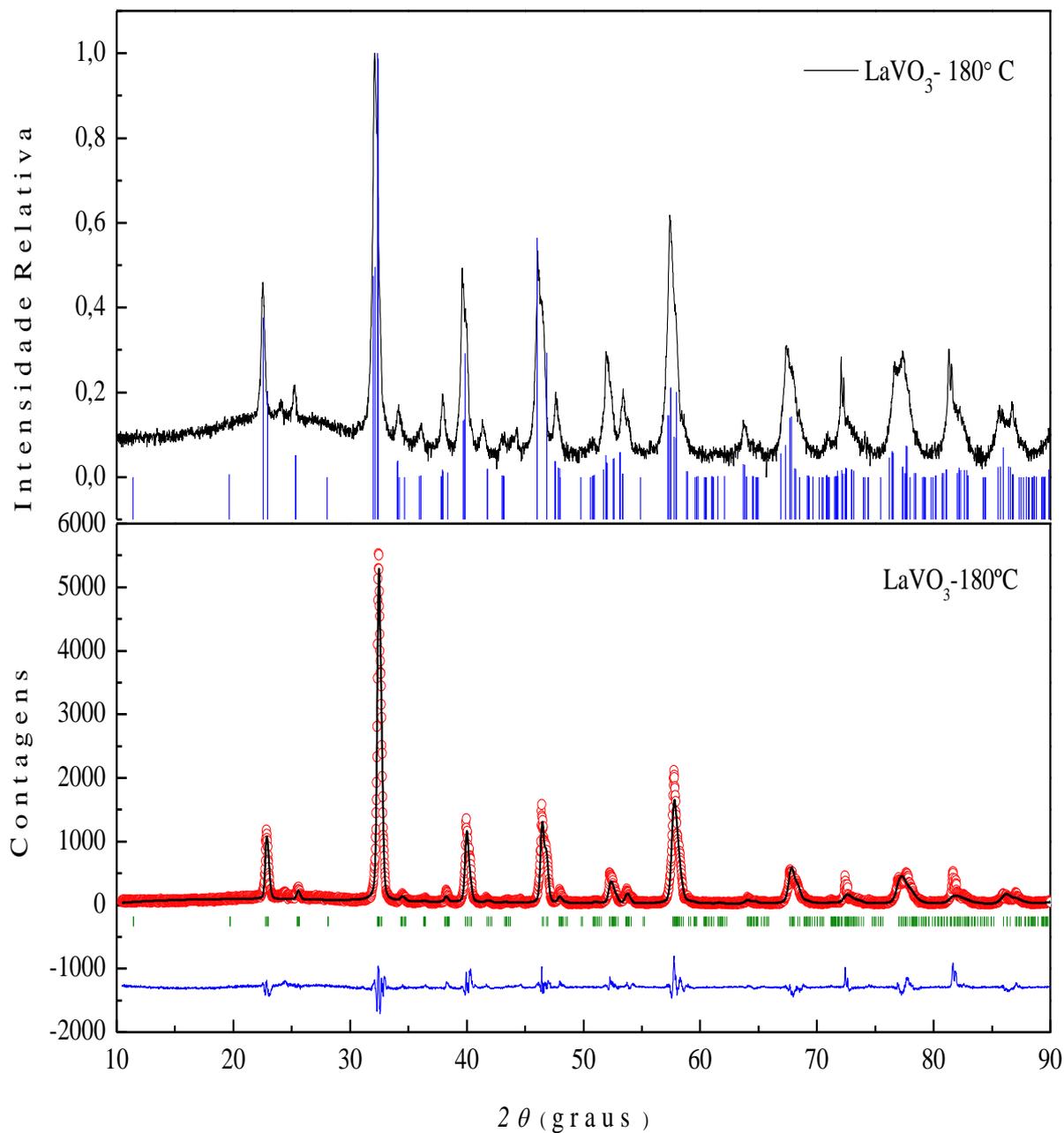


Figura 1.1B – Difratoograma da amostra LaVO_3 em temperatura ambiente

Figura 1.2B- Difratoograma da amostra LaVO_3 a 93K

O difratograma experimental e o refinamento em temperatura ambiente revelam que o composto cristaliza com estrutura ortorrômbica, sem apresentar impureza. Os parâmetros estruturais podem ser visualizados na tabela 1.1.

Tabela 1.1.- Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld para a amostra LaVO_3 em temperatura ambiente.

Grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	R _{wp}	R _{exp}
<i>Pnma</i>	5,5441 (8)	7,8168 (2)	5,5443 (1)	240,27 (3)	18,0	7,8

Em baixa temperatura, o difratograma experimental não apresenta diferença aparente, se comparado ao difratograma obtido em temperatura ambiente. Num primeiro momento, isto sugere que a amostra não transita de ortorrômbica para monoclinica, com o decréscimo da temperatura. Entretanto, o refinamento Rietveld com grupo espacial *P1121/a* (monoclinico) apresenta parâmetros de confiabilidade melhores que os do refinamento que considera o sistema como ortorrômbico. Os parâmetros – para uma rede monoclinica - podem ser visualizado na tabela 1.2.

Tabela 1.2.- Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld para a amostra LaVO_3 .

Temperatura	Grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	R _{wp}	R _{exp}
93 K	<i>P1121/a</i>	5,5192(9)	7,7593(9)	5,5353(9)	237,04(6)	19,6	8,10

Este resultado impulsionou a realização de medidas mais rigorosas, feitas em determinados intervalos angulares, particularmente em regiões onde os dois sistemas, monoclinico e ortorrômbico, revelam diferenças no perfil difratométrico. Uma destas medidas é mostrada na figura 1.1C. Verifica-se que ambos os perfis experimentais – medidos a TA e 93 K - são diferentes, consistentemente com simulações numéricas de ambos os

perfis, feitas através do FullProf. Evidentemente que, novamente, trata-se de um resultado que estimula a continuidade das pesquisas neste tema.

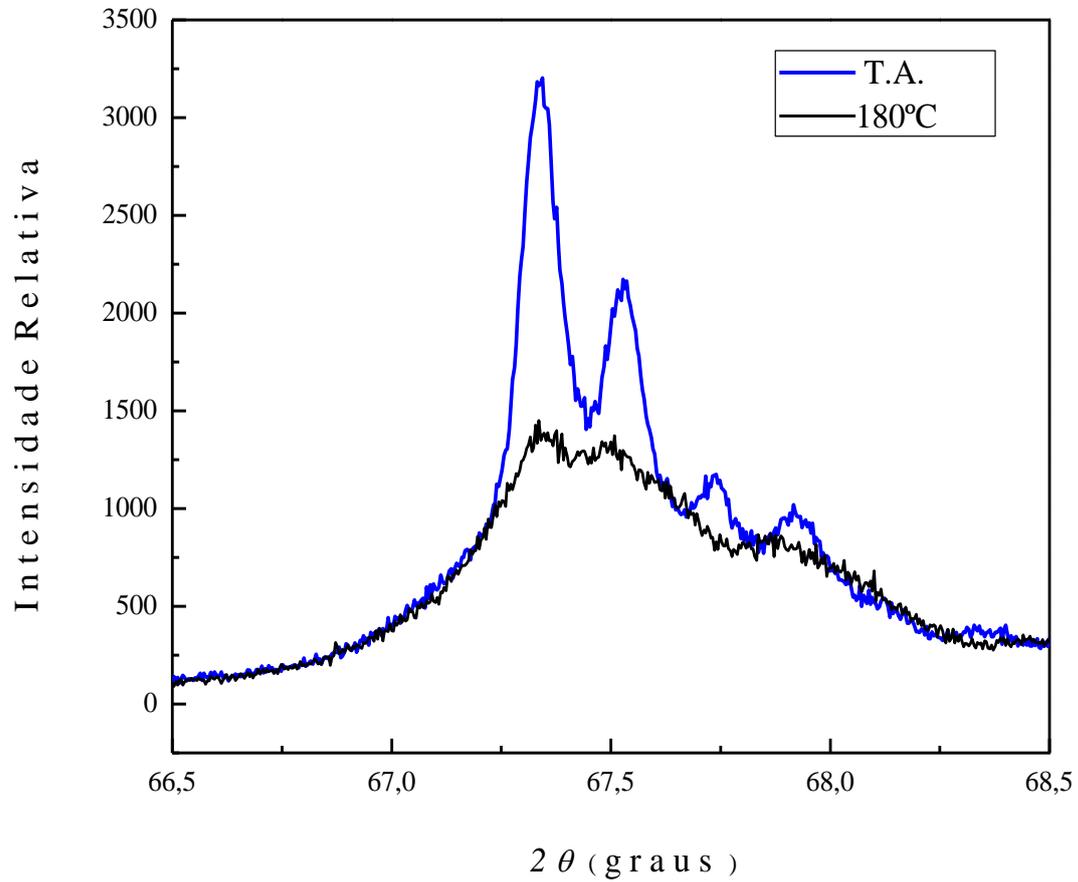


Figura 1.1C - Difratograma experimental de alta contagem em temperatura ambiente e em baixa temperatura

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Callister, William D., 1940- **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**/ William D. Callister Jr., David G. Rethwisch; Tradução Sergio Murilo Stamile Soares; revisão técnica José Roberto Moraes d'Almeida- Rio de Janeiro: LTC, 2013, 817p.

[2] Y. I. Kim, P. M. Woodward, J. **Crystal structures and dielectric properties of ordered double perovskites containing Mg²⁺ and Ta⁵⁺**. Solid State Chem. 180 (2007) 2798-2807.

[3] Mingzhen Liu, Michael B. Johnston & Henry J. Snaith. **Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition**. Nature, 501 (2013) 398.

[4] V. V. Kharton, A. A. Yaremchenk, A. V. Kovalesvsky, A. P. Viskup, E.N. Naumovich and P. F. Kerko. **Perovskite-type oxides for high-temperature oxygen separation membranes**. Journal of Membrane Science. 163, nº 2 (1999) 307-3017.

[5] D. Kuscer, M. Hrovat, J. Holc, S. Bemik and D. Kolar. **Some characteristics of Al₂O₃ - and CaO - modified LaFeO₃ – based cathode**

materials for solid oxide full cells. Journal of Power Sources. 61, (1996) 161-165.

[6] Elbio Dagotto, Takashi Hotta, Adriana Moreo. **Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation**, National High Magnetic Field Laboratory and Department of Physics, Florida State University, Tallahassee, FL 32306, USA Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwa-No-Ha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan Received October 2000; editor: D.L. Mills.

[7] Y. Ren, T.T.M. Palstra, D.I. Khomski, A.A. Nugroho, A.A. Menowsky, G.A. Sawatsky, **Magnetic properties of YVO_3 single crystals.** Physical Review, B 62 (2000) 6577–6586.

[8] Tatsumi Ishihara. Structure and Properties Of Perovskites Oxides. In: Tatsumi Ishihara. **Perovskites Oxides for Solid Oxide Full Cells. Full Cells and Hydrogen Energy.** New York :Springer 2009. 297p.

[9] H. Tanaka, M. Misono. **Advances in designing perovskite catalysts.** Solid State and Materials Science. Vol. 5- (2001) 381–387.

[10] Departamento de Física -UFPR. Disponível em: <http://fisica.fpr.br/jfreire/EstadoSolido/perovskite.jpg>. Acessado em 30/01/2014.

[11] M. Idrees, M. Nadeem, Matiullah Shahand T J Shin. **Anomalous octahedral distortions in $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$** . J. Phys. D: Appl. Phys. 44 (2011) 455303.

[12] G. Koster. **Artificially layered oxides by Pulsed Laser Deposition**. Proefschrift Universiteit Twente, Enschede. ISBN 9036513367 - (1999).

[13] R. L. White. **Review of Recent Work on the Magnetic and Spectroscopic Properties of the Rare Earth Orthoferrites**. Journal of applied Physics. 40, nº 31 (1969).

[14] Oana Mihai, Steinar Raaen, De Chen and Anders Holmen. **Preparation of stable cubic LaFeO_3 nanoparticles using carbonnanotubes as templates**. J. Mater. Chem. A, 1 (2013) 7006–7011.

[15] C. Vázquez-Vázquez, P. Kögerler, and M. A. López-Quintela. **Preparation of LaFeO_3 particles by sol-gel technology**. J. Mater. Res., 13, nº 2, (1998).

- [16] R. Dogra, A. C. Junqueira, R. N. Saxena, A. W. Carbonari, J. Mestnik-Filho, and M. Moralles. **Hyperfine interaction measurements in LaCrO_3 and LaFeO_3 perovskites using perturbed angular correlation spectroscopy**. Physical Review B, 63, (2011).
- [17] M. Rajendran, A. K. Bhattacharya. **Nanocrystalline orthoferrite powders: Synthesis and magnetic properties**. Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 3675–3679.
- [18] S. Acharya, A. K. Deb, D. Das, P. K. Chakrabarti. **Enhanced magnetic behavior of Al substituted LaFeO_3 , $(\text{La}_{1-x})\text{Al}_x\text{FeO}_3$, $x = 0.10$ and 0.30** . Materials Letters 65 (2011) 1280–1282.
- [19] M. Sivakumar, A. Gedanken, W. Zhong, Y. H. Jiang, Y. W. Du, I. Brukental, D. Bhattacharya, Y. Yeshurunand, I. Nowik. **Sono chemical synthesis of nanocrystalline LaFeO_3** . J. Mater. Chem. 14 (2004) 764–769.
- [20] Sung H. Yoon, Seung J. Choi, Deok J. Cha, Byung K. Mim and Chul S. Kim. **Effectes of Ga substitution in $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ and 0.7)**. Journal od magnetics 7 (2002) 40-44.

- [21] M. Idrees, M. Nadeem, M. Siddique. **Role of holes states on metal to insulator transition and collapse of magnetic ordering in $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0 - 0.5$).** Current Applied Physics 13 (2013) 448 – 452.
- [22] Rajender R. Kondakindi, Kunal Karan, Brant A. Peppley. **A simple and efficient preparation of LaFeO_3 nanopowders by glycine–nitrate process: Effect of glycine concentration.** Ceramics International 38 (2012) 449–456.
- [23] Ruisheng Hu, Chun Li, Xin Wang, Yan Sun, Haixia Jia, HaiquanSu, Yulong Zhang. **Photocatalytic activities of LaFeO_3 and $\text{La}_2\text{FeTiO}_6$ in p-chlorophenol degradation under visible light.** Catalysis Communications 29 (2012) 35–39.
- [24] P. Bordet, C. Chaillout, M. Marezio, Q. Huang, A. Santoro, S-W. Cheong, H. Takagi, C. S. Oglesby and Batlogg. **Structural Aspects of the Crystallographic-Magnetic Transition in LaVO_3 around 140K.** Journal of Solid State Chemistry 106, (1993) 253-270.
- [25] Naoki Shirakawa and Masayasu Ishikawa. **Anomalous Diamagnetismo of a Perovskite LaVO_3 .** Japanese Journal of Applied Physics, 30, n° 4B, (1991) 755-756.

- [26] A. V. Mahajan, D. C. Johnston, D. R. Torgeson and F. Borsa. **Magnetic properties of LaVO₃**. Physical Review B, 46, nº 17 (1992).
- [27] Y. Ren, A. A. Nugroho, A. A. Menovsky, J. Stremper, U. Rütt, F. Iga, T. Takabatake and C. W. Kimball. **Orbital-ordering-induced phase transition in LaVO₃ and CeVO₃**. Physical Review B 67 (2003) 014107.
- [28] R.T.A. Khan, J. Bashir, N. Iqbal, and M. Nasir Khan. **Crystal structure of LaVO₃ by Rietveld refinement method**. Materials Letters 58 (2004) 1737–1740.
- [29] Hiroya Sakurai. **Spontaneous magnetization and magnetic susceptibility of LaVO₃**. arXiv:1211.7179 [cond-mat.str-el].
- [30] Sunghyun Yoon. **Crystallographic, Magnetic and Mössbauer Transition in LaVO₃**. Journl of Magnetism 12 nº 3 (2007) 108-112.
- [31] M Idrees, M Nadeem, M Mehmood, M Atif, Keun Hwa Chae and M M Hassan. **Impedance spectroscopic investigation of delocalization effects of disorder induced by Ni doping in LaFeO₃**. J. Phys. D: Appl. Phys. **44** (2011) 105401.

- [32] Frank J. Berry, Xiaolin Ren, J. Ramón Gancedo and José F. Marco. **^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy Study of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0$ and 0.5) Formed by Mechanical Milling.** *Hyperfine Interactions* 156/157 (2004) 335–340, 2004.
- [33] Tullio Caronna, Francesca Fontana, Isabella Natali Sora, Renato Pelosato. **Chemical synthesis and structural characterization of the substitution compound $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.40$).** *Materials Chemistry and Physics* 116 (2009) 645–648.
- [34] E. K. Abdel-Khalek Hany M. Mohamed. **Synthesis, structural and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ prepared by the co-precipitation method.** Springer (2012).
- [35] Shiaw-Tzong Shen and Hung-Shan Weng. **Comparative Study of Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Carbon Monoxide over the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ (B) Mn, Fe, Co, Ni) Catalysts.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 2654-2661.
- [36] A.A. Cristobal, P.M. Botta, E.F. Aglietti, M.S. Conconi, P.G. Bercoff, J.M. Porto Lopez. **Synthesis, structure and magnetic properties of distorted $\text{Y}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$: Effects of mechanochemical activation and composition.** *Materials Chemistry and Physics* 130 (2011) 1275– 1279.

- [37] V. R. Choudhary, B. S. Uphade, S. G. Pataskar. **Low temperature complete combustion of methane over Ag-doped LaFeO₃ and LaFe_{0.5}Co_{0.5}O₃ perovskite oxide catalysts.** Fuel 78 (1999) 919–921.
- [38] Caronna, T., Fontana, F., Natali Sora, I., Pelosato, R. **Chemical synthesis and structural characterization of the substitution compound La Fe_{1-x} Cu_x O₃ (x= 0-0.40).** Materials Chemistry and Physics 116 (2009) 645-648.
- [39] Karpinskii, D. V., Troyanchuk, I. O., Baerner, K., Szymczak, H. Tovar M. **Crystal structure and magnetic ordering of the La Co_{1-x} Fe_x O₃ system.** Journal of Physics: Condensed Matter. 17 (2005) 7219-7226.
- [40] Maxim V. Kuznetsov, Quentin A. Pankhurst, Ivan P. Parkin and Yury G. Morozov. **Self-propagating high-temperature synthesis of chromium substituted lanthanum orthoferrites LaFe_{1-x}Cr_xO₃ (0 ≤ x ≤ 1).** J. Mater. Chem., 11 (2001) 854-858.
- [41] M. Gateshki, L. Suescunn, S. Kolesnik, J. Mais, B. Dabrowski. **Structural and magnetic study of RFe_{0.5}V_{0.5}O₃ (R = Y, Eu, Nd, La) perovskite compounds.** Journal of Solid State Chemistry 184 (2011) 2374–2380.

[42] Flávio F. Ivashita, Valdecir Biondo, Jusmar V. Bellini, Andrea Paesano Jr., M. Cecilia Blanco, Valeria C. Fuertes, Elisa V. Pannunzio-Miner, Raúl E. Carbonio. **Synthesis, structural characterization and Mössbauer study of $\text{LnV}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ perovskites (Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho and Er)**. Materials Research Bulletin 47 (2012) 2227–2234.

[43] Flávio Francisco Ivashita, Tese: **Síntese e caracterização de Perovskitas do tipo TR ($\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_3$ (TR= La-Er, Y)**, Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciência Exatas, Pós Graduação em Física. Maringá/Pr - 2010.

[44] A. Nicholas Grundy, Bengt Hallstedt, and Ludwig J. Gauckler. **Thermodynamic Assessment of the Lanthanum-Oxygen System**. Journal of Phase Equilibria. 22 n°2 (2001) 105-113.

[45] Kostya (Ken) Ostrikov, Igor Levchenko, Uros Cvelbar, Mahendra Sunkara and Miran Mozetic. **From nucleation to nanowires: a single-step process in reactive plasmas**. Nanoscale, 2 (2010) 2012–2027.

[46] H.A. Wriedt. **The O-V (Oxygen-Vanadium) System**. Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 10 n°3 (1989).

[47] Rodrigues C. J. **Recent Advanced in magnetic structure determination by neutron poder diffraction.** Physico B: Condensed Matter 192 n° 1-2 (1993) 55-69.

[48] R. A. Brand. **Normos-90 Mössbauer Fitting Program Package** Laboratorium für Angewandte Physik Universität Duesburg (1994).

[49] Marcelo Metri Correa, João Carlos Ker, Vidal Barrón, Maurício Paulo Ferreira Fontes, José Torrent e Nilton Curi. **Caracterização de óxidos de ferro de solos do ambiente tabuleiros costeiros.** R. Bras. Ci. Solo, 32 (2008) 1017-1031.

[50] G. S. Roher. **Structure and Bonding in Crystalline Materials.** Cambridge University Press, U.K. (2004).