

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ARTHUR SANT'ANA CAVICHINI

**DETERMINAÇÃO DA REDE MAGNÉTICA DA
PEROVSKITA DUPLA $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ ATRAVÉS
DE DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS.**

VITÓRIA
2018

ARTHUR SANT'ANA CAVICHINI

**DETERMINAÇÃO DA REDE MAGNÉTICA DA
PEROVSKITA DUPLA $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ ATRAVÉS DE
DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, para a obtenção de Título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando

VITÓRIA
2018

ARTHUR SANT'ANA CAVICHINI

**DETERMINAÇÃO DA REDE MAGNÉTICA DA
PEROVSKITA DUPLA $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ ATRAVÉS DE
DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, para a obtenção de Título de Doutor em Física.

Apresentada em 23 de Agosto de 2018

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando (Orientador)
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr^a. Márcia Carvalho de Abreu Fantini
Universidade de São Paulo

Prof. Dr^a Eliana Navarro dos Santos Muccillo.
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade
de São Paulo

Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli
Universidade Federal de Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Haimon Diniz Lopes Alves
Universidade Estadual do Rio de Janeiro

Aos meus avós paternos Luiz (In Memoriam) e Ana (In Memoriam).

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer à minha família pelo total apoio e compreensão durante essa caminhada, especialmente

À minha mãe Elizabeth por todo apoio, esforço, compreensão e ensinamentos, e ao meu irmão Ricardo.

Agradecer aos meus avós maternos Luiz (In Memoriam) e Ana (In Memoriam) que sempre me apoiaram e acreditaram em mim.

À minha tia Nina e à minha prima Thaís pelo apoio constante, carinho e compreensão em todos os momentos.

À minha companheira Rafaela pelo total apoio, carinho e compreensão incondicional em todos os momentos, principalmente os difíceis. À sua família, principalmente seus pais, Rubens e Silênia, pelo apoio, compreensão e acolhida nesses momentos.

A todos os meus amigos, que não me abandonaram nas horas difíceis.

Ao professor Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando pela total orientação, extremo incentivo, paciência e confiança em mim.

Ao Professor Dr. Eduardo Granado pela grande contribuição científica, oportunidades, dúvidas respondidas e apoio para a pesquisa.

Aos colegas de laboratório Vinícius, Jefferson, Anderson, Prof. Passamai e Prof. Carlos Augusto.

Ao Laboratoire Léon Brillouin pelo tempo cedido nos difratômetros G4-1 e 3T-2.

Ao Institute Laue-Langevin pela oportunidade de participar da FullProf School 2015.

Aos membros da banca por terem aceitado o convite.

Ao CNPQ pela bolsa de Doutorado e fomento deste trabalho.

“Sou quase igual meu irmão positivo,
um pouco mais pra *down* do que pra *up*,
mas não sou nada negativo, prefiro ser neutro.

Quando expulso do meu núcleo,
causo a maior confusão,
tento não ir pra uma cadeia,
com a minha reação.

Posso ser rápido ou devagar,
mas como a minha vida é curta,
não posso parar.

Quando estou quente, vejo tudo de perto,
quando estou frio, vejo além dos horizontes,
e coisas antes invisíveis.

Posso atrair ou repelir aqueles que encontro,
acho o mais leve,
diferencio gêmeos,
posso poderes que outros não têm.

Mas é a instabilidade dos outros,
que faz quem eu sou.

Quem sou eu? ”

Arthur Sant’Ana Cavichini

**PUBLICAÇÕES NO PERÍODO
(2014-2018)**



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>Effects of yttrium doping in ordered double perovskite $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ M.T.D. Orlando^{a,*}, A.S. Cavichini^a, J.B. Depianti^a, J.L. Passamai^a, J.R. Rocha^a, J.F. Salvador^{a,b}, C.G.P. Orlando^a^a Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, 29075-910, Brazil^b Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, 29056-255, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 April 2016

Received in revised form

13 June 2016

Accepted 14 June 2016

Available online 16 June 2016

Keywords:

Double perovskite

Yttrium doping

Ceramic

Solid solution

Crystallography

Magnetic properties

ABSTRACT

Solid-state reactions carried out in a sealed quartz tube showed that the yttrium solubility limit in the ordered double perovskite $\text{Sr}_2\text{Y}_x\text{CrReO}_6$ is $x = 0.2$. Using X-ray diffraction analysis and Rietveld refinement, it was possible to confirm the existence of a solid solution with a maximum yttrium (at.%) content of 10%. The compound obtained, $\text{Sr}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{CrReO}_6$, exhibited a microstructure with grain sizes similar to those of $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$. However, it was noticed that the volume of the unit cell had increased by 0.2%. The compound $\text{Sr}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{CrReO}_6$ also exhibited an increase in magnetization of 10% with respect to that of $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ without there being a change in the critical temperature (~ 640 K) and with the characteristics of a structured crystalline solid solution being maintained. This suggested that $\text{Sr}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{CrReO}_6$ can be used for the development and fabrication of spintronics devices.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Materials that can be used in development and fabrication of spintronics devices [1–3] have attracted great research interest in recent years. The magnetoresistance properties of these materials have generated great expectations regarding their use in novel technological applications. The ordered double perovskites with the formula $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ (A: alkaline earth; B: transition metal ion; and B': other transition metal) are among such materials and are deemed particularly attractive after the discovery of their colossal magnetoresistance at room temperature [4].

The use of these compounds in devices involving high-performance spintronics requires that their various parameters such as the Curie temperature (T_c), magnetization, and electrical conductivity be as high as possible. The Curie temperature is of particular importance since it is desirable that such compounds have a high magnetic-ordering temperature. Given this requirement, compounds with a structure similar to that of ordered double perovskites are good candidate materials, since they have a high Curie temperature and exhibit electrical conductivity characteristics similar to those of metals [5,6].

Compounds such as $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ and $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$, which have the ordered double-perovskite structure, exhibit high Curie temperatures, which are 635 K [7] and 720 K [8], respectively. Further, these compounds are stable, have previously been used to produce high-quality thin films, and can be synthesized by various techniques [9–11]. This increases the possibility of using them to create spintronics devices such as electrodes for magnetic tunnel junctions.

As reported by Philipp et al. [12] and Popov et al. [13], there is a correlation between the size of the ion positioned at the A site of a double perovskite and the magnetic moment saturation of the compound. Studies [14–16] on this correlation have shown that the Curie temperature increases when Sr in the compound $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ is replaced by a rare earth element. Researchers have also found [17,18] that the substitution of Sr^{+2} by Nd^{+3} reduces the T_c of $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$. Given these facts, many researchers believe that the magnetic behavior associated with chemical doping can be exploited for developing new and more effective compounds for spintronics devices.

Following the idea described in the previous paragraph, in this study, we investigated the effects of the partial replacement of Sr by Y in the double perovskite $\text{Sr}_{2-x}\text{Y}_x\text{CrReO}_6$. The study focused on the phase-diagram region corresponding to a solid solution ($x = 0.2$). In particular, we assessed the changes in the structural parameters and their correlation with the magnetic properties of the resultant compound.

* Corresponding author.

E-mail address: mtdorlando@gmail.com (M.T.D. Orlando).

Exotic magnetism and spin-orbit-assisted Mott insulating state in a 3d-5d double perovskite

A. S. Cavichini,¹ M. T. Orlando,¹ J. B. Depianti,¹ J. L. Passamai, Jr.,¹ F. Damay,² F. Porcher,² and E. Granado³

¹Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, Espírito Santo 29075-910, Brazil

²Laboratoire Léon Brillouin, CEA, Centre National de la Recherche Scientifique, CE-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

³“Gleb Wataghin” Institute of Physics, University of Campinas - UNICAMP, Campinas, São Paulo 13083-859, Brazil

(Received 12 December 2017; revised manuscript received 15 February 2018; published 28 February 2018)

The magnetic structure of $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ double perovskite is investigated by neutron powder diffraction and bulk magnetization, showing dominant noncollinear Mn magnetic moments [$4.35(7) \mu_B$] that are orthogonally aligned with the small Re moments [$0.22(4) \mu_B$]. *Ab initio* electronic structure calculations show that the strong spin-orbit coupling for Re 5d electrons combined with a relatively modest on-site Coulomb repulsion ($U_{\text{eff}}^{\text{Re}} \gtrsim 0.6$ eV) is sufficient to render this material insulating. This is a rare example of spin-orbit-assisted Mott insulator outside the realm of iridates, with remarkable magnetic properties.

DOI: 10.1103/PhysRevB.97.054431

I. INTRODUCTION

The identification of a spin-orbit entangled Mott insulating state in Sr_2IrO_4 triggered a quest for novel quantum phases in 5d-based materials [1–5]. In such systems with strong spin-orbit coupling (SOC), a Heisenberg Hamiltonian is not sufficient to describe the magnetic ground states and excitations, therefore alternative treatments may be necessary to describe the effect of anisotropic exchange interactions [5]. Also, the electronic correlations in 5d systems are relatively weak, and the atomic moments are normally small compared to the 3d counterparts. Alternating 3d and 5d ions in an ordered double perovskite structure offers a possible pathway to investigate ground states arising from the combination of strong SOC in 5d ions and strong electronic correlation in 3d ions. An example is $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ (CMRO), which was previously described as a ferromagnetic insulator with a small saturation magnetization of $0.9 \mu_B/\text{f.u.}$ and coercive field of 4 T [6], also showing Mn valence close to +2 [7,8]. In this paper, an unusual magnetic structure is demonstrated, with dominating Mn moments forming a largely canted sublattice, while weak Re moments are orthogonally aligned with Mn moments. Electronic structure calculations reveal that a combination of Re SOC and electronic correlations renders this material insulating, revealing a determinant role of the Re moments to the overall electronic and magnetic behavior of this material.

II. EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL DETAILS

The polycrystalline CMRO sample was synthesized by solid state reaction [8]. dc-magnetization and magnetic susceptibility measurements were performed in a commercial platform. Cold neutron powder diffraction (c-NPD) measurements were taken at the G4-1 instrument of Laboratoire Léon Brillouin (LLB), using a highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) monochromator with vertical focusing and $\lambda = 2.43 \text{ \AA}$, a two-axis diffractometer and a BF_3 multicell detector with 80° aperture and 0.1° resolution. High resolution thermal neutron powder diffraction (t-NPD) measurements were also taken, and

details are given in the Appendix. The sample was kept sealed under He atmosphere in a vanadium can and mounted into the cold finger of a LHe cryostat. The powder diffraction data were independently analyzed using the Fullprof [9] and GSAS [10] suites, with similar results. The refined degree of Mn/Re antisite disorder is 0.6(7)%. The Re^{6+} magnetic form factor was taken from Ref. [11]. *Ab initio* electronic structure calculations were carried out with relativistic density-functional theory using the QUANTUM ESPRESSO package [12] under the generalized gradient approximation, using the Perdew, Burke, and Enzerhof exchange-correlation potential [13] and the projector augmented wave method [14,15]. The energy cutoffs for the wave functions and charge density were 57 and 702 Ry, respectively. The atomic-projected magnetizations were obtained by a self-consistent field (scf) calculation using a $6 \times 6 \times 4$ Monkhorst-Pack grid of k points. The density of states was obtained from a subsequent non-scf calculation with a denser $12 \times 12 \times 8$ k -point grid, using 0.03 eV Gaussian broadening. The experimental crystal structure was employed as input of our calculations.

III. RESULTS AND ANALYSIS

A. Bulk magnetization and dc-magnetic susceptibility

Figure 1(a) shows $M(T)$ curves of CMRO for $H = 0.1$ and 5 T. The zero-field cooled (ZFC) magnetization with $H = 0.1$ T is negligible up to 70 K, shows a peak at $T_{\text{max}} = 100$ K, and a paramagnetic transition at $T_c = 121$ K. The $H = 0.1$ T field-cooling (FC) curve follows the ZFC one above T_{max} , retaining a significant magnetization ($\sim 0.5 \mu_B/\text{f.u.}$) below T_{max} . The $H = 5$ T FC magnetization also shows a transition at T_c and a peak at T_{max} , reaching $M = 0.7 \mu_B$ at the base T . The inverse magnetic susceptibility χ^{-1} taken with $H = 0.1$ T, also shown in Fig. 1(a), follows a Curie-Weiss law in the high- T limit, $\chi^{-1} = (T - \theta_{CW})/C$ with $\theta_{CW} = 70$ K and $C = 1.42 \times 10^{-2} \text{ Km}^3/\text{mol}$, with relevant deviations from this law below ~ 150 K [see Fig. 1(a)]. The positive value of θ_{CW} indicates mostly ferromagnetic exchange interactions between the dominant magnetic



Contents lists available at ScienceDirect

Physics Letters A

www.elsevier.com/locate/pla



Correlation among the effective mass (m^*), λ_{ab} and T_c of superconducting cuprates in a Casimir energy scenario



M.T.D. Orlando, A.N. Rouver, J.R. Rocha, A.S. Cavichini*

Universidade Federal do Espírito Santo, Vitoria, Espirito Santo 29075-910, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 February 2018
 Received in revised form 29 March 2018
 Accepted 1 April 2018
 Available online 4 April 2018
 Communicated by R. Wu

Keywords:

Casimir effect
 Superconductivity
 Condensate energy

ABSTRACT

The relevance of the Casimir effect, discovered in 1948, has recently been pointed out in studies on materials such as graphene and high-temperature superconducting cuprates. In particular, the relationship between Casimir energy and the energy of a superconducting condensate with anisotropy characterized by high bidimensionality has already been discussed in certain theoretical scenarios. Using this proposal, this work describes the relationship between the effective mass of the charge carriers ($m^* = \alpha m_e$) and the macroscopic parameters characteristic of several families of high- T_c superconducting cuprates (Cu-HTSC) that have copper and oxygen superconducting planes (Cu-O). We have verified that an expression exists that correlates the effective mass, the London penetration length in the plane λ_{ab} , the critical temperature T_c and the distance d between the equivalent superconducting planes of Cu-HTSC. This study revealed that the intersection between the asymptotic behavior of α as a function of T_c and the line describing the optimal value of $\alpha \simeq 2$ ($m^* \simeq 2m_e$) indicates that a nonadiabatic region exists, which implies a carrier-lattice interaction and where the critical temperature can have its highest value in Cu-HTSC.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The Casimir effect appears to be increasingly important in understanding the interactions in various areas of physics [1], especially in the development of new theoretical and computational methods. In 1948, Casimir [2] predicted the existence of an attractive force between two parallel and electrically neutral conductors, which can be interpreted as a change of the zero-point energy due to fluctuation of the electromagnetic waves. This effect was called the Casimir Effect. Several studies have since focused on its experimental verification [3–6]. Other works seek to establish new models for applications in different materials. Among them, we highlight the work of Bordag [7] who, in 2006, studied the effect of Casimir energy between two thin plasma plates, modeled by Barton [8]. The Bordag model [7] proposed that an interaction can occur for interplanar distances that are of the order of the plasmons wavelength.

In 2006, Bordag et al. [9] published one of the first studies of Casimir interactions for graphene, modeling it as a plasma sheet. Based on the Bordag model [7], Kempf [10] published an article about the Casimir effect on high- T_c superconducting cuprates (Cu-

HTSC), also modeling them as plasma sheets. In this work, Kempf [10] described CuO₂ planes as plasma sheets that interact through the forces of Casimir [2]. With this scenario, the Kempf [10] proposal relates T_c to the ratio between the number of charge carriers and their effective mass.

The high-temperature superconducting cuprates, discovered in 1986 [11], are schematically described as being formed by two structural components in their unit cell, namely: (1) a block that functions as a charge reservoir, whose general formula is MBa_{2-x}O_{4-d}, (with M = La, Y, Tl, Hg, Bi, x = 0, 1, 2) interspersed by (2) a set of n planes of CuO₂ (n = 1, 2, 3, 4, 5, 6) [12]. To date, the highest transition temperatures have been reported for the HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+x} compound, which belongs to the family of mercury-based cuprates. This family, represented by Hg-12(n-1)n, had the highest T_c (= 164 K) under pressure for the compound with n = 3.

The literature review reveals that Putilin et al. [13] were the first to synthesize the HgBa₂CuO_{4+d} (Hg-1201) compound, which showed T_c = 94 K. The family of Cu-HTSC with mercury (Hg) was synthesized by other groups successfully at the end of the last century [13–16]. Our group has been investigating the physical and chemical characteristics of the Hg-12(n-1)n family since 1998 [17–19].

As described, the Kempf proposal, associated with Casimir energy and the Bordag proposition, correlates the ratio between the

* Corresponding author.

E-mail address: cavichiniart@gmail.com (A.S. Cavichini).

RESUMO

Este trabalho investigou a estrutura magnética da perovskita dupla $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ a partir de difração de nêutrons por pó. Até o presente trabalho, não havia estudos conclusivos acerca de sua estrutura magnética. Com o objetivo de esclarecer essa estrutura, amostras policristalinas desse composto foram produzidas em quantidades suficientes para realizar estudos de difração de nêutrons. Aproximadamente 10 g do composto foram sintetizados em lotes a partir de reação de estado sólido em um tubo de quartzo selado a vácuo. Medidas de difração de raios X constataram cristalinidade e qualidade dos lotes. Magnetização dc em $H = 0,1$ T mostra uma transição paramagnética em $T = 121$ K, uma frustração magnética na curva de magnetização ZFC e uma magnetização significativa $M \sim 0,5\mu_B/\text{f.u}$ em FC. O ajuste da Lei de Curie-Weiss na região paramagnético em χ^{-1} teve como resultado $\theta_{CW} = 70$ K, indicando uma predominância de interações ferromagnéticas na rede. Histerese magnética ZFC em $T = 10$ K mostrou que o composto apresenta um comportamento magnético duro e um $H_c = 4$ T, indicando um acoplamento magneto-cristalino. O refinamento Rietveld dos espectros de difração de nêutrons frios em função da temperatura revelou que entre 75 K-120 K há uma expansão anômala do eixo b e uma grande contração do parâmetro c com o resfriamento, que podem estar relacionadas ao acoplamento magneto cristalino. A evolução dos momentos totais em função da temperatura mostrou que os seus valores chegam a zero próximo a T_c , e que acima de $T = 80$ K há um aumento da componente ferromagnética do Mn. Refinamento Rietveld dos espectros de difração de nêutrons térmicos mostrou que não houve transição de fase estrutural do composto em função da temperatura. Como conclusão deste trabalho, foi determinado de forma inédita que o grupo magnético $P2_1/n$ descreve a rede magnética do composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$. Tal conclusão baseou-se em uma análise cristalográfica detalhada dos picos puramente magnéticos dos espectros de difração de nêutrons frios em $T = 2$ K, utilizando o vetor de propagação $\vec{k} = (0,0,0)$. Além disso, verificou-se que as sub-redes magnéticas do Mn e Re apresentam um ordenamento AFM-A com vetores magnéticos $[2,41(3), \pm 0,8(3), 3,53(3)]$ e $[-0,16(4), 0, 0,15(4)]$, respectivamente. Constatou-se também que o vetor magnético do Re faz um ângulo de 100° em relação ao vetor magnético do Mn em mesmo z , revelando uma relação de ortogonalidade entre eles. O acoplamento magnético ortogonal entre os momentos do Mn e Re indica a predominância de uma interações de troca (exchange) antissimétrica (Dzyaloshinskii-Moriya) em comparação a interações de troca simétricas (Heisenberg). Esse acoplamento caracteriza o composto como um isolante de Mott assistido por acoplamento spin-orbita (spin-orbit-assisted Mott insulator), similar ao observado em Iridatos.

Palavras-chave: Perovskitas duplas. Difração de Nêutrons. Rede magnética. Rênio.

ABSTRACT

This work investigated the magnetic structure of the double perovskite $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ by powder neutron diffraction. Up to the present work, there were no conclusive studies about its magnetic structure. In order to clarify this structure, polycrystalline samples of this compound were produced in sufficient quantities to perform neutron diffraction studies. About 10 g of the compound were synthesized in batches by solid state reaction in a vacuum-sealed quartz tube. X-ray diffraction measurements showed crystallinity and quality of the batches. The dc magnetization with $H = 0.1$ T showed a paramagnetic transition at $T = 121$ K, a magnetic frustration on the ZFC magnetization curve and a significant magnetization of $M \sim 0.5\mu_B/\text{f.u}$ in FC. The fit of the Curie-Weiss Law in the paramagnetic region in χ^{-1} resulted in a $\theta_{CW} = 70$ K, indicating a predominance of ferromagnetic interactions in the lattice. ZFC magnetic hysteresis at $T = 10$ K showed that the compound exhibits a hard magnetic behavior and an $H_c = 4$ T, indicating a magnetocrystalline coupling. Rietveld refinement of the cold neutron diffraction spectra as a function of temperature revealed that between 75 K-120 K there is an anomalous expansion of the b axis and a large contraction of the c parameter with the cooling, which may be related to the magnetocrystalline coupling. The evolution of the total moments as a function of the temperature show that their values arrive at zero near T_c , and that above $T = 80$ K there is an increase of the ferromagnetic component of Mn. Rietveld refinement of the thermal neutron diffraction spectra showed no structural phase transition of the compound as a function of temperature. As a conclusion of this work, it has been determined of unpublished form that the magnetic group $P2_1/n$ describes the magnetic structure of the compound $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$. Such a conclusion was based on a detailed crystallographic analysis of the purely magnetic peaks of the cold neutron diffraction spectra at $T = 2$ K and using the propagation vector $\vec{k} = (0,0,0)$. Moreover, it was found that the Mn and Re magnetic sub-lattice present an A-AFM type ordering, with magnetic vectors $[2.41(3), \pm 0.8(3), 3.53(3)]$ and $[-0.16(4), 0.15(4)]$, respectively. It was also found that the magnetic vector of Re makes an angle of 100° with respect to the magnetic vector of Mn in even z , revealing an orthogonality relationship between them. The orthogonal magnetic coupling between the moments of Mn and Re indicates the predominance of an antisymmetric exchange interaction (Dzyaloshinskii-Moriya) in comparison to a symmetric exchange interactions (Heisenberg). This coupling characterizes the compound as a spin-orbit-assisted Mott insulator, similar to that observed in Iridates.

Keywords: Double perovskites. Neutron diffraction. Magnetic structure. Rhenium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação gráfica da perovskita CaTiO_3	18
Figura 2 – Possíveis arranjos dos sítios B e B' na estrutura de perovskitas duplas. . .	19
Figura 3 – Diagrama esquemático da relação dos grupo-subgrupos espaciais com os giros dos octaedros BO_6	20
Figura 4 – Representação gráfica do spins do átomos em um ordenamento paramagnético.	26
Figura 5 – .Representação gráfica da susceptibilidade magnética em função da temperatura para compostos para- e diamagnéticos.	27
Figura 6 – Representação gráfica do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para compostos para- e diamagnéticos.	28
Figura 7 – Representação gráfica do spins dos átomos em um ordenamento ferromagnético.	28
Figura 8 – Representação gráfica dos spins dos átomos em dois tipos de ordenamento antiferromagnéticos.	30
Figura 9 – Representação gráfica dos diferentes tipos de ordenamento antiferromagnéticos	30
Figura 10 – Representação gráfica do spins dos átomos em um ordenamento ferrimagnético.	30
Figura 11 – Comparação entre os comprimentos de penetração dos diferentes tipos de espalhamento em função do número atômico Z	32
Figura 12 – Comprimento de espalhamento coerente b_{coe} para nêutrons versus a ocorrência natural dos elementos atômicos (número atômico Z).	33
Figura 13 – Esquema gráfico da comparação entre as seções de choque do espalhamento de raios X e nêutrons de alguns elementos.	33
Figura 14 – Triângulos de espalhamento de nêutrons elástico e inelástico.	35
Figura 15 – Esquema gráfico da diferença entre seção de choque coerente e incoerente.	38

Figura 16 – Esquema gráfico da Lei de Bragg.	39
Figura 17 – Reação de fissão nuclear em cadeia gerada em um reator nuclear.	41
Figura 18 – Diagrama gráfico da termalização de nêutrons.	42
Figura 19 – Típico espectro de difração de nêutrons obtido em um reator nuclear de nêutrons.	42
Figura 20 – Diagrama esquemático de uma fonte pulsada de nêutrons.	43
Figura 21 – Espectro de difração de nêutrons obtido por uma fonte pulsada de nêutrons.	43
Figura 22 – Representação das reflexões magnéticas em diferentes tipos de ordenamento magnético.	45
Figura 23 – Difratoograma gerado por difração de raios X	49
Figura 24 – Foto do difratômetro G4-1	50
Figura 25 – Esquema do difratômetro G4-1.	51
Figura 26 – Foto do difratômetro G4-1	51
Figura 27 – Esquema do difratômetro 3T-2.	51
Figura 28 – Magnetização <i>dc</i> do composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$).	57
Figura 29 – Inverso da Susceptibilidade magnética <i>dc</i>	57
Figura 30 – Curva de histerese magnética realizada em $T = 10$ K em ZFC	58
Figura 31 – Espectros de difração de nêutrons frios	60
Figura 32 – Refinamento Rietveld do espectro de difração de nêutrons em $T = 300$ K do composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$	60
Figura 33 – Picos magnéticos indexados a partir de refinamento Rietveld do espectro de difração de nêutrons em $T = 2$ K.	62
Figura 34 – Refinamento Rietveld do espectro de difração de nêutrons em $T = 2$ K do composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$	63
Figura 35 – Representação gráfica da célula unitária do composto estrutura $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$	65
Figura 36 – Refinamento Rietveld dos espectros de t-NPD	66
Figura 37 – Evolução dos parâmetros de rede da perovskita dupla $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ em função da temperatura	69
Figura 38 – Evolução das componentes dos momentos dos átomos Mn e Re em função da temperatura.	69
Figura 39 – Evolução dos momentos totais dos átomos Mn e Re em função da temperatura.	70

Figura 40 – Razão das componentes do momento magnético do átomo de Mn com o momento magnético total em função da temperatura. 70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Correlação entre o fator de estrutura calculado e a simetria cristalina da perovskita dupla.	19
Tabela 2 – Valores de seções de choque de espalhamento coerente e incoerente de alguns elementos.	37
Tabela 3 – Parâmetros de rede, coordenadas atômicas e fatores térmicos do composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$	67
Tabela 4 – Distâncias de ligação (Mn,Re)-O e os ângulos de ligação Mn-O-Re gerados a partir dos dados da Tabela 3.	68

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	PEROVSKITA DUPLA	17
2.1.1	Perovskitas duplas de Re	21
2.2	MAGNETISMO EM SÓLIDOS	22
2.2.1	Magnetismo dos elétrons	23
2.2.2	Magnetismo dos átomos	24
2.2.3	Diamagnetismo	25
2.2.4	Paramagnetismo e Ferromagnetismo	25
2.2.5	Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo	29
2.3	ESPALHAMENTO DE NÊUTRONS	31
2.3.1	Espalhamento de nêutrons na matéria	34
2.3.2	Difração de nêutrons	38
2.3.3	Fontes de nêutrons e difração por pó	40
2.3.4	Difração magnética	44
3	DETALHES EXPERIMENTAIS	47
3.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO	47
3.2	DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS	49
3.2.1	Difração de nêutrons frios (c-NPD) de alta intensidade	50
3.2.2	Difração de nêutrons térmicos (t-NPD) de alta resolução	50
3.3	MÉTODO RIETVELD	52
3.3.1	Função Pseudo-Voigt	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1	MAGNETIZAÇÃO E SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA <i>DC</i>	56

4.2 DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS	58
5 CONCLUSÃO	71
REFERÊNCIAS	74

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Difração de nêutrons é uma técnica bastante utilizada para determinação de estrutura de materiais [1]. Devido à carga nula do nêutron, essa técnica possui uma penetração maior nos compostos, além de fornecer informações da estrutura atômica de materiais contendo elementos leves e de materiais que contenham elementos que estão próximos da tabela periódica, resolvendo muitos problemas que não podem ser resolvidos com difração de raios X. Apesar de não possuir carga, o nêutron possui spin e momento magnético não-nulo, isto é, interage magneticamente com elementos magnéticos. Essa interação pode fornecer informações sobre a organização dos momentos magnéticos nos compostos e ajudar a determinar a rede magnética de um composto com ordenamento magnético.

Os compostos cerâmicos de estrutura tipo perovskitas duplas $A_2BB'O_6$ têm sido grande alvo de estudos nos últimos anos [2], devido à grande variedade de compostos possíveis (mais de 1000 catalogados) e de uma gama de propriedades físicas importantes que esses compostos possam apresentar. Algumas propriedades apresentadas por esse compostos são: ferromagnetismo à temperatura ambiente [3, 4], ferroeletricidade à temperatura ambiente [5], transição metal-isolante [6, 7], termoeletricidade [8, 9], catálise [10], entre outras. Esse é um dos grandes motivos que as perovskitas duplas são consideradas promissoras na construção de dispositivos que utilizam eletrônica de spin (spintrônica) [11–18].

A perovskita dupla, objeto deste estudo, é a Ca_2MnReO_6 , foi primeiramente caracterizado por Kato *et al.* [3] que observou um comportamento de um isolante ferrimagnético, com temperatura de ordenamento de aproximadamente 110 K e estrutura cristalina monoclinica com simetria espacial $P2_1/n$. Souza [19] encontrou a mesma simetria e, a partir da análise da irreversibi-

lidade magnética *field-cooled* (FC) e *zero-field-cooled* (ZFC), propôs um comportamento de vidro de spin (*spin glass*) para uma temperatura de 120 K. Depianti *et al.* [20, 21], em 2013, através de medidas de susceptibilidade magnética *ac* observou que o composto apresentava frustração magnética devido à competição entre as interações antiferromagnéticas e ferromagnéticas na estrutura.

Nenhum dos trabalhos anteriores nesse composto esclareceu o ordenamento magnético dos íons Mn e Re na perovskita $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$. A proposta deste trabalho é utilizar a técnica de difração de nêutrons por pó para determinar, por meio de refinamento Rietveld [22], os momentos dos íons magnéticos Mn e Re e a rede magnética que melhor representa a organização desses momentos no composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$.

No capítulo 2, será abordada a estrutura da perovskita dupla, uma breve explicação sobre o magnetismo nos sólidos e fundamentação teórica sobre espalhamento de nêutrons.

No capítulo 3, serão discutidas as técnicas experimentais que serviram de base para o estudo.

No capítulo 4, serão apresentados os resultados das análises das curvas de magnetização, da análise dos espectros de difração de nêutrons por pó e o resultado dos refinamentos Rietveld dos espectros.

O capítulo 5 é dedicado à conclusão do trabalho.

Capítulo 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PEROVSKITA DUPLA

A estrutura da perovskita foi descoberta como mineral pelo mineralogista prussiano Gustav Rose, em 1839. O nome foi uma homenagem ao mineralogista Conde Lev Aleksevich von Perovski [23]. Sua estrutura estequiométrica é representada por ABX_3 , onde A é um cátion grande que assume coordenação dodecaédrica, B é um cátion menor que assume coordenação octaédrica e X o ânion, entretanto, foi a sua estrutura como óxido ABO_3 que despertou interesse e se tornou grande objeto de estudo a partir de 1950, devido às suas propriedades complexas envolvendo distorções e ordens-desordens estruturais [24]. Quase 180 anos após a sua descoberta, as perovskitas ainda continuam muito populares no meio acadêmico que atingiram, somente no ano de 2013, a marca de 3.476 publicações (segundo a SciFinder®) [25].

A estrutura ABO_3 apresenta simetria cúbica como ideal, sendo, geralmente, o cátion A um metal alcalino ou alcalino terroso e o cátion B um metal de transição que se organiza em forma de octaedros (BO_6) na estrutura, como mostrado na Figura 1. Entretanto, distorções da simetria ideal podem ocorrer principalmente devido à instabilidade eletrônica. Por exemplo, se houver substituição parcial ou total do cátion do sítio B, poderá haver mudanças nos comprimentos de ligação B-O, ocasionando distorções nos octaedros BO_6 . A substituição parcial ou total do cátion A também pode ocasionar distorções na estrutura, pois uma grande mudança no raio iônico do elemento do sítio A leva à instabilidade da rede, que tende a minimizar a energia na forma de distorções, ocasionando mudanças nos comportamentos eletrônico e magnético [2].

Diferentemente da perovskita simples, as perovskitas duplas possuem estequiometria $A_2B'B''O_6$,

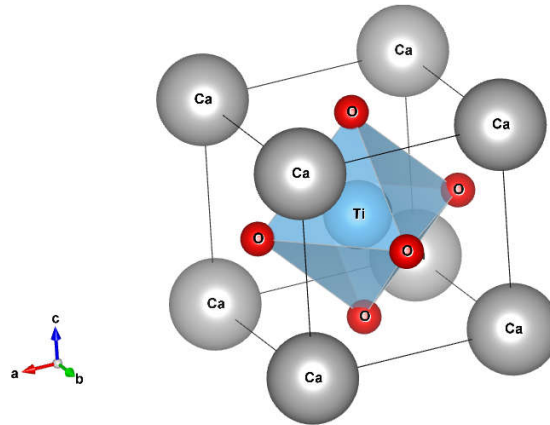


Figura 1 – Representação gráfica da perovskita CaTiO_3 com simetria cúbica. O octaedro TiO_6 é representado no interior da estrutura.

isto é, como se houvessem duas perovskitas em uma mesma célula unitária com mesmo elemento no sítio A, porém com diferentes cátions no sítio B. Os cátions no sítio B podem estar desordenados ou ordenados. Caso estejam ordenados, forma-se a perovskita dupla ordenada. Essa ordenação pode ser em três diferentes formas: *rock-salt* (Figura 2a), em camadas (Figura 2b) ou em coluna (Figura 2c) [2]. As estruturas do tipo *rock-salt* (Figura 2a) são as mais comuns encontradas, onde os átomos do sítio B se alternam na estrutura tridimensional. Ocasionalmente, os átomos do sítio B podem se organizar em camadas (Figura 2b), se alternando em somente uma direção. Em casos raros, caso haja uma substituição parcial no sítio A, os átomos do sítio B podem se alternar em duas direções, formando estruturas ordenadas em colunas (Figura 2c) [2].

O desvio da estrutura cúbica ideal pode ser obtido através de um fator empírico, chamado fator de tolerância f . Esse fator foi proposto por Goldschmidt [26] levando em consideração um empacotamento fechado de esferas rígidas. O fator de tolerância para perovskitas duplas [27] pode ser calculado de acordo com a equação:

$$f = \frac{r_A + r_o}{\sqrt{2} \left(\frac{r_{B'}}{2} + \frac{r_{B''}}{2} + r_o \right)}, \quad (2.1)$$

onde r_A , $r_{B'}$ e $r_{B''}$ são os raios iônicos dos cátions no sítio A, B' e B'', respectivamente. r_o é o raio iônico do oxigênio. Os raios iônicos dos elementos utilizados são os publicados por Shannon [28, 29]. A partir dos valores obtidos de f pode-se prever a estrutura cristalina da perovskita dupla (Tabela 1).

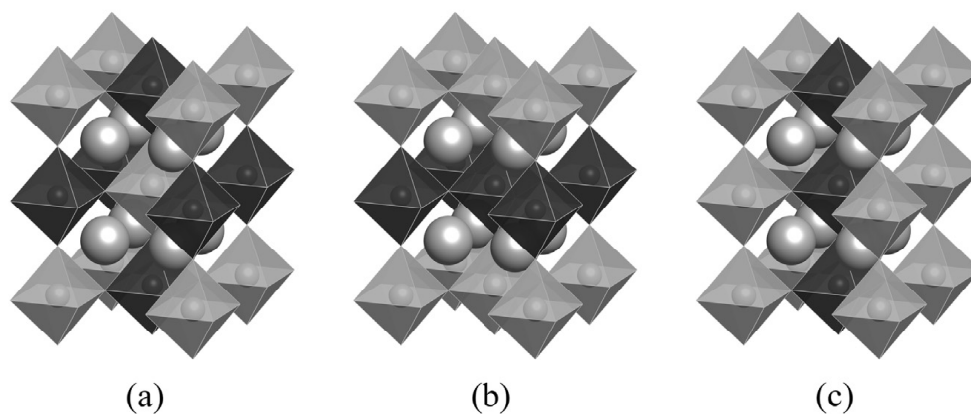


Figura 2 – Possíveis arranjos dos sítios B e B' na estrutura de perovskitas duplas, (a) *rock-salt*, (b) em camadas e (c) em colunas . Retirado de [2].

Tabela 1 – Correlação entre o fator de estrutura calculado e a simetria cristalina da perovskita dupla.

Fator de estrutura	Simetria cristalina
$f > 1,05$	Hexagonal
$1,05 < f \leq 1,00$	Cúbica
$1,00 < f < 0,97$	Tetragonal
$\leq 0,97$	Monoclínica ou Ortorrômica

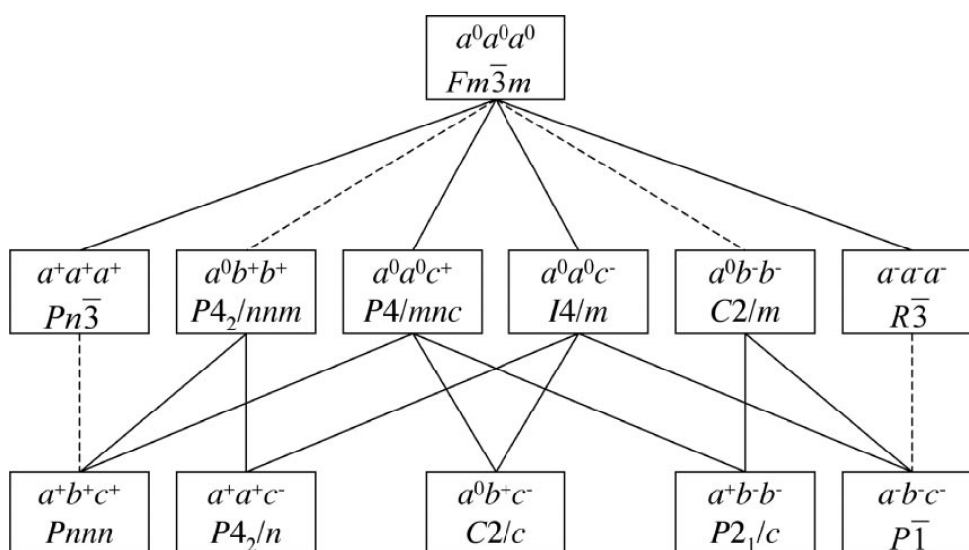


Figura 3 – Diagrama esquemático da relação dos grupo-subgrupos espaciais possíveis, para perovskitas duplas, com os giros dos octaedros BO_6 . Retirado de [30].

O fator de estrutura, nesse caso, leva em consideração os raios iônicos dos elementos em seus estados de oxidação, pois a estrutura pode compensar o aumento da energia no sistema, modificando as distâncias de ligação B-O e provocando uma distorção (giro) nos octaedros BO_6 [30]. O estudo teórico dessas distorções foi realizado por Howard *et al.* [30], que relatou 12 grupos e subgrupos espaciais possíveis (Figura 3), para as perovskitas duplas, relacionados com os giros dos octaedros.

O SPUDS [27] é um programa livre que possibilita o cálculo da simetria cristalina de perovskitas duplas. O programa fornece desde informações acerca do grupo espacial, possíveis distorções nos octaedros, possíveis posições atômicas, até o grau de instabilidade do composto. No programa há a possibilidade de prever estruturas de perovskitas mais complexas e verificar a sua estabilidade nos diferentes grupos espaciais em diferentes temperaturas.

A possibilidade de ocupação de cátions no sítio B é muito extensa, podendo ser ocupado por metais de transições de níveis $3d$, $4d$ ou $5d$, além de lantanídeos e actinídeos, vários deles possuindo diversos níveis de oxidação. Essa grande gama de possíveis ocupações do sítio B levam a diferentes propriedades elétricas e magnéticas, que geralmente são regidas pelas combinações

dos átomos do sítio B. Mais de 1000 diferentes perovskitas duplas do tipo $A_2B'B''O_6$ já foram catalogadas, e esse número aumenta mais ainda se considerarmos substituições parciais do sítio A ou no sítio B [2], com estequiometria mais geral $A_{1-x}A'_xB'_{1-x}B''_xO_6$. Estruturas desse tipo apresentam uma gama de propriedades físicas interessantes como ordenamento ferromagnético à temperatura ambiente [3, 4], ferroeletricidade à temperatura ambiente [5], transição metal-isolante [6, 7], termoeletricidade [8, 9], catálise [10], entre outras. Por esse motivo, esse material é considerado promissor na construção de dispositivos que utilizam eletrônica de spin (spintrônica) [11–18].

As perovskitas duplas têm atraído grande atenção desde a descoberta da magneto-resistência colossal à temperatura ambiente, descoberta no composto Sr_2FeMoO_6 por Kobayashi *et al.* [31], em 1998. Perovskitas duplas a base de Rênio (Re) também têm sido alvo de estudos nos últimos anos, pois apresentam propriedades que serão discutidas a seguir.

2.1.1 Perovskitas duplas de Re

Perovskitas duplas a base de Rênio (Re), $A_2B'ReO_6$, podem apresentar comportamento isolante ou condutor (ou semi-metálico) e, geralmente apresentam algum ordenamento magnético em altas temperaturas. O Re é um metal de transição com nível $5d$ parcialmente preenchido que pode apresentar estados de oxidação entre +2 e +7. Essa grande variação no estado de oxidação tem um papel importante nas propriedades magnéticas e eletrônicas dos materiais.

Em 2004, Kato *et al.* [3] estudou e caracterizou por meio de difração de nêutrons e medidas magnéticas uma série de compostos a base de Re, A_2MReO_6 ($A=Sr, Ca$; $M=Mg, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$). Dentre eles, o composto Sr_2CrReO_6 foi o que obteve a maior atenção, devido à sua natureza semi-metálica e uma alta temperatura de transição magnética ($T_C \sim 635$ K) [3,32], sendo grande objeto de estudo, desde 2004, com um grande número de artigos publicados [33–47].

A perovskita dupla Ca_2MnReO_6 foi apresentada por Kato *et al.* em mesmo estudo. Esse composto foi caracterizado como ferrimagnético ($T_c = 110$ K) e de caráter isolante (isolante de Mott). Entretanto, apesar de um comportamento magnético intrigante, o mesmo não foi estudado mais a fundo na publicação. Diferentemente do composto Sr_2CrReO_6 , a perovskita Ca_2MnReO_6 não foi alvo de muitos trabalhos, no decorrer dos anos, [19–21, 48, 49] após a publicação de Kato *et al.* [3] e nenhum desses trabalhos forneceram esclarecimentos conclusivos

sobre o comportamento magnético e a estrutura magnética do composto.

Fisher *et al.* [48] estudou o transporte eletrônico desse composto, entretanto não chegou a um resultado conclusivo sobre o tipo de mecanismo de transporte eletrônico se adequava a essa perovskita. Os estudos realizados por Danilo [19] em sua dissertação de mestrado foram os mais completos acerca da investigação magnética desse material. A partir das curvas de magnetização *dc*, ele concluiu que o composto apresentava um comportamento de vidro de spin (*spin glass*) abaixo da temperatura de ordenamento $T = 120$ K, devido à irreversibilidade das curvas *Zero-Field-Cooled* e *Field-Cooled*. Mostrou também que o ajuste da Lei de Curie-Weiss leva a um parâmetro θ positivo e que a contribuição magnética do Re para o composto deveria ser mínima ou nula. Foi constatado também, através de medidas de EXAFS, que o cátion Re apresenta uma valência não inteira ($\sim +5,5$) na perovskita dupla $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$. Depianti *et al.* [21], a partir de estudos de EXAFS, confirmou uma valência não inteira para o Re e o Mn, tanto no composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ como no composto $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$ apresentado por ela. Foi também observado uma frustração magnética desses compostos nas medidas de susceptibilidade magnética *ac*. É proposto que essa frustração seria devido à competição entre as interações antiferromagnéticas e ferromagnéticas no composto.

2.2 MAGNETISMO EM SÓLIDOS

Dependendo da configuração eletrônica dos átomos presentes em um sólido, este pode reagir de maneiras diferentes à presença de um campo magnético. O **momento magnético** de um átomo surge devido ao movimento que os elétrons realizam ao redor do núcleo (**momento angular orbital**) e, devido ao giro dos elétrons em torno do seu próprio eixo (momento eletrônico de spin) [50].

Em um átomo, nas camadas eletrônicas completamente preenchidas os momentos dos elétrons são cancelados, mas nas camadas parcialmente preenchidas a soma dos momentos dos elétrons pode não ser nula fazendo com que esse átomo adquira um momento magnético [50]. Em um sólido, os momentos magnéticos dos átomos podem interagir entre si produzindo diferentes estados ordenados dependendo do tipo de interação magnética entre eles. O comportamento magnético desses sólidos pode ser determinado através da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um campo magnético externo aplicado [50].

Na presença de um campo magnético a magnetização de um material pode ser escrita como:

$$M(T) = \chi(T)H, \quad (2.2)$$

onde $M(T)$ é a magnetização, H o campo magnético aplicado e $\chi(T)$ é a susceptibilidade magnética. Assim, a magnitude da resposta magnética do material vai depender do comportamento da susceptibilidade magnética do material. Os valores de χ determinam o tipo de ordenamento magnético do material que o material possui em dada temperatura [50].

2.2.1 Magnetismo dos elétrons

Os dois tipos de movimento para os elétrons, o movimento orbital e o movimento de spin, possuem um momento magnético associado a cada um deles. O momento orbital de um elétron em torno do núcleo pode ser imaginado com uma corrente passando em um fio sem resistência, ou seja, carga em movimento. Logo, o momento magnético do elétron, associado a esse movimento, pode ser estimado pelo tamanho e forma da órbita do elétron e de sua velocidade. Na teoria de Bohr, o elétron se move em uma órbita circular de raio r e velocidade v . Considerando o Sistema Internacional de Unidade (SI), temos que e é a carga do elétron, em coulombs, v a velocidade do elétron, em metros por segundo. Temos que a corrente elétrica (i) é carga passando em um ponto por unidade de tempo, em coulombs por segundo, logo, $i = ev/2\pi r$ é a corrente gerada pela órbita circular do elétron. Se a área de uma órbita circular é πr^2 , o momento magnético associado ao movimento orbital pode ser descrito por:

$$\mu(\text{orbital}) = \pi r^2 \left(\frac{evr}{2\pi r} \right) = \frac{evr}{2}. \quad (2.3)$$

Levando em consideração o postulado da teoria de Bohr que diz que o momento angular de um elétron deve ser múltiplo inteiro de $h/2\pi$, temos:

$$mvr = nh/2\pi \quad (2.4)$$

onde m é a massa do elétron e h a constante de Planck. Substituindo o momento angular no momento magnético orbital, temos que o momento magnético orbital do elétron, para a primeira

órbita de Borh ($n=1$), pode ser reescrito como:

$$\mu(\textit{orbital}) = eh/4\pi m_e. \quad (2.5)$$

Em 1925, foi postulado o Spin do elétron com o intuito de explicar certas minúcias que apareciam no espectro óptico de gases aquecidos sujeitos a um campo magnético (Efeito Zeeman), teoria posteriormente comprovada através de mecânica quântica. O spin é uma propriedade universal dos elétrons em todos os estados da matéria e em todas as temperaturas. O elétron gira em torno do seu próprio eixo, associando a esse movimento de giro (spin), quantidades de momento magnético e momento angular. O valor experimental e teórico encontrado para o momento magnético associado ao giro (spin) do elétron para a primeira órbita de Bohr é igual a:

$$\mu(\textit{spin}) = 9,27 \times 10^{-24} \text{Am}^2. \quad (2.6)$$

Os momentos magnéticos de spin e orbitais (em $n = 1$) são exatamente o mesmo. Por isso, a unidade μ_B é a unidade natural de momento magnético, assim como a carga e é a unidade natural de carga elétrica.

2.2.2 Magnetismo dos átomos

Átomos contêm muitos elétrons, cada um deles girando em torno do seu eixo e sua órbita. O momento magnético associado a cada um desses movimentos é uma quantidade vetorial, paralela ao eixo de giro de cada elétron e perpendicular ao plano de sua órbita. Logo, o momento magnético total do átomo é a soma vetorial de todos os momentos dos elétrons desse átomo, levando a duas possibilidades [50]:

- i Os momentos magnéticos de todos os elétrons estão orientados de modo que eles se cancelam e o átomo como um todo, não possui momento magnético resultante (líquido). Condição que leva ao diamagnetismo.
- ii Os momentos magnéticos dos elétrons se cancelam parcialmente, de modo que o átomo possua momento magnético resultante. Esses átomos são chamados de átomos magnéticos. Compostos formados por átomos desse tipo levam ao **paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo**.

2.2.3 Diamagnetismo

O prefixo dia significa contra, ou seja, um composto diamagnético exibe de certa forma, magnetismo negativo. Mesmo que o átomo não possua momento magnético líquido, o mesmo pode reagir de forma particular a um campo magnético aplicado. Em substâncias diamagnéticas, o campo magnético aplicado induz nos átomos dessa substância um momento magnético contrário ao campo magnético aplicado, isto é, susceptibilidade magnética negativa. Os elétrons que constituem as camadas mais internas do átomo (camadas preenchidas) possuem momentos magnéticos orientados de forma que o momento líquido é zero. Assim, os gases raros monoatômicos como o He são diamagnéticos, pois possuem a camada eletrônica fechada. O mesmo ocorre na maioria dos gases poliatômicos, como o H_2 , N_2 , etc., pois no processo de formação das moléculas os elétrons preenchem as camadas eletrônicas e o momento magnético líquido de cada molécula é nulo. Entretanto, nem todos os gases, sólidos orgânicos e covalentes são diamagnéticos. Em sólidos iônicos como NaCl, o processo de ligação envolve a transferência de elétrons de cada átomo de Na para cada átomo de Cl. Essa transferência resulta em um preenchimento total das camadas eletrônicas dos íons Na^+ e Cl^- , tornando ambos diamagnéticos. Ligações covalentes também levam ao preenchimento das camadas eletrônicas devido ao compartilhamento dos elétrons, assim, elementos como C, Si e Ge são diamagnéticos. Supercondutores apresentam comportamento diamagnético em certas condições. A maioria dos compostos orgânicos é diamagnética e medidas magnéticas podem revelar informações sobre o tamanho e forma das moléculas orgânicas.

2.2.4 Paramagnetismo e Ferromagnetismo

O paramagnetismo é uma resposta positiva da susceptibilidade magnética a um campo magnético aplicado. O campo magnético aplicado induz uma magnetização paralela dos momentos magnéticos dos átomos com o campo aplicado. Diferentemente do material diamagnético, que só possui momento magnético devido a um campo aplicado, o material paramagnético terá momento magnético em seus átomos sem a presença de um campo externo aplicado. Devido à agitação térmica, os momentos desses átomos irão apontar em direções randômicas (Figura 4), e a interação entre os átomos vizinhos é tão pequena que esses átomos são considerados independentes. Quando um campo magnético externo é aplicado os momentos se alinham e o grau de alinhamento irá depender da intensidade do campo aplicado. O primeiro experimento

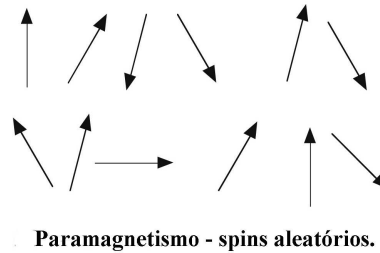


Figura 4 – Representação gráfica do spins do átomos em um ordenamento paramagnético. Adaptado de [51].

de susceptibilidade magnética de um número grande de substâncias em um grande intervalo de temperatura foram realizadas por Pierre Curie e publicadas por ele em 1895 [50]. Ele encontrou que a susceptibilidade por massa χ_m era independente da temperatura para os diamagnéticos, mas era inversamente proporcional a temperatura para os paramagnéticos:

$$\chi_m = C/T. \quad (2.7)$$

Essa é a **Lei de Curie** para o magnetismo, onde C é a **Constante de Curie**.

Langevin em 1905 [50] aprimorou a teoria acerca dos materiais paramagnéticos. Em sua teoria ele chegou a duas conclusões acerca dos sistemas paramagnéticos:

- 1 Haverá saturação magnética se a quantidade $\mu H/kT$ for muito grande, onde k é a constante de Boltzmann. Ou seja, haverá algum ordenamento magnético se o campo H for muito alto ou se a temperatura T for muito baixa, pois dessa forma a tendência dos momentos se alinharem ao campo é maior que a desordem provocada pela agitação térmica.
- 2 Se a quantidade $\mu H/kT$ é pequena, a magnetização M varia linearmente com H , e a Lei Curie será satisfeita.

A teoria de Langevin para o paramagnetismo leva a Lei de Curie, mas ela não considera a interação entre os momentos magnéticos dos átomos (ou moléculas) e se restringe à análise do campo magnético aplicado e a da agitação térmica dos átomos. Entretanto, muitos materiais paramagnéticos não obedecem a Lei de Curie, entretanto obedecem uma Lei mais abrangente, a **Lei de Curie-Weiss**:

$$\chi_m = C/(T - \theta), \quad (2.8)$$

onde θ é uma constante com dimensão de temperatura e mede a força da interação magnética no sistema. Para substâncias que obedecem a Lei de Curie, $\theta = 0$. A Figura 5 mostra a diferença

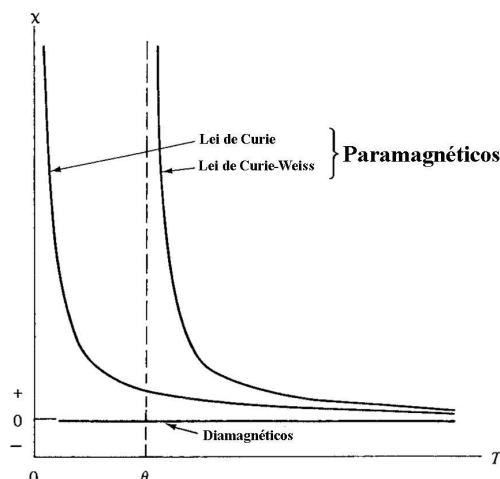


Figura 5 – Representação gráfica da susceptibilidade magnética em função da temperatura para compostos para- e diamagnéticos. Os compostos FeSO_4 e MnCl_3 têm comportamento paramagnético e o composto NaCl diamagnético. Adaptado de [50].

do comportamento da susceptibilidade magnética de dois paramagnéticos, um que obedece a Lei de Curie e outro que obedece a Lei de Curie-Weiss.

O valor de θ pode ser obtido pelo ajuste da Lei de Curie-Weiss no inverso da susceptibilidade magnética paramagnética, e o valor obtido indica o ordenamento magnético possível. Se o valor de $\theta > 0$, as interações onde os momentos dos átomos se alinham em mesmo sentido será maior, indicando um ordenamento ferromagnético (Figura 7) abaixo de uma temperatura específica (**Temperatura de Curie** T_c). $\theta < 0$ indica que as interações onde os momentos se alinham paralelamente mas em sentido contrário é maior, o que indica um ordenamento antiferromagnético abaixo de uma temperatura determinada (**Temperatura de Néel** T_N). É possível observar na Figura 6 que, a reta representada para o composto MnCl_2 cruza o eixo da temperatura T em valores positivos e que a reta para o composto FeSO_4 , se prolongada, alcança valores negativos na temperatura. Esses compostos indicam ordenamentos magnéticos diferentes, o composto MnCl_2 , por exemplo, apresenta ordenamento ferromagnético, enquanto o FeSO_4 um ordenamento antiferromagnético [50]. Sistemas ferromagnéticos apresentam magnetização espontânea abaixo de T_c , enquanto sistemas antiferromagnéticos possuem magnetização nula abaixo de uma temperatura específica. Em sistemas ferromagnéticos temos que $\theta = T_c$.

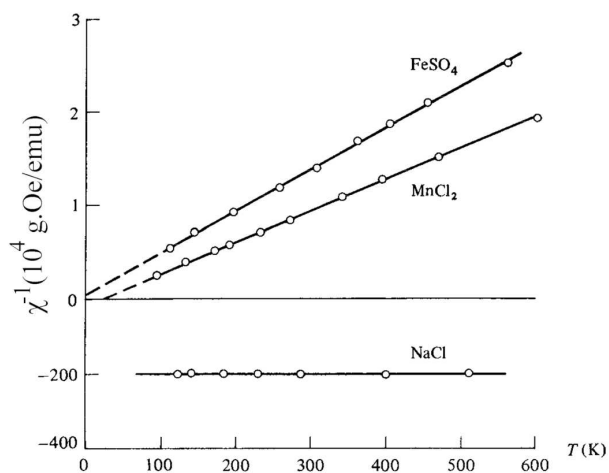


Figura 6 – Representação gráfica da susceptibilidade magnética em função da temperatura para compostos para- e diamagnéticos. As curvas mostram o comportamento de paramagnéticos para as Leis de Curie e Curie-Weiss. Adaptado de [50]

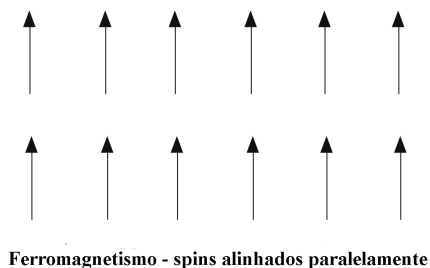


Figura 7 – Representação gráfica dos spins do átomos em um ordenamento ferromagnético. Adaptado de [51].

2.2.5 Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo

Em composto antiferromagnético os spins de seus átomos estão emparelhados de forma antiparalela (Figura 8a, isto é, um átomo possui um spin em uma direção e o próximo átomo vizinho a esse um spin apontado em direção oposta. Essa organização dos spins dos átomos leva ao cancelamento do momento resultante, ou seja, não é observada magnetização abaixo da temperatura de ordenamento magnética T_N . Alguns sistemas antiferromagnéticos esses spins podem não estar totalmente antiparalelos, possuindo um fraco desvio (Figura 8b). Esses sistemas são chamados **antiferromagnéticos canted**, e devido à essa organização podem apresentar um fraco magnetismo espontâneo abaixo da temperatura de ordenamento T_N .

A representação mostrada na Figura 8a não trata de um sistema tridimensional. Se pensarmos, por exemplo, em um cubo contendo um átomo com spin em cada vértice, serão possíveis quatro tipos de organização de um sistema antiferromagnético (Figura 9), do tipo A, C, G e E. No ordenamento antiferromagnético do tipo A (Figura 9a), os spins dos átomos do plano superior do cubo apontam em mesma direção, enquanto os átomos mais próximos no plano inferior do cubo apontam em direção oposta. Isto é, há uma interação ferromagnética entre os átomos de um mesmo plano e uma interação antiferromagnética entre os planos. O ordenamento do tipo C (Figura 9b) há uma interação antiferromagnética entre os átomos vizinhos do mesmo plano e uma interação ferromagnética entre os átomos vizinhos do plano inferior. Já no ordenamento do tipo G (Figura 9c) há um ordenamento antiferromagnético tanto entre os átomos vizinhos de mesmo plano quanto entre os átomos vizinhos do próximo plano. O ordenamento do tipo E (Figura 9d) é muito incomum. Neste ordenamento, parte dos átomos estão ordenados similar ao ordenamento do tipo A, a diferença é que um dos átomos do plano está interagindo antiferromagneticamente com os outros três átomos do plano. O ordenamento de longa ordem de ordenamento antiferromagnético do tipo-E é muito raro, entretanto já se foi observado em algumas manganitas [52, 53].

O ferrimagnetismo é um caso especial do antiferromagnetismo. Nesse ordenamento, os spins dos átomos estão alinhados antiparalelamente, igual o ordenamento antiferromagnético, entretanto os spins possuem magnitude diferentes (Figura 10). Os compostos ferrimagnéticos podem apresentar magnetismo espontâneo abaixo da temperatura de ordenamento, entretanto nem sempre esse comportamento é observado de forma trivial. Alguns materiais ferrimagnéticos podem apresentar frustração magnética geométrica, devido à competição entre as interações

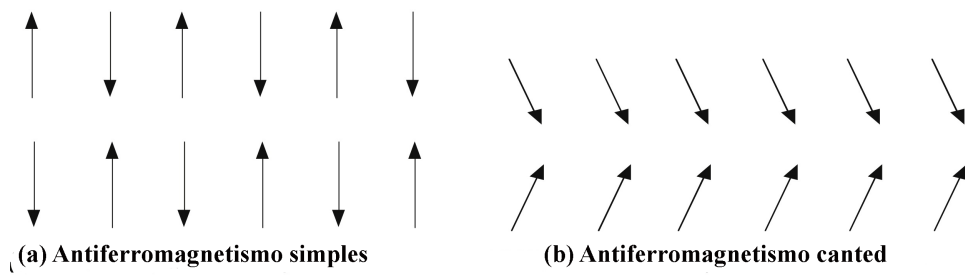


Figura 8 – Representação gráfica dos spins dos átomos em dois tipos de ordenamento antiferromagnéticos. (a) representa um ordenamento simples e (b) um ordenamento *canted*. Adaptado de [51]).

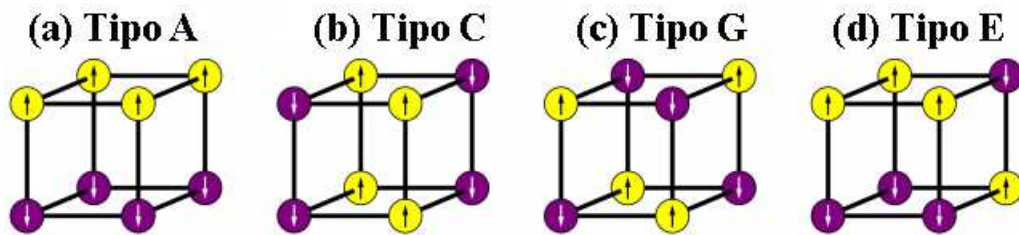


Figura 9 – Representação gráfica dos diferentes tipos de ordenamento antiferromagnéticos. Adaptado de [54]).

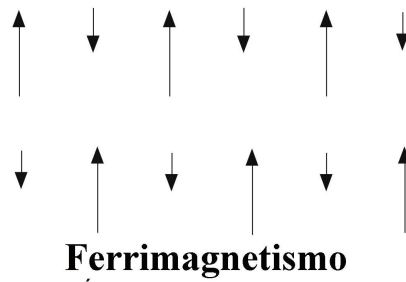


Figura 10 – Representação gráfica dos spins do átomos em um ordenamento ferrimagnético. Adaptado de [51]).

ferromagnéticas e antiferromagnéticas. Medidas de difração de nêutrons juntamente com medidas de magnetização macroscópica podem ajudar a esclarecer o ordenamento magnético desses compostos.

2.3 ESPALHAMENTO DE NÊUTRONS

Espalhamento de raios X e nêutrons são técnicas muito utilizadas para estudar estruturas inorgânicas e orgânicas.

Raios X possuem comprimento de onda muito menor que a luz visível, logo é bastante útil para se determinar posições atômicas, principalmente de materiais cristalinos. Como os raios X interagem com a nuvem eletrônica dos átomos, logo, o espalhamento de raios X é mais eficiente para se estudar estruturas com átomos que possuem alto número de elétrons. Entretanto, por essa mesma razão, não é uma boa técnica para se estudar compostos que possuem átomos leves (como Hidrogênio e Oxigênio), ou para se distinguir elementos próximos entre si na tabela periódica, como Alumínio e Silício.

Os nêutrons são formados por três *quarks*, dois do tipo *down*, cada um com carga $-1/2$, e um do tipo *up* com carga $+2/3$, logo, diferentemente dos prótons e elétrons, os nêutrons não possuem carga. Entretanto o nêutron possui spin e por isso momento magnético. Por não ter carga e possuir um dipolo elétrico quase nulo, quando os nêutrons penetram na matéria, eles interagem com os núcleos dos átomos, ao invés da nuvem eletrônica. Essa interação (nuclear forte) é de curta ordem ($1 \text{ fermi} = 10^{-15} \text{ m}$) e sendo o núcleo 10^4 vezes menor que o raio do átomo, o nêutron consegue penetrar maiores distâncias, através da maior parte dos materiais, sem sofrer espalhamento ou absorção, comparado à partículas carregadas (elétrons, prótons) ou ondas eletromagnética (raios X, raios γ) (ver Figura 11). A interação magnética dos nêutrons com os momentos magnéticos dos átomos tornam o espalhamento de nêutrons importante para investigações de compostos magnéticos.

O espalhamento dos nêutrons pelo núcleo é um efeito da mecânica quântica, e deve ser descrito em termos das funções de onda do nêutron e do núcleo. Como uma onda, o nêutron possui velocidade e comprimento de onda. Geralmente, os nêutrons utilizados para o espalhamento possuem energias similares aos átomos de um gás, e sua velocidade é comparada as moléculas desses gases, alguns quilômetros por segundo. O comprimento de onda do nêutron está na

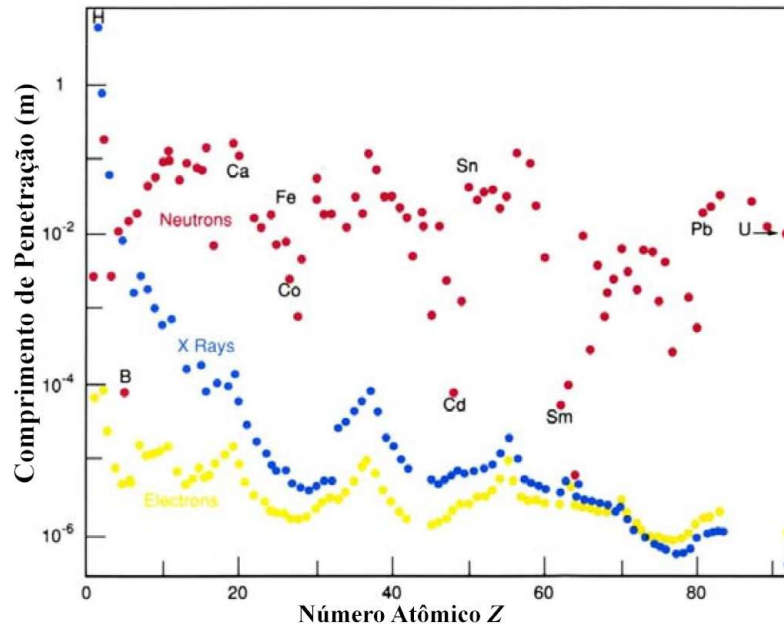


Figura 11 – Comparação entre os comprimentos de penetração dos espalhamento de nêutron, raios X e elétrons em função do número atômico Z . Adaptado de [55].

ordem de magnitude de $\text{Å}(10^{-10} \text{ m})$.

Na mecânica quântica, o vetor de onda \vec{k} (vetor de direção de propagação da partícula) do nêutron é proporcional a sua velocidade \vec{v} . Sendo $k = 2\pi/\lambda$ e que \vec{k} e \vec{v} são colineares, podemos escrever o vetor de onda como:

$$\vec{k} = \frac{2\pi m\vec{v}}{h}, \quad (2.9)$$

onde, m é a massa do nêutron ($1,67495 \times 10^{-27} \text{ kg}$), h é a constante de Planck e $m\vec{v}$ é o momento do nêutron.

Devido à interação nêutron-núcleo, a função de onda do nêutron no espalhamento de nêutrons dependerá do comprimento de espalhamento b , essa constante mede a força da interação entre nêutron e o núcleo espalhado. Se considerarmos um espalhamento onde o nêutron não transfere energia, esse espalhamento será considerado elástico. Nesse caso, como não há mudança de energia do nêutron no espalhamento, a magnitude de sua velocidade e seu vetor de onda \vec{k} continuarão o mesmo após o espalhamento. Como o comprimento de espalhamento fosse metade do raio do núcleo visto pelo nêutron. Na maioria dos casos, b é uma quantidade real e independente da energia. Diferentemente do espalhamento de raios X, onde b aumenta com o número atômico Z . Em espalhamento de nêutrons, b varia aleatoriamente com Z (Figura 12), ou seja, não há correlação óbvia com o número atômico Z . Por essa razão, os nêutrons, em

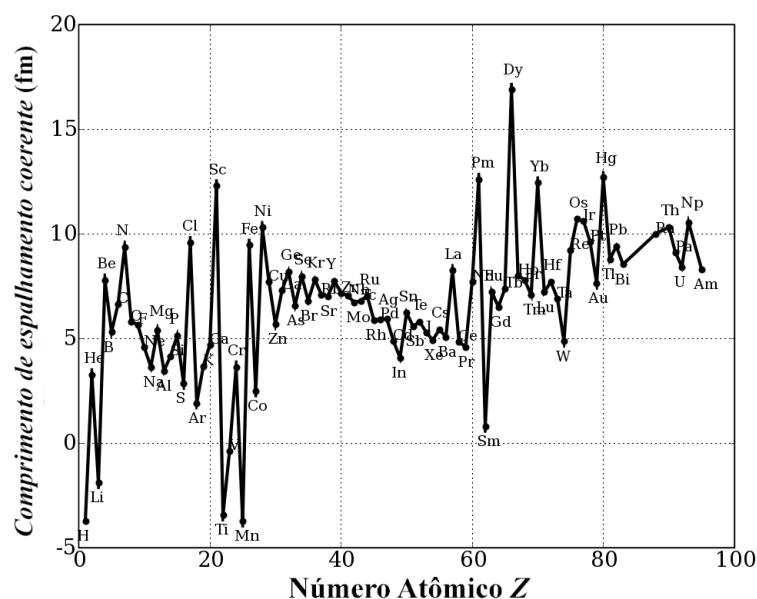


Figura 12 – Comprimento de espalhamento coerente b_{coe} para nêutrons versus a ocorrência natural dos elementos atômicos (número atômico Z). Adaptado de [56].

muitos casos, podem facilmente distinguir elementos que estão próximos na tabela periódica.

Uma outra vantagem é que, como o espalhamento depende da composição do núcleo, isótopos possuem comprimento de espalhamento diferentes entre si, por exemplo, o Hidrogênio possui coeficiente de espalhamento coerente $b_{coe} = -3.7406 \times 10^{-15}$ m, enquanto o Deutério possui $b_{coe} = 6,671 \times 10^{-15}$ m [58]. Esta dependência de b pelo isótopo tem sido utilizada para avanços no estudo de espalhamento a baixo ângulo em reações químicas [59], em polímeros [60–63], sistemas biológicos [64–66] e no estudo de líquidos e gases densos através de PDF (*Partial Distribution Function*) [67–69]. Mesmo efeito é observado na seção de choque de espalhamento

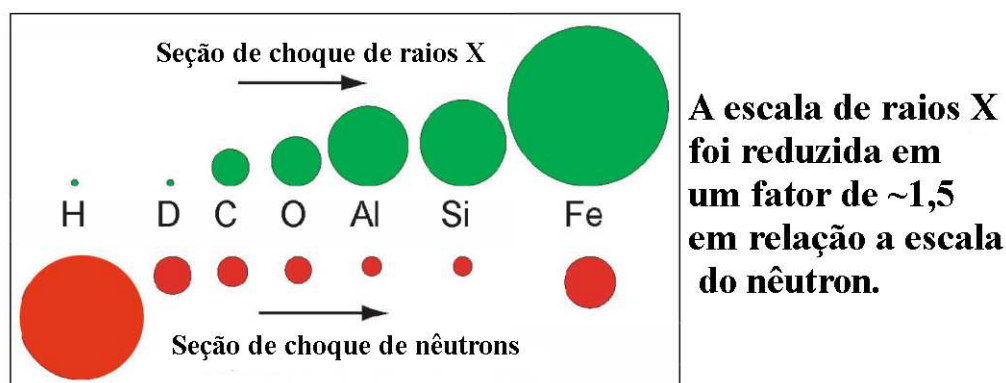


Figura 13 – Esquema gráfico da comparação entre as seções de choque do espalhamento de raios X e nêutrons de alguns elementos. Adaptado de [57].

coerente (Figura 13).

As vantagens e desvantagens de se fazer espalhamento de nêutrons são:

Vantagens

- - Alta penetração na maioria dos compostos;
- - Ótima técnica não destrutiva de investigação;
- - Detecção de elementos leves;
- - Diferenciação de isótopos e elementos de número atômico próximo;
- - Interação magnética com os momentos magnéticos dos elementos, possibilitando investigação da estrutura magnética;
- - Grande gama de aplicações para investigação de pequenas a macroestruturas.

Desvantagens

- - Baixo fluxo de nêutron (principalmente em reatores), necessidade de grande quantidade de amostra;
- - Alguns elementos como ${}^6\text{Li}$, ${}^{10}\text{B}$, ${}^{113}\text{Cd}$ e ${}^{157}\text{Gd}$ absorvem muito, dificultando sua detecção.
- - Restrição na energia e transferência de momento em comparação com espalhamento de raios X;

2.3.1 Espalhamento de nêutrons na matéria

Para entender como o nêutron é espalhado pela matéria, é necessário adicionar o espalhamento para cada núcleo individualmente. Quando nêutrons são espalhados pela matéria, esse processo pode alterar tanto o momento e energia dos nêutrons e da matéria. O espalhamento não é necessariamente elástico, isso acontece somente se considerarmos um núcleo simples, rígido e sozinho. Na matéria os átomos estão possuem algum grau de liberdade para se movimentar (vibração térmica), assim, eles podem se retrair com a colisão do nêutron ou se estiverem em movimento podem transmitir ou absorver energia durante o impacto.

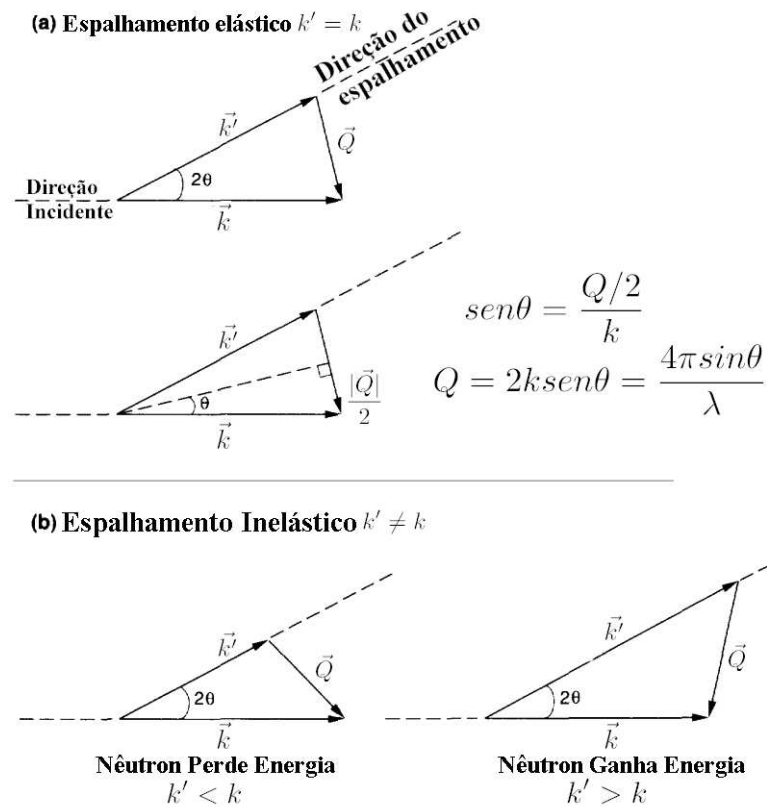


Figura 14 – Triângulos de espalhamento elástico (a) e inelástico (b). Adaptado de [1].

Como toda colisão, o momento e energia total da colisão se conservam, ou seja, quando o nêutron é espalhado pela matéria, a energia "perdida" pelo nêutron (E_n) é "ganha" pela matéria alvo. A partir da Equação 2.9 é possível perceber que a quantidade de momento transferida pelo nêutron pode ser escrita como:

$$\frac{h}{2\pi}\vec{Q} = \frac{h}{2\pi}(\vec{k} - \vec{k}'), \quad (2.10)$$

onde \vec{k} é o vetor de onda incidente do nêutron e \vec{k}' é o vetor de onda espalhado do nêutron após a colisão. A quantidade $Q = k - k'$ é conhecida como vetor de espalhamento, e a relação entre os vetores \vec{Q} , \vec{k} e \vec{k}' é chamada de **triângulo de espalhamento**. A representação dos triângulos de espalhamento elástico e inelástico são mostrados na Figura 14. É possível observar que a magnitude e a direção do \vec{Q} depende dos módulos dos vetores de onda incidente e espalhado e do **ângulo de espalhamento** 2θ entre eles. Para o espalhamento elástico (Figura 14a) temos que $k = k'$, logo a energia, "perdida" pelo nêutron, $E_n = 0$ e a transferência de momento é dada por:

$$Q = 4\pi\text{sen}(\theta)/\lambda. \quad (2.11)$$

Em todos os experimentos de espalhamento de nêutrons se mede a intensidade dos nêutrons espalhados pela matéria devido aos nêutrons incidentes, em função das variáveis \vec{Q} e E_n . Essa intensidade espalhada $I(\vec{Q}, E_n)$ é frequentemente chamada de **Lei de espalhamento de nêutron**. Em 1954, Léon Van Hove [70] mostrou que a Lei de espalhamento pode ser escrita em termos de correlações dependente do tempo entre os **pares de átomos** de um composto. O seu estudo teve como resultado que a intensidade espalhada $I(\vec{Q}, E_n)$ é proporcional à transformada de Fourier da função de probabilidade de se encontrar dois átomos separados por uma certa distância. Através do seu formalismo é possível relacionar as posições relativas dos nêutrons incidentes com os movimentos relativos dos átomos na matéria. A Lei de Van Hove para o espalhamento de nêutrons é dada por:

$$I(\vec{Q}, E_n) = \frac{N(b^2)}{h} \frac{k'}{k} \int_{-\infty}^{\infty} G(\vec{r}, t) e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d^3r dt, \quad (2.12)$$

onde, N é o número de átomos na amostra, k' e k os vetores de onda espalhado e incidente, respectivamente, $G(\vec{r}, t)$ é a **função de pares correlacionados dependente do tempo** (*time-dependent pair-correlation function*) e b o comprimento de espalhamento dos átomos na amostra. A manipulação do seu formalismo revelou que há dois tipos de espalhamento, o **espalhamento coerente** e o **espalhamento incoerente**.

O espalhamento coerente é aquele que as funções de onda dos nêutrons interagem com a matéria como um todo, ou seja, as ondas espalhadas de diferentes núcleos interagem entre si. Esse tipo de espalhamento depende da distância relativa entre os átomos constituintes do material, o que nos dá informações sobre a sua estrutura. Espalhamento coerente elástico nos dá informação sobre o equilíbrio da estrutura, enquanto o espalhamento inelástico coerente nos fornece informações sobre o movimento dos átomos, provocado pelas ondas vibracionais da rede cristalina.

Já o espalhamento incoerente, o nêutron interage de forma independente com cada núcleo do alvo, de forma que as ondas espalhadas dos diferentes núcleos não sofrem interferência entre si, ao invés disso as intensidades de cada núcleo apenas se somam. Nesse espalhamento pode acontecer das ondas de nêutrons interagirem com um mesmo átomo, mas em posições e tempo diferentes, ou seja, não depende de Q .

Mesmo em uma amostra feita de somente um isótopo, todos os comprimentos de espalhamento b que aparece na Equação 2.12 não serão iguais para todos os átomos no composto. Isso ocorre, pois o b depende do estado de spin do átomo, e mesmo sendo isótopos iguais eles terão estado

Tabela 2 – Valores de seções de choque de espalhamento coerente e incoerente de alguns elementos. Informações retiradas do NIST [58].

Núcleo	σ_{coe} (10^{-15}) m	σ_{inco} (10^{-15}) m	Núcleo	σ_{coe} (10^{-15}) m	σ_{inco} (10^{-15}) m
^1H	1,8	80,2	V	0,02	5,0
^2H	5,6	2,0	Fe	11,5	0,4
C	5,6	0,0	Co	1,0	5,2
O	4,2	0,0	Cu	7,5	0,5
Al	1,5	0,0	^{36}Ar	24,9	0,0

de spins diferentes. Geralmente, não uma correlação entre o spin do núcleo e sua posição no material. Por isso, pode-se calcular um valor médio dos estados de spin dos átomos. Em cada um dos espalhamentos os valores do comprimento de espalhamento (b) e de seção de choque de espalhamento (σ) serão dependentes do valor médio \bar{b}

$$b_{coe} = \bar{b}, \quad (2.13)$$

$$b_{inco} = \sqrt{\bar{b}^2 - (\bar{b})^2} \quad (2.14)$$

$$\sigma_{coe} = 4\pi\bar{b}^2, \quad (2.15)$$

$$\sigma_{inco} = 4\pi[\bar{b}^2 - (\bar{b})^2]. \quad (2.16)$$

A Tabela 2 trás a comparação das seções de choque de espalhamento coerente e incoerente de alguns elementos. Na maior parte dos elementos, a seção de choque coerente irá dominar, mas em alguns elementos, como o hidrogênio e vândio (Tabela 2), a **seção de choque incoerente** será muito acentuada em relação a coerente (Figura 15). Por essa razão, medidas de difração desses elementos podem ser afetadas pelo espalhamento incoerente, provocando um aumento no *background*, "mascarando" o espalhamento coerente que dá informação sobre a estrutura. No caso de medidas de difração em compostos com hidrogênio, é recomendada a substituição do mesmo por amostras deuteradas. Já no caso do vanádio, o mesmo é utilizado como porta amostra, devido a seu alto espalhamento incoerente. Alguns difratômetros, como o D7 localizado no ILL, conseguem separar os espalhamentos coerente e incoerentes de modo a extrair tanto informações da estrutura como informações da dinâmica das moléculas no composto [71]. Em alguns casos, o espalhamento incoerente pode ser útil para realizar o contraste entre alguns elementos. O *espalhamento quase-elástico* incoerente é muito útil para se observar a difusão de hidrogênio [72–74], movimentos lentos (*Slow Modes*) em cristais e moléculas [75–79].

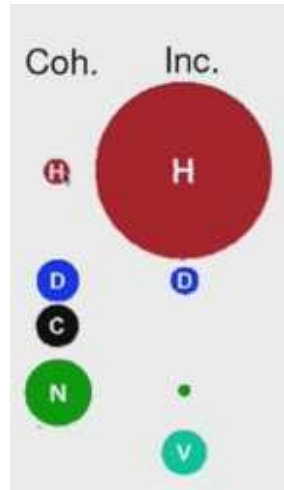


Figura 15 – Esquema gráfico da diferença entre seção de choque coerente e incoerente de alguns elementos. Adaptado de [80].

2.3.2 Difração de nêutrons

O espalhamento coerente de nêutrons mais simples de se entender é a difração. Imagine que os átomos estão localizados em posições fixas em uma rede (Figura 16) e um feixe de nêutron incide sobre os átomos dessa rede. Imagine que todos os nêutrons se movem em direções e sentidos paralelos e que tenham a mesma velocidade, logo, só haverá um único valor possível para o vetor de onda \vec{k} . Se considerarmos um espalhamento elástico, temos que $k' = k$ e a intensidade de espalhamento para um cristal com um único isótopo pode ser escrita como [1]:

$$I(\vec{Q}) = \sum_{i,k}^n b_{coe}^2 e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_k)}, \quad (2.17)$$

$$I(\vec{Q}) = \left| \sum_i^n b_{coe} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i} \right|^2, \quad (2.18)$$

onde $I(\vec{Q})$ é uma soma das intensidade de espalhamentos de todos os átomos da rede, \vec{r}_i é a posição do átomo i e \vec{r}_k do próximo átomo na rede, b_{coe} é o comprimento de espalhamento coerente do isótopo. A segunda equação leva em consideração que os átomos estão separados igualmente pela rede. Essas equações levam em conta que os átomos estão estacionários, entretanto, os átomos estão em constante vibração e permanecem somente parte do tempo nessas posições. Levando isso em conta, podemos introduzir um fator de vibração térmica, chamado

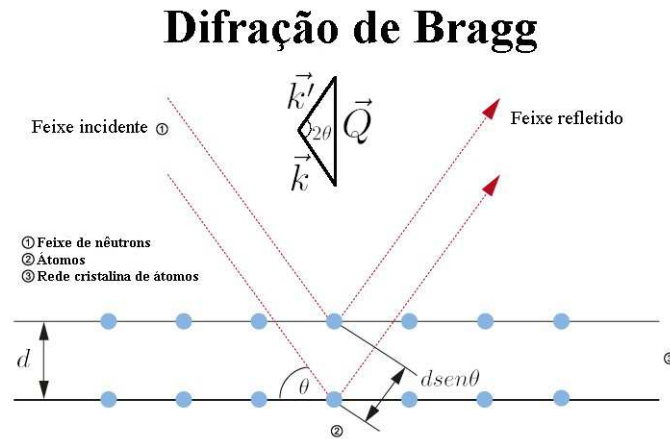


Figura 16 – Esquema gráfico da Lei de Bragg, difração entre dois planos de átomos. d é a distância entre os planos e θ o ângulo de difração. Adaptado de [81].

Fator de Debye-Waller:

$$I(\vec{Q}) = \sum_{i,k}^n b_{coe}^2 e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_k)} e^{-\frac{1}{2}Q^2 \langle u^2 \rangle} \equiv S(\vec{Q}), \quad (2.19)$$

onde $\langle u^2 \rangle$ é o valor médio do quadrado do deslocamento de um átomo de sua posição de equilíbrio e a intensidade difratada nesse caso é chamada de **fator de estrutura** ($S(\vec{Q})$).

Em um material cristalino a periodicidade de sua rede implica que $S(Q)$ será zero, exceto para valores específicos de Q , pois os fatores de fase $e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i}$ interferem de forma construtiva. Estes valores específicos de Q formam pontos no espaço recíproco tridimensional, e a organização desses pontos nesse espaço é chamada de rede recíproca. Os vetores dessa rede podem ser escritos em termos dos vetores do espaço recíproco, \vec{a}^* , \vec{b}^* e \vec{c}^* , de forma que:

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (2.20)$$

onde h , k e l são conhecidos como os índices de Miller. Esses índices assumem valores inteiros e caracterizam as reflexões quando $\vec{Q} = \vec{G}_{hkl}$. Essas reflexões são conhecidas como reflexões de Bragg, e os picos observados em experimentos de difração são chamados de picos de Bragg. Na relação de Q com 2θ (mostrada na Equação 2.11), temos, de mesmo modo, que o espalhamento em um cristal só ocorre em determinados ângulos 2θ . Se utilizarmos a relação entre Q , θ e λ (Equação 2.11) e o vetor do espaço recíproco \vec{G}_{hkl} (Equação 2.20) podemos escrever a Lei de

Bragg [82, 83] (Figura 16) em função do espaço recíproco:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{G_{hkl}}, \quad (2.21)$$

$$\text{sen}\theta = \frac{G_{hkl} \cdot \lambda}{4\pi}, \quad (2.22)$$

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta, \quad (2.23)$$

onde d_{hkl} é a distância entre os planos de difração.

Na abordagem acima, considera-se que todas as células unitárias são iguais e a rede é composta de mesmo isótopo. Entretanto, sabemos que no espalhamento real, mesmo um material contendo um único isótopo, os comprimentos de espalhamento não serão iguais. A partir das relações dos comprimentos de espalhamento coerente e incoerente mostradas na Equação 2.13, podemos escrever o fator de estrutura de forma:

$$S(\vec{Q}) = \sum_{i,k}^n (\bar{b}_i)^2 e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_k)} e^{-\frac{1}{2}Q^2(\bar{u}^2)} + \sum_{i,k} [(\bar{b}_i^2) - (\bar{b}_i)^2]. \quad (2.24)$$

O primeiro termo da equação se refere ao espalhamento coerente e o segundo termo representa o espalhamento incoerente. Podemos observar que o termo do espalhamento coerente não depende de Q . É por essa razão, que o espalhamento incoerente em medidas de difração criam ruídos (alto background) que podem dificultar a análise da medida.

Em experimentos de difração com monocristais, a amostra precisa estar corretamente orientada para se obter os picos de Bragg. Já em amostras policristalinas, onde os grãos do cristal estão organizados de forma aleatória, a difração irá ocorrer independente da orientação relativa da amostra com o feixe incidente de nêutrons. Ou seja, sempre haverá grãos no cristal orientados com o feixe incidente. A técnica de difração em amostras policristalinas é conhecida como difração de nêutrons por pó.

2.3.3 Fontes de nêutrons e difração por pó

Há dois tipos usuais de fontes de nêutrons para realizar difração por pó, uma é um **reator de nêutrons** (*Reactor Neutron Source*) a outra é por **nêutron pulsados** (ou gerado por colisão - *Spallation Source*).

Em um reator nuclear ocorre uma reação de fissão nuclear em cadeia de forma controlada, de

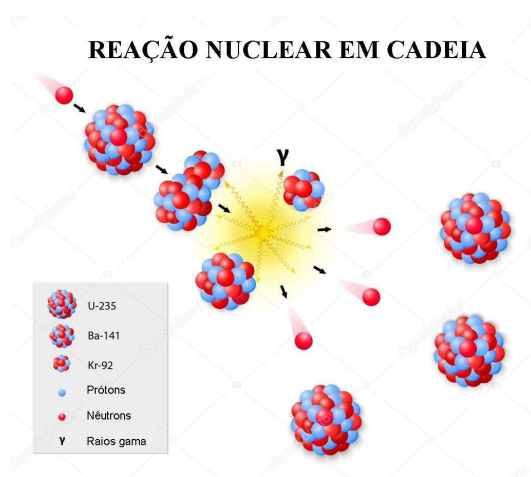


Figura 17 – Reação de fissão nuclear em cadeia gerada em um reator nuclear. Adaptado de [84].

modo que a taxa de emissão de nêutrons é mantida constante. O combustível do reator é composto de um elemento instável, geralmente o ^{235}U é o mais usado. Por ser instável, o ^{235}U sofre fissão nuclear quando captura um nêutron térmico, liberando outros 2 a 3 nêutrons térmicos que podem atingir outros núcleos de ^{235}U e continuar a reação ^{235}U . Em um reator de pesquisa pode-se obter feixes desses nêutrons térmicos, que são obtidos através de tubos guias. Os nêutrons térmicos gerados pela fissão possuem energia muito alta (da ordem de MeV), ou seja, uma energia muito alta para ser utilizada em medidas de difração, por isso usa-se moderadores para resfriar os nêutrons. Esses moderadores geralmente são feitos de várias camadas de materiais (H_2O , D_2O , Be, etc.) para que aja colisão e esses nêutrons sejam desacelerados. A maioria dos moderadores estão em temperatura ambiente (próximo de 300 K), o que faz com que a energia desses nêutrons chegue próximo de ~ 25 meV. Entretanto para alguns experimentos deseja-se menores ou maiores energias. Isso é possível através de termalização dos nêutrons. Para isso, coloca-se moderadores secundários (Figura 18) para se alterar a energia média desses nêutrons. Energias mais baixas (~ 1 meV) são obtidas por moderadores como hidrogênio líquido (20 K) e energias mais altas (> 1 eV) são obtidas por blocos de grafite à alta temperaturas (acima de 1500 K) [85]. Devido à alta energia, para determinação da estrutura cristalográfica de compostos, é indicada a difração de nêutrons térmicos (menor λ), pois se atinge maiores valores de Q , determinando com maior precisão distâncias atômicas e fator de vibração térmica dos átomos. Para determinação da estrutura magnética é indicado a difração de nêutrons frios (maior λ), pois com menores velocidades há uma maior interação do momento magnético do nêutron com os momentos magnéticos do composto.

Na difração de nêutron por pó realizada em um reator, o feixe de nêutrons é selecionado em

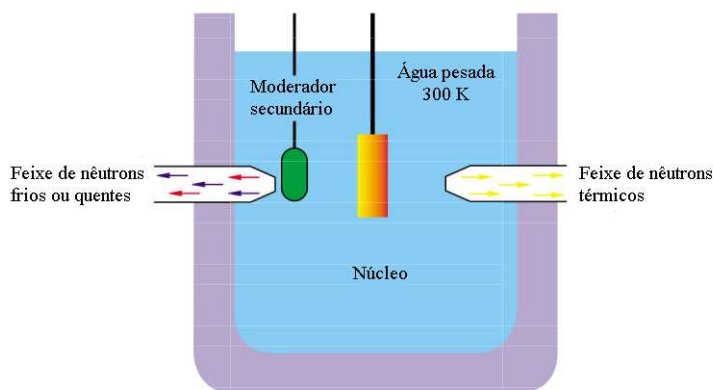


Figura 18 – Diagrama gráfico da termalização de nêutrons. Adaptado de [85].

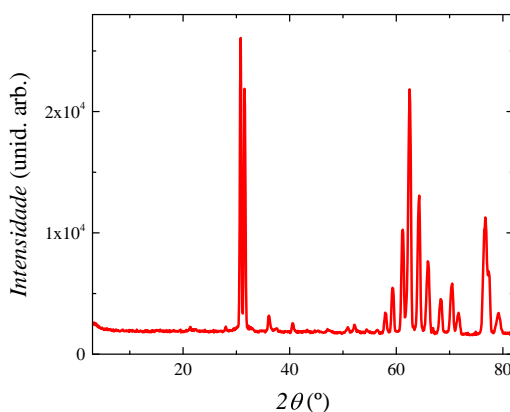


Figura 19 – Típico espectro de difração de nêutrons obtido em um reator nuclear de nêutrons. No espectro se observa a intensidade, ou número de nêutrons espalhados, em função do ângulo. Cada pico representa os nêutrons espalhados por um conjunto particular planos atômicos na rede cristalina.

um comprimento de onda específico através de um monocromador (geralmente de grafite piro-lítico). O espalhamento na amostra é adquirido por detectores de nêutrons e gera um espectro do espalhamento em função do ângulo, na medida em que é espalhado pela amostra. Cada pico de Bragg em um espectro (como da Figura 19) corresponde a difração de um plano atômico com diferentes distâncias interplanares, d .

O fluxo de nêutrons gerados em um reator é proporcional à potência dele, em média, os reatores existente geram nêutrons na ordem de $10^{14} - 10^{15} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Esse fluxo é pequeno comparado às fontes de **Luz Sincrotron**, que geram um fluxo muito mais intenso de fótons. O baixo fluxo de partículas dos reatores nucleares nêutrons faz com que se necessite de grande quantidade de amostra para experimentos de difração que nos aceleradores sincrotron.

Em fonte de nêutrons pulsada, os nêutrons são gerados a partir de uma colisão (Figura 20) entre

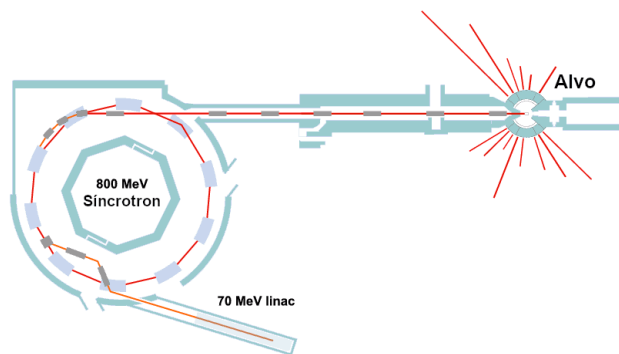


Figura 20 – Diagrama esquemático de uma fonte pulsada de nêutrons, baseada na instalação ISIS, UK. Adaptada de [86].

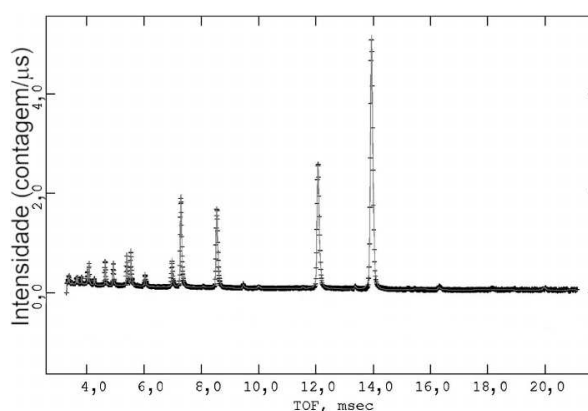


Figura 21 – Espectro de difração de nêutrons obtido por uma fonte pulsada de nêutrons. Adaptada de [88].

uma partícula acelerada (prótons) com alta energia (~ 1 GeV) contra um material formado por um elemento químico massivo (U, W, Tl, Hg, etc.). O número de nêutrons gerados depende da energia da partícula acelerada e do alvo. Em média, são produzidos 20 nêutrons por próton, mas somente uma pequena parte desses nêutrons emerge diretamente da colisão das partículas dentro do núcleo com alta energia (~ 100 MeV), outra parte evapora e mais de 60% do feixe de prótons se dissipa em calor no alvo [87]. Em alguns centros de geração, se utiliza o ^{238}U como alvo, o que aumenta significativamente a probabilidade de ocorrer fissão no núcleo e diminui o número de nêutrons evaporados, resultando em um número muito alto de nêutrons gerados. As maiorias das instalações de nêutrons pulsados operam em pulsos com frequência entre 10 Hz e 60 Hz.

Em fontes pulsadas de nêutrons, a amostra é irradiada por um pulso de nêutrons com um largo espectro de energia. Da mesma forma que no reator, os nêutrons espalhados e o tempo que eles demoram são detectados por um conjunto de detectores de nêutrons localizados em diferentes ângulos de espalhamento. O espectro de difração gerado (Figura 21) não será dado mais em

função do ângulo 2θ , mas em função do **tempo de vôo** (**TOF** - *Time of flight*) do nêutron.

Há diversos centros de pesquisa espalhados pelo mundo, tanto reatores nucleares e centros de nêutrons pulsados, a maior parte aberta para a comunidade científica. O Brasil possui alguns reatores de baixo fluxo voltados para pesquisa, mas um reator de alta potência (30 MW) está em fase de construção. O **Reator Multipropósito Brasileiro** (RMB) será localizado no estado de São Paulo e terá como objetivo a produção de fármacos, testes em combustíveis e materiais nucleares e desenvolvimento de pesquisas relacionadas a espalhamento de nêutrons [89].

2.3.4 Difração magnética

Até então foi discutido nas seções anteriores a interação dos nêutrons com o núcleo atômico. Entretanto, devido aos nêutrons possuírem spin, e por isso momento magnético, há uma interação magnética entre os nêutrons e os átomos (com momento magnético) na matéria.

Como apresentado na Seção 2.2.1 desse mesmo capítulo, se os elétrons dos átomos na matéria estiverem emparelhados, os momentos magnéticos resultantes desses átomos irão se cancelar. Por outro lado, em alguns materiais, os elétrons dos elementos podem não estar totalmente emparelhados, o que pode gerar efeitos de ordenamento magnético (2.2.1). Nesses materiais o nêutron sofre espalhamento, quando incidido, devido ao momento magnético resultante, que pode ser observado em experimentos de difração de nêutrons (realizados abaixo da temperatura de ordenamento).

O espalhamento devido aos momentos magnéticos resultantes aparece no espectro de difração da mesma maneira que a interação nuclear, em forma de **picos de Bragg**. Devido à natureza dipolar das interações magnéticas, há uma grande diferença entre os espalhamentos nuclear e magnético, o espalhamento nuclear não é isotrópico. Isto significa que, o nêutron só irá interagir com a componente magnética da amostra que estiver perpendicular com o vetor de espalhamento \vec{Q} . O espalhamento magnético é sensível à direção e a distribuição espacial da magnetização no material.

As posições dos picos de Bragg magnéticos irão depender do tipo de ordenamento magnético do material. Na Figura 22 é mostrado uma representação da localização das intensidades dos picos de Bragg estruturais e magnéticos no espaço recíproco (unidimensional). A partir do ordenamento magnético do composto é possível esperar certo comportamento dessas reflexões no espectro de difração observado.

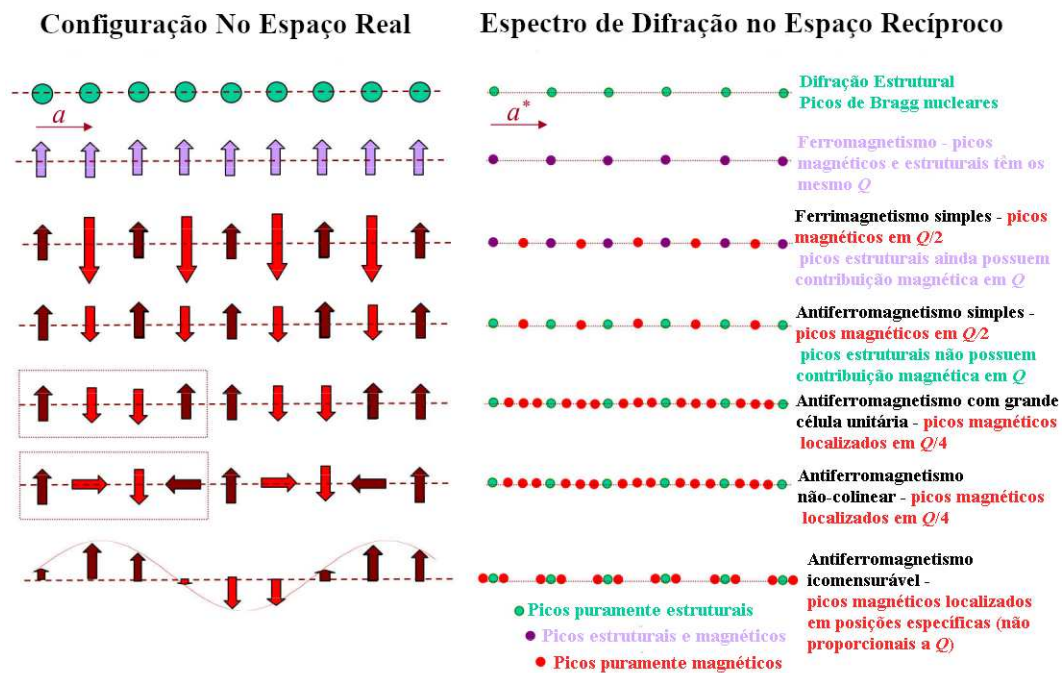


Figura 22 – Representação das reflexões magnéticas em diferentes tipos de ordenamento magnético, considerando uma rede 1D de átomos organizados. Adaptado de [90].

Para compostos ferromagnéticos, temos que cada átomo magnético possui um pequeno momento e que todos apontam para mesma direção. Por essa razão, os picos de Bragg estruturais e magnéticos estarão localizados em mesmo Q (2θ) (Figura 22), o que dificulta a separação das duas contribuições. Uma forma de investigar as intensidades das contribuições estruturais e magnéticas nos ferromagnéticos, é realizar medidas de difração de nêutrons com um campo magnético externo aplicado de forma a induzir o desaparecimento das reflexões magnéticas.

No antiferromagnetismo, temos que os momentos dos átomos estarão organizados de forma antiparalela (Figura 8). Neste caso, para estruturas antiferromagnéticas simples, a distância entre os momentos magnéticos apontando para mesma direção é o dobro do espaço entre os planos de átomos. Neste caso, a Lei de Bragg, para as reflexões magnéticas, só será satisfeita em $Q_{mag} = (4\pi/\lambda)(\frac{1}{2}\text{sen}\theta) = \frac{1}{2}Q$ (ver Equação 2.11), ou seja, em posições proporcionais a metade do seno do ângulo de espalhamento das reflexões atômicas. Dessa forma, não há problema de separação das contribuições estruturais e magnéticas. Em redes antiferromagnéticas mais complexas (rede magnética grande ou antiferromagnetismo *canted*) poderão aparecer reflexões em outras posições proporcionais à Q .

Em compostos ferrimagnéticos simples temos que os momentos dos átomos estão organizados de forma antiparalela, entretanto os momentos não possuem mesma magnetude (Figura 7). Assim, serão observadas reflexões magnéticas tanto em posições das reflexões estruturais (contribuição ferromagnética), como em posições fora das reflexões estruturais (contribuição antiferromagnética picos puramente magnéticos).

Em sistemas mais complexos, como em redes incomensuráveis, as contribuições magnéticas não estarão em posições bem definidas e proporcionais à Q . Isto ocorre, pois a rede magnética não segue uma periodicidade de longa ordem, e sim duas ou mais periodicidades de curta ordem, que se repetem e se alternam ao longo do sistema.

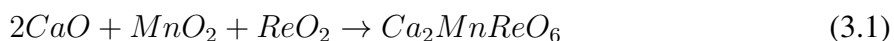
De forma similar, é possível encontrar a simetria e organização espacial da rede magnética da amostra a partir da análise do espectro de difração. Os **grupos magnéticos** (ou grupos de spin) que definem a simetria das redes magnéticas são chamados de **Grupos de Shubnikov**, existem cerca de 1651 grupos magnéticos [91–94], diferentemente dos 230 grupos espaciais. Por se tratar de um assunto muito extenso e complexo, não o abordaremos neste trabalho.

Capítulo 3

DETALHES EXPERIMENTAIS

3.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

A síntese da perovskita dupla $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ foi realizada através de reação de estado sólido dos óxidos CaO , Mn_2O_3 (Alfa Aesar, Puratronic 99,9%) e ReO_2 (Sigma Aldrich 99,7%). O CaO foi obtido pela decomposição do CaCO_3 (Alfa Aesar 99,999%) aquecido em 980 °C com uma atmosfera de O_2 por 24 h. Antes da síntese os óxidos foram aquecidos em 200 °C por 24 h com o objetivo de remover humidade e impurezas orgânicas adsorvidas. Em seguida a massa dos pós foi medida nas quantidades estequiométricas em uma balança analítica da marca Sartorius com precisão de 10^{-4} gramas. A relação estequiométrica, respeitando o grau de pureza de cada óxido, para o composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ foi:



Os pós foram misturados em um almofariz e pistilo de ágata dentro de uma caixa de luvas sob atmosfera de argônio (99%) e compactados em forma de pastilhas (*bulk*), com 8 mm de diâmetro, à uma pressão uniaxial de ~ 1 Ton. As pastilhas foram envoltas por uma folha de ouro (Alfa Aesar, Puratronic 99,999%) e seladas à vácuo (10^{-2} torr) em uma ampola de quartzo. Para se chegar ao composto policristalino desejado, são necessários de três a quatro tratamentos térmicos.

No primeiro tratamento térmico, a ampola selada foi levada a um forno tubular e aquecida em uma taxa de 100 °C/h até 900 °C, permanecendo por 24 h, e então resfriadas com mesma taxa

até temperatura ambiente. Após o tratamento, as pastilhas foram maceradas, misturadas, compactadas, envoltas com ouro e seladas novamente. O segundo tratamento térmico é realizado em uma temperatura de 960 °C durante 48 h, mantendo a taxa de aquecimento e resfriamento em 100 °C/h. O terceiro e quarto tratamento têm o intuito de minimizar impurezas e fases secundárias. O processo de maceração e mistura são novamente realizados, porém não há mais a necessidade de envolver as pastilhas em ouro. As mesmas são colocadas em uma navícula de alumina (alta densidade), seladas e levadas ao forno em uma temperatura de 1200 °C por 24 h, com mesma taxa de aquecimento e resfriamento dos tratamentos anteriores.

Geralmente, para obter medidas de difração de nêutrons com qualidade, grandes quantidades de amostra são necessárias. Em nosso caso, devido aos efeitos de absorção e espalhamento da amostra, foram necessárias aproximadamente 10 g do composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$. Devido às limitações experimentais, a quantidade de amostra requerida foi sintetizada em forma de lotes. Para manter a qualidade dos lotes, todos os tratamentos seguiram os mesmos padrões e parâmetros da síntese descrita. Em cada etapa do processo de síntese foram realizadas medidas de difração de raios X por pó, a fim de atestar a qualidade, cristalinidade e estrutura dos compostos. Os lotes que apresentaram impurezas, fases secundárias, ou que não cristalizaram no fim dos tratamentos, foram descartados.

As medidas de difração raios X por pó foram realizadas em um difratômetro Rigaku Ultima IV, equipado com um tubo de cobre $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, em um intervalo 2θ de 10°-80° e um passo de 0,04°. O espectro gerado por difração de raios X de um dos lotes aprovados é mostrado na Figura 23. Refinamento Rietveld [22] dos espectros de difração, realizados utilizando o Software FullProf Suite [95], geraram parâmetros concisos com a literatura [3, 21].

Medidas de magnetização *dc* e histerese magnética foram realizadas pelo Prof. Dr. Eduardo Granado, em um magnetômetro SQUID (*superconduction quantum interference device*) na Universidade Estadual de Campinas - Unicamp.

Após a confecção e verificação da cristalinidade de todos os lotes de amostras, as amostras foram seladas em tubos Eppendorf preenchidos com atmosfera inerte e preparadas para o transporte ao reator nuclear onde foram feitas as medidas de difração de nêutrons.

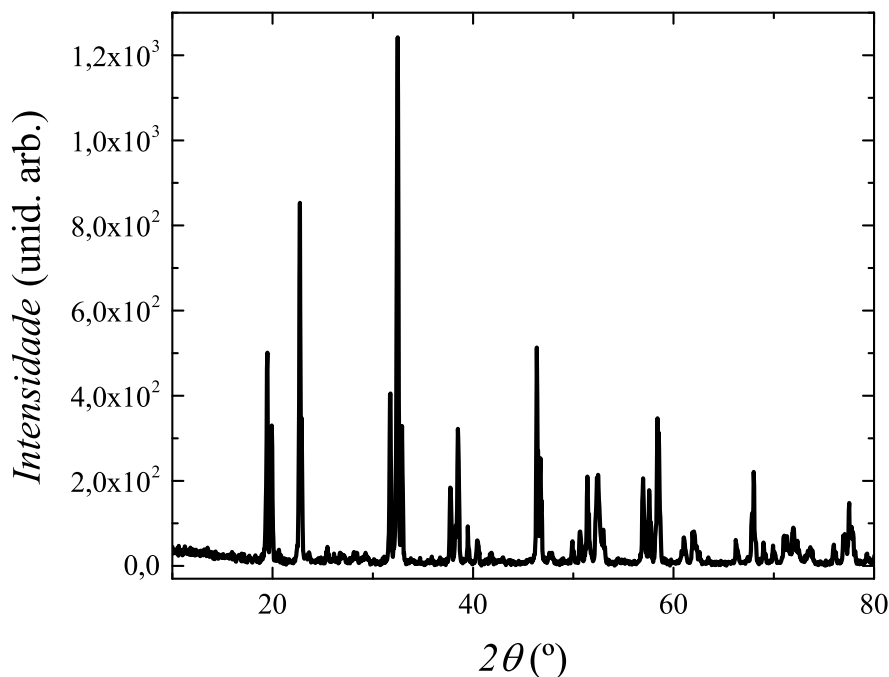


Figura 23 – Difratoograma gerado por difração de raios X de um dos lotes de amostras do composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$.

3.2 DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS

Medidas de difração de nêutrons foram realizadas no reator nuclear francês *Orphée*, localizado no Laboratório Leon Brillouin (*Laboratoire Léon Brillouin*) (LLB) em Saclay, França. O LLB é um laboratório nacional francês, administrado juntamente pela Comissão de Energia Atômica (*Commissariat à l'Énergie Atomique*) (CEA) e pelo Centro Nacional de Pesquisas Científicas (*Centre National de la Recherche Scientifique*) (CNRS), com o objetivo de realizar pesquisas na área de matéria condensada, utilizando os feixes de nêutrons fornecidos pelo reator Orphée [96]. O reator Orphée possui uma potência de 14 MW. Seu núcleo, contido em um tanque de água pesada, é composto de Urânio-235 enriquecido, o que fornece um bom fluxo de nêutrons térmicos ($3 \times 10^{14} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) [85]. Nove tubos horizontais tangentes ao núcleo do reator, permitem um total de 20 linhas de pesquisa. Apesar de ser projetado para produzir nêutrons térmicos ($\sim 25 \text{ meV}$), moderadores equipados podem aumentar ($\sim 100 \text{ meV}$) ou diminuir ($\sim 0,5 \text{ meV}$) a energia dos nêutrons permitindo uma maior gama de experimentos. Para desvendar tanto a estrutura magnética e sua evolução em função da temperatura, foram utilizados os difratômetros G4-1 e 3T-2,.

3.2.1 Difração de nêutrons frios (c-NPD) de alta intensidade

A evolução dos picos magnéticos e estruturais em função da temperatura foi observada através de medidas de difração de nêutrons frios (c-NPD) no difratômetro de dois eixos G4-1 (Figura 24). Esse difratômetro possui um alto fluxo de nêutrons frios ($4 \times 10^6 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$), o que o torna importante para se detectar picos magnéticos não estruturais. O G4-1 é equipado com um monocromador de grafite pirolítico (002) e um detector múltiplo de 800 células com passo de $0,1^\circ$ entre cada uma, cobrindo um intervalo em 2θ de 80° . As amostras foram seladas com atmosfera inerte de hélio em um porta amostra de vanádio e colocadas em resfriadas em um criostato de hélio líquido. O intervalo de temperatura medido foi de 1,7 K até 300 K com passo de 10 K, 5 K, 20 K e 50 K nos intervalos de 1,7 K - 70 K, 70 K - 140 K, 140 K - 200 K e 200 K - 300 K, respectivamente. O comprimento de onda utilizado foi de $\lambda = 2,42834 \text{ \AA}$, em um intervalo 2θ de 3° - 82° com um passo de $0,1^\circ$. O esquema técnico do difratômetro é mostrado na Figura 25

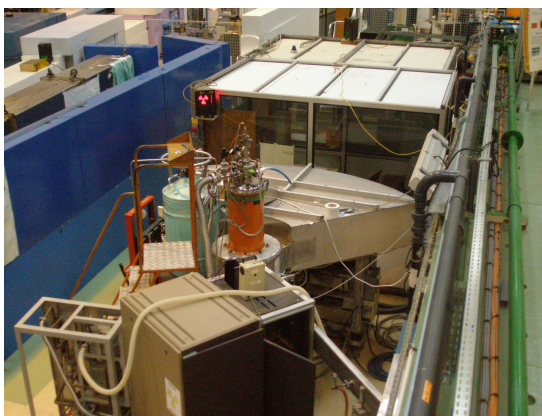


Figura 24 – Foto do difratômetro G4-1. Retirado de [97]

3.2.2 Difração de nêutrons térmicos (t-NPD) de alta resolução

Difração de nêutrons térmicos de alta resolução (t-NPD) foram realizadas no 3T-2 (Figura 26). O difratômetro é ideal para investigar a estrutura cristalina. O equipamento possui dois eixos, equipado com um monocromador de Ge (335) de foco vertical e um banco de 50 detectores de ^3He com distância de $2,4^\circ$ entre eles, cobrindo um intervalo em 2θ de $117,6^\circ$. O comprimento de onda utilizado foi $\lambda = 1,22919 \text{ \AA}$. As medidas foram realizadas nas temperaturas de 10 K, 150 K e 300 K, em um intervalo 2θ de $4,5^\circ$ - 120° e passo de $0,05^\circ$. O esquema técnico do difratômetro é mostrado na Figura 27).

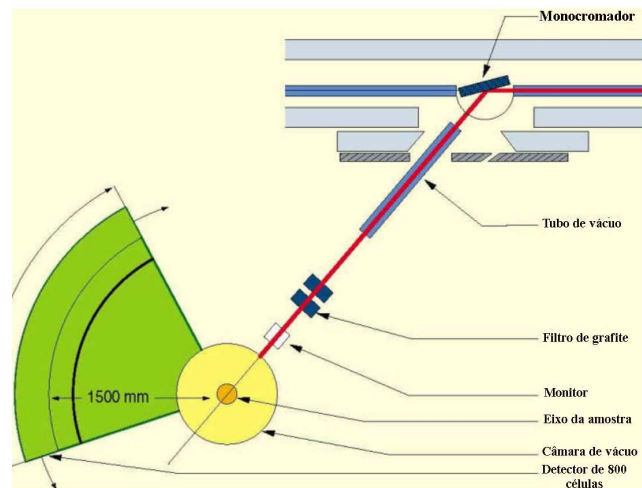


Figura 25 – Esquema do difratômetro G4-1. Retirado de [98]



Figura 26 – Foto do difratômetro G4-1. Retirado de [99]

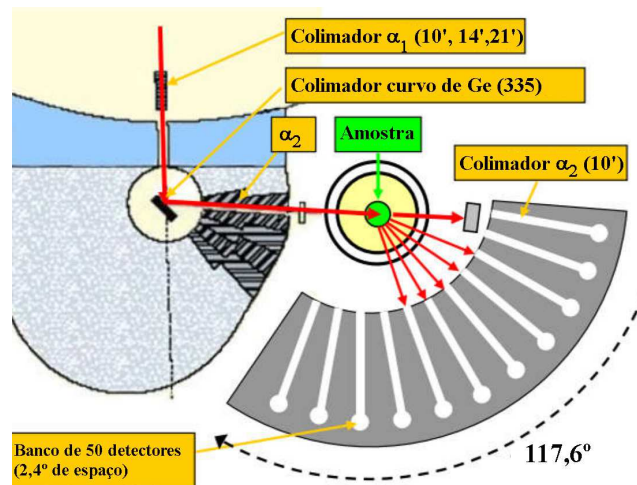


Figura 27 – Esquema do difratômetro 3T-2. Retirado de [100]

3.3 MÉTODO RIETVELD

O **método de Rietveld** [22] foi desenvolvido por Hugo Rietveld (1932–2016) com intuito de refinar estruturas cristalinas utilizando dados de difração de raios X e difração de nêutrons por pó. O processo de refinamento consiste em, através do método dos mínimos quadrados, minimizar a diferença ponderada entre o espectro de difração observado e o calculado, com finalidade de obter as informações cristalográficas das fases presentes nos compostos.

Para se calcular o padrão de difração esperado do composto a ser estudado, utiliza-se como parâmetros de entrada: os dados do espectro e o comprimento de onda utilizado nas medidas de difração; e as informações da estrutura cristalina do composto. O padrão de difração é calculado a partir da função:

$$Y_{i(calc)}(x) = I_0 \left[\sum_k k_n F_h^2 m_h L_h P_h(x) + I_0 \right] \quad (3.2)$$

onde, I_0 é a intensidade incidente, k_n é o fator de escala da fase n , F_h^2 é o fator de estrutura de uma reflexão particular, m_h é o fator de multiplicidade da reflexão, L_h é o fator de correção da intensidade, $P(\Delta h)$ é a função de forma do pico e I_b é a contribuição do *background*. A contribuição do background é modelada de maneira empírica, ou a partir de uma função, que é geralmente polinomial, ou pode ser incluída manualmente (aceita por alguns softwares). Em ambas as formas os parâmetros são refináveis.

A função $P(\Delta h)$ é usada para modelar a forma dos picos de Bragg do padrão calculado. Há vários tipos de funções que podem ser usadas, as mais simples são as funções **Gaussianas** (G) e **Lorentziana** (L):

$$G(x) = \frac{2}{\Gamma} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\frac{4 \ln 2}{\Gamma^2} x^2} \quad (3.3)$$

$$L(x) = \frac{2}{\pi \Gamma} \frac{1}{1 + \left(\frac{4}{\Gamma^2}\right) x^2}, \quad (3.4)$$

onde Γ é fator referente à **largura a meia altura (FWHM)** do pico.

A diferença ponderada (S) entre o espectro de difração calculado e o observado é dada por:

$$S = \sum_i w_i (Y_{i(obs)} - Y_{i(calc)})^2 \quad (3.5)$$

A qualidade do ajuste pode ser determinada através dos parâmetros de confiabilidade:

- **Fator de confiabilidade**

$$R_p = \left\{ \sum_i |Y_{i(obs)} - Y_{i(calc)}| / \sum_i Y_{i(obs)} \right\} \quad (3.6)$$

- **Fator de confiabilidade ponderado**

$$R_{wp} = \left\{ \sum_i w_i (Y_{i(obs)} - Y_{i(calc)})^2 / \sum_i w_i (Y_{i(obs)})^2 \right\}^{1/2} \quad (3.7)$$

- **Fator de confiabilidade esperado**

$$R_{exp} = \left\{ \sum_i (N - (P + C)) / \sum_i w_i (Y_{i(obs)})^2 \right\}^{1/2} \quad (3.8)$$

onde, N é o número de pontos utilizados no refinamento, P o número de parâmetros refinados e C a quantidade de vínculos presentes no refinamento.

- **Fator de confiabilidade de Bragg**

$$R_{Bragg} = \left\{ \sum_{hkl} |I_{hkl(obs)} - I_{hkl(calc)}| / \sum_i I_{hkl(obs)} \right\} \quad (3.9)$$

onde $I_{hkl(obs)}$, $I_{hkl(calc)}$ são as intensidades, nas reflexões dos planos (hkl), observadas e calculadas, respectivamente.

- **Qualidade do ajuste**

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (3.10)$$

A qualidade do refinamento pode ser estimada verificando o quanto R_{wp} se aproxima de R_{exp} . O erro esperado R_{exp} é obtido do erro estatístico associado às intensidades medidas (reflete a qualidade da medida). Então, em um bom ajuste χ^2 deve se aproximar de 1. O valor de R_{Bragg} está diretamente relacionado a uma melhora no modelo estrutural durante o ajuste. Uma discussão mais detalhada sobre os valor desses parâmetros em um bom ajuste pode ser obtida na referência [101] e maiores detalhes sobre o método podem ser encontrados na referência [102].

3.3.1 Função Pseudo-Voigt

A função **Pseudo-Voigt** costuma ser a função de forma de pico mais apropriada na maioria dos casos, pois é uma mistura das funções Gaussiana (G) e Lorentziana (L). A Pseudo-Voigt é descrita como:

$$P(\Delta h) = \eta L + (1 - \eta)G, \quad (3.11)$$

onde η é proporção da contribuição da parte Lorentziana e Gaussiana, e aceita valores entre 0 e 1. η é um parâmetro refinável e depende do valor da FWHM (Γ).

Devido à divergência do feixe em baixos ângulos, um fator adicional deve ser colocado na função de forma do pico para que a assimetria dos picos situados a baixo ângulo seja corrigida (a espessura da amostra também pode influenciar essa assimetria) [103]. A correção da largura a meia altura Γ em função de 2θ se faz necessária, pois haverá contribuições de FWHM diferentes das funções Gaussiana (G) e Lorentziana (L):

$$\Gamma_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (3.12)$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} + Z \quad (3.13)$$

onde U, V, W, X, Y e Z são parâmetros refináveis.

A função Pseudo-Voigt é simétrica, e em muitos casos os picos em baixos ângulos (2θ) são assimétricos. Nesses casos é indicado utilizar uma variação da função Pseudo-Voigt. Como o parâmetro η depende do fator FWHM, há a necessidade da inclusão das contribuições FWHM das funções Lorentziana e Gaussiana. As diversas formas de escrever o parâmetro η [104–108] levam a diferentes variações da função Pseudo-Voigt. Entretanto, a função **Pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hasting** [109], ainda é considerada a função mais completa para se tratar dados de difração de nêutrons e difração de luz Síncrotron.

O valor de η proposto por Thompson *et al.* [109] é representado por uma expansão de série simples,

$$\eta = 1,36603(\Gamma_L/\Gamma) - 0,47719(\Gamma_L/\Gamma)^2 + 0,11116(\Gamma_L/\Gamma)^3. \quad (3.14)$$

Entretanto, η não é mais um parâmetro refinável, ao invés disso refina-se diretamente os parâmetros relacionados as funções de FWHM Γ_G e Γ_L (Equação 3.13). Através de uma expansão de séries, pode-se escrever o parâmetro FWHM total Γ , em função de Γ_G e Γ_L [109], da forma

$$\Gamma = \Gamma_G^5 + 2,69269\Gamma_G^4\Gamma_L + 2,42843\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + 4,47163\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + 0,07842\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5. \quad (3.15)$$

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MAGNETIZAÇÃO E SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DC

Medidas de magnetização *dc* em função da temperatura são mostradas na Figura 28. A magnetização ($H = 0,1$ T) com resfriamento sem campo (*Zero-Field Cooled* - ZFC), mostraram um pico de frustração magnética com altura máxima em $T_{max} = 100$ K, e uma transição paramagnética em $T_c = 121$ K. A curva de magnetização (0,1 T) com resfriamento e com campo (*Field-Cooling* - FC)), segue a curva ZFC de 300 K até 100 K, e mantém uma magnetização de $M \sim 0,5 \mu_B$ para temperaturas abaixo de 100 K. A curva FC com um campo de $H = 5$ T revela um pico em uma posição próxima de T_{max} e $M = 0,7 \mu_B$ e mesma T_c .

O inverso da susceptibilidade magnética *dc* χ^{-1} , em $H = 0,1$ T, é mostrada na Figura 29. É possível observar que a curva segue a lei de Curie-Weiss na região paramagnética. Ajustando $\chi^{-1} = (T - \theta_{CW})/C$ na região paramagnética (acima de 170 K), foi encontrado $\theta_{CW} = 70$ K e $C = 1,42 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. O valor positivo encontrado para θ_{CW} indica uma predominância das interações ferromagnéticas na rede. Por essa razão, um novo ajuste foi realizado considerando um modelo paramagnético com duas sub-redes magnéticas [50] :

$$\chi^{-1} = T/C_m + 1/\chi_0 - b/(T - \theta), \quad (4.1)$$

onde C_m é a constante de Curie-Weiss do campo molecular, θ a temperatura de Curie ferrimagnética(ou T_c). χ_0 e b são parâmetros relacionados com as interações entre as duas redes.

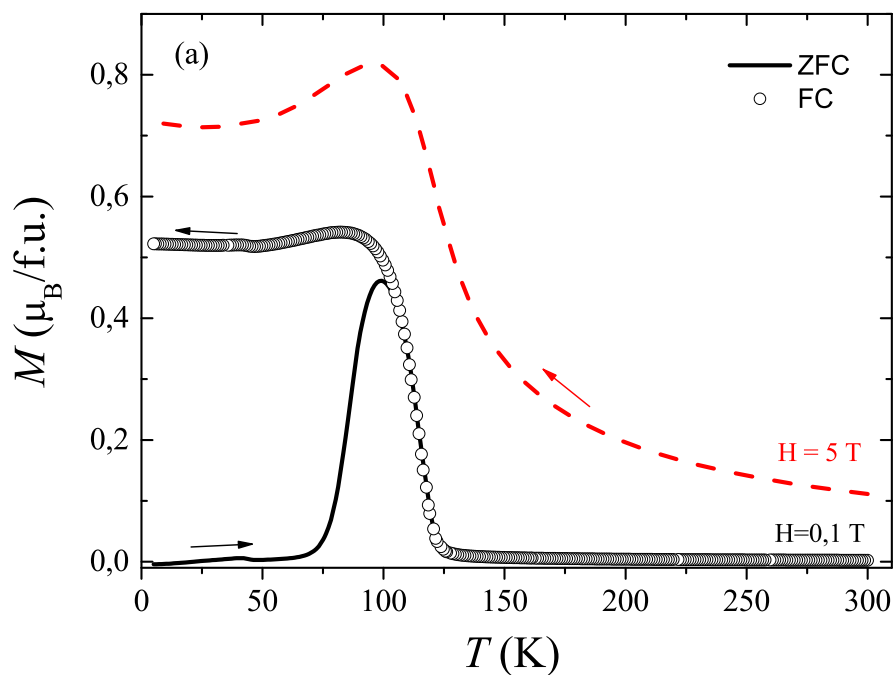


Figura 28 – Magnetização dc do composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ durante aquecimento com $H = 0,1$ T em ZFC (linha sólida preta), FC (círculos vazios) e FC em $H = 5$ T (linha tracejada vermelha).

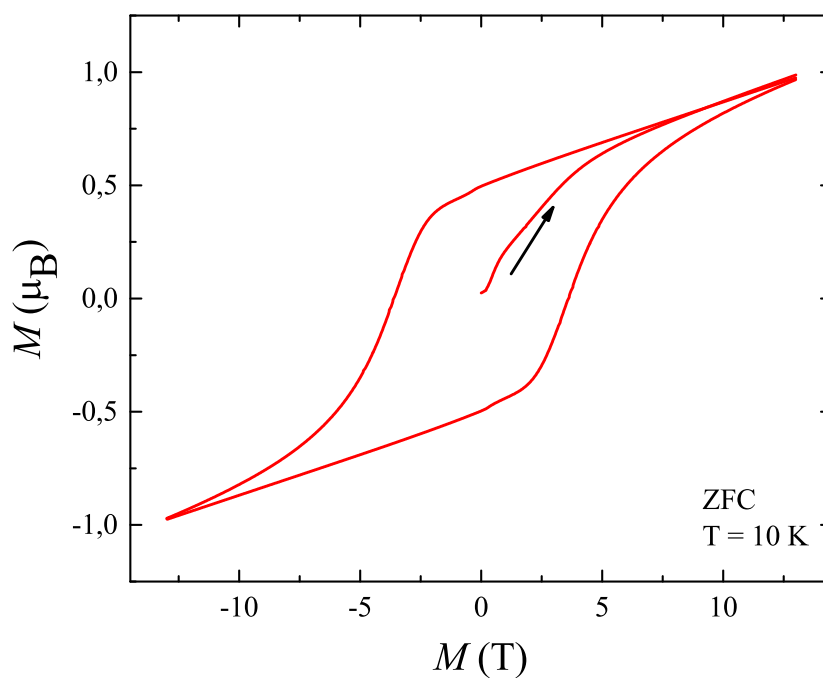


Figura 29 – Inverso da Susceptibilidade magnética dc obtida a partir da magnetização FC com $H = 0,1$ T (círculo vazio), juntamente com o ajuste da equação de Curie-Weiss (linha sólida vermelha) e do modelo paramagnético para duas sub-redes (linha sólida azul)

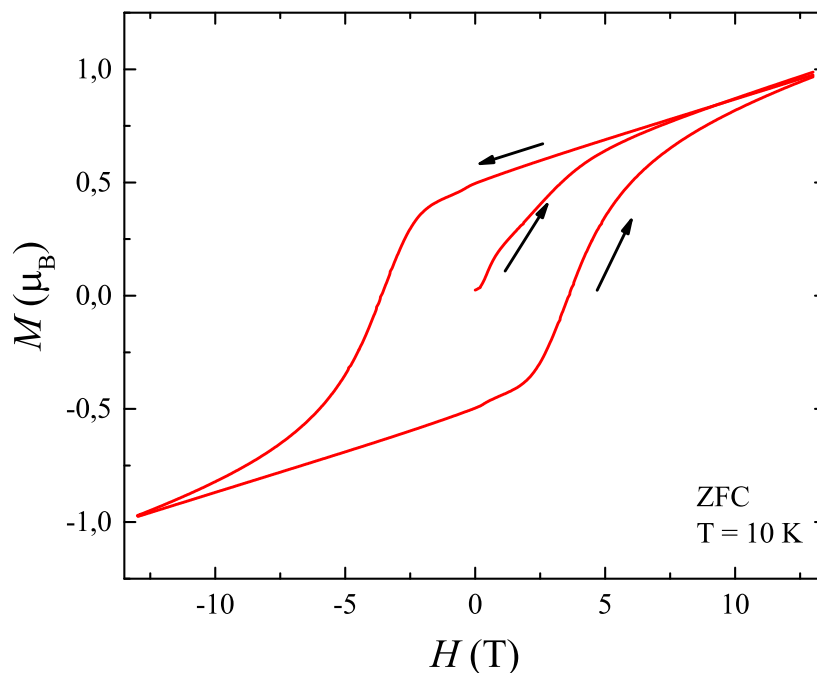


Figura 30 – Curva de histerese magnética realizada em $T = 10$ K em ZFC

Os parâmetros encontrados foram $C_m = 1,45 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\chi_0 = 2,36 \times 10^4 \text{ K} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $b = 1,84 \times 10^4 \text{ K} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ e $\theta = 118 \text{ K}$. Há uma boa concordância com os parâmetros encontrados pelo ajuste da lei de Curie-Weiss e T_c observado experimentalmente [21].

A curva de histerese magnética $H \times M$ realizada em $T = 10 \text{ K}$ (Figura 30) mostrou um comportamento de magnetismo duro com alto campo coercivo $H_c = 4 \text{ T}$, caracterizando um acoplamento magneto-cristalino, e uma magnetização remanescente $M_{rem} = 0,5 \mu_B/\text{f.u.}$, o que vai de acordo com o observado por Kato *et al.* [3].

4.2 DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS

Como foi destacado no capítulo 3, medidas de difração de nêutrons frios (c-NPD) foram realizadas em função da temperatura a fim de observar e analisar o comportamento estrutural e magnético do composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$. Já medidas de difração de nêutrons térmicos (t-NPD) foram realizadas para uma melhor precisão dos parâmetros atômicos. Ambas as medidas se complementam e devem ser utilizadas em conjunto para uma melhor definição das redes cristalográfica e magnética.

Todos os espectros foram refinados utilizando o software *FullProf Suite* [95]. O programa *WinPlotr-2006* [110], pertencente ao pacote FullProf Suite, foi utilizado para definir os termos do *background* de entrada (criando um arquivo **.bgr**) do espectros. Esse procedimento torna o refinamento mais confiável e facilita a convergência do refinamento, pois permite ao usuário inserir, deletar e modificar os valores iniciais, escolhendo os pontos que irão compor *background*. A função de forma de pico escolhida para os refinamentos foi a Pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings, pois é a que melhor se ajusta em medidas de difração de nêutrons. Os parâmetros instrumentais de entrada utilizados foram os cedidos pelo Instituto Laue-Langevin (*Institute Laue-Langevin*) (ILL) para a linha G4-1 e 3T2 do LLB. Esses arquivo instrumentais de extensão **.irf** podem ser encontrados na pasta raiz do programa FullProf Suite. A ordem seguida para o refinamento Rietveld dos espectros foi:

- 1 - zero (instrumental) juntamente com escala (*scale*);
- 2 - parâmetros de rede juntamente com o primeiro termo do *background*;
- 3 - parâmetros de forma de pico U, V, W e Y juntamente com os termos restantes do *background*;
- 4 - coordenadas atômicas.

Para investigar a estrutura magnética, deve-se primeiro comparar o comportamento do espectro de difração do composto em uma temperatura acima do ordenamento magnético com uma temperatura abaixo do ordenamento. Isso é necessário, pois o ordenamento magnético pode ocasionar o surgimento de picos não estruturais no espectro, caso não aja mudança de fase estrutural. Esses picos não estruturais são picos puramente magnéticos, ou picos magnéticos de Bragg. A Figura 31 mostra a comparação dos espectros de difração de nêutrons frios em $T = 10$ K e $T = 300$ K e a possível localização dos picos puramente magnéticos.

A fim de se certificar quais picos são puramente magnéticos ou não, foi realizado o refinamento Rietveld dos espectro de difração de nêutrons frios acima da temperatura de ordenamento magnético, em $T = 300$ K. Os parâmetros estruturais de entrada utilizados para o refinamento foram os parâmetros obtidos por Depianti *et al.* [21]. O refinamento convergiu com todos os parâmetros livres. O resultado do refinamento c-NPD em $T = 300$ K é mostrados na Figura 32.

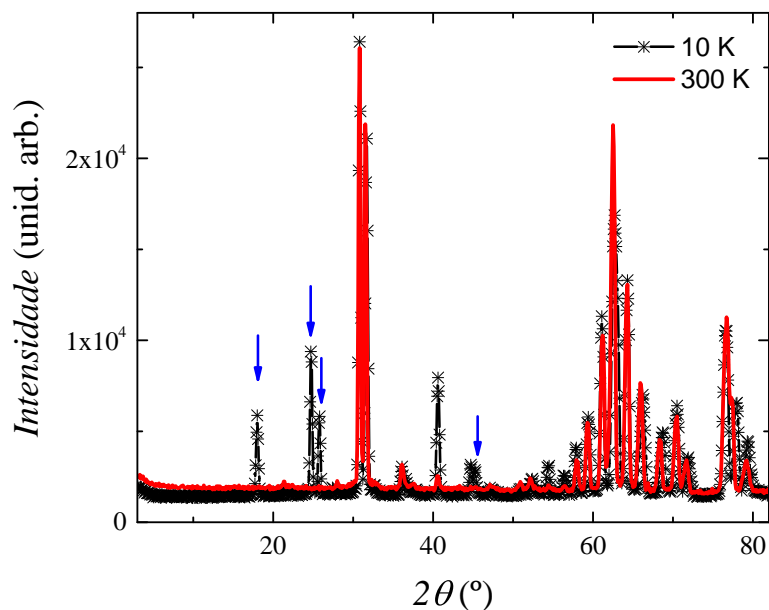


Figura 31 – Espectros de difração de nêutrons frios obtidos em 10 K (asterisco com linha preta) e 300 K (linha sólida vermelha). As setas (azul) indicam os picos puramente magnéticos.

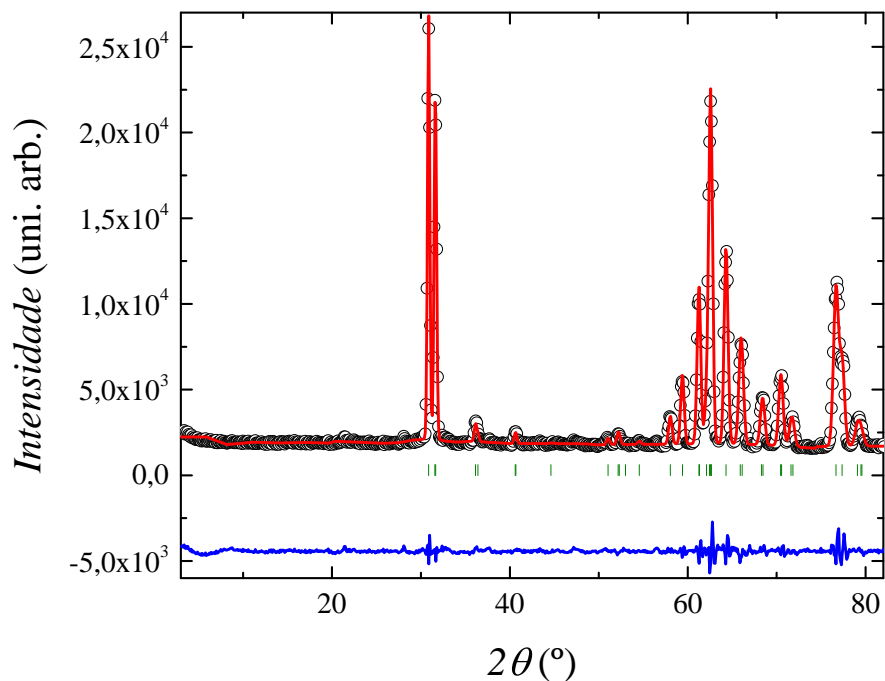


Figura 32 – Refinamento Rietveld do espectro de difração de nêutrons em $T = 300$ K do composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$. Os círculos abertos se referem aos dados observados, a linha em vermelho se refere ao ajuste realizado, os traços em verde abaixo das linhas indicam as reflexões dos planos referente a rede cristalina e a linha em azul é a diferença entre os dados observados e o ajuste. Os parâmetros de confiabilidade encontrados foram $R_p = 3,87$ %, $R_{wp} = 5,10$ % e $\chi^2 = 4,43$.

Certificando que os picos encontrados por inspeção visual eram puramente magnéticos, o próximo passo foi encontrar o vetor de propagação k para a estrutura magnética do composto. Para isso, utilizou-se o programa WinPlotr-2006 [110] juntamente com o programa k -search, os quais fazem parte do pacote FullProf Suite [95]. O k -search, é um programa que auxilia na identificação do vetor de propagação \vec{k} para estruturas magnéticas, calculando os vetores possíveis dado os parâmetros de rede e a localização dos picos puramente magnéticos. Os picos magnéticos foram então identificados e marcados no WinPlotr-2006 e as informações cristalográficas do composto foram colocadas como parâmetros de entrada no k -search. O vetor de propagação que mais se ajustou aos dados foi vetor $\vec{k} = (0,0,0)$. O vetor encontrado indica uma rede magnética comensurável e que coincide à rede cristalográfica.

Para encontrar a rede magnética compatível com a rede cristalográfica e com $k = (0,0,0)$, é necessário encontrar os grupos magnéticos (grupos de Shubnikov) possíveis para a estrutura. O programa *BasIreps*, também contido no FullProf Suite, foi utilizado para auxiliar a procura desses possíveis grupos. Considerando o grupo espacial $P2_1/n$, $\vec{k} = (0,0,0)$, e que, somente o Mn e o Re são átomos magnéticos no composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e que eles possuem as mesmas coordenadas atômicas na rede magnética, calculou-se, através do *BasIreps*, as funções de base correspondente as propriedades vetoriais de deslocamento e dos momentos magnéticos dos átomos. O resultado gerado foram dois diferentes conjuntos de bases. No primeiro conjunto, as componente M_x e M_z dos momentos magnéticos do Mn e do Re se alinham de forma antiferromagnética e a componente M_y , em ambos os átomos, de forma ferromagnética. Na segunda base encontrada, as componentes dos momentos M_x e M_z se alinham ferromagneticamente e a componente M_y antiferromagneticamente. Somente dois grupos magnéticos da simetria $P2_1/n$ permitem componentes ferromagnéticas e antiferromagnéticas não nulas dos momentos magnéticos do átomos Mn e Re [91, 94]. Os grupos magnéticos possíveis encontrados são oos grupos $P2_1/n$ e $P2'_1/n'$.

No grupo $P2_1/n$ as componentes do momentos magnéticos M_x e M_z dos íons Mn e Re assumem um ordenamento antiferromagnético do tipo A, enquanto a componente M_y assume um ordenamento ferromagnético. Para o grupo $P2'_1/n'$ as componentes M_x e M_z são ferromagnéticas enquanto a componente M_y assume ordenamento antiferromagnético do tipo A. Assim, ambos os grupos foram considerados inicialmente para o refinamento da estrutura magnética. Popov *et al.* [111, 112] observou comportamento parecido na perovskita dupla monoclinica $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$. Considerando uma rede quase cúbica, ele verificou que o ordenamento dos íons

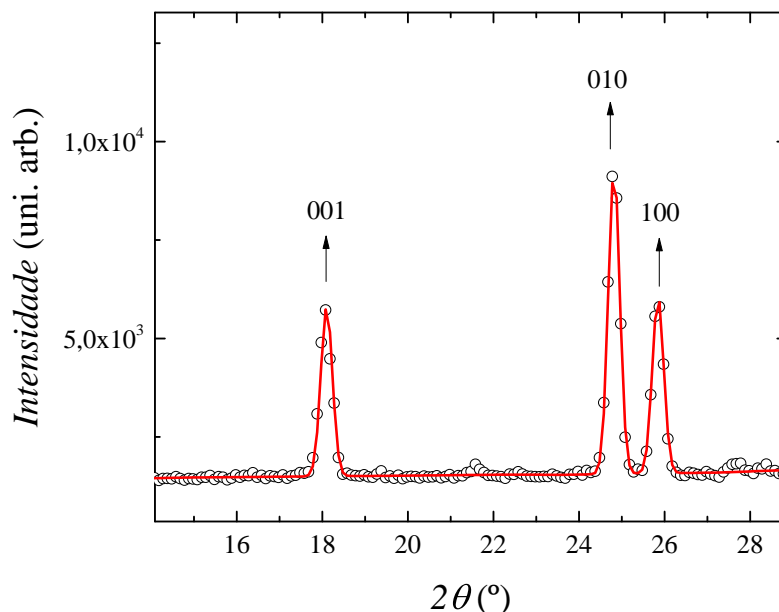


Figura 33 – Picos magnéticos indexados a partir de refinamento Rietveld do espectro de difração de nêutrons em $T = 2$ K.

Mn e Re desse composto indicavam um ordenamento antiferromagnético em M_y e um ordenamento ferromagnético de M_x e M_z . Entretanto, devido à distorção monoclinica no composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ ser muito acentuada em relação ao composto $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$, não é possível determinar diretamente qual grupo magnético melhor se adequa.

Com o intuito de investigar qual grupo magnético era o correto, verificou-se a indexação dos picos puramente magnéticos mais intensos após os refinamentos. Os picos estão localizados em $2\theta = 18,1^\circ$, $2\theta = 24,8^\circ$ e $2\theta = 25,8^\circ$ (Figura 33), e se referem aos planos magnéticos (001), (010) e (100), respectivamente. A presença da reflexão magnética (100) e de uma forte reflexão magnética em (010) separada da reflexão magnética (100), indica que a orientação antiferromagnética não pode estar ao longo do eixo cristalográfico b [112]. Como consequência verifica-se que, **o grupo magnético $P2_1/n$, é o grupo correto para representar a rede magnética do composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$.**

Para realizar o refinamento da rede magnética utilizamos o fator de forma magnético para o Re^{6+} publicado por Popov *et al.* [112]. O refinamento de c-NPD em $T = 2,0$ K (Figura 34) foi realizado utilizando os valores iniciais encontradas no refinamento realizado em $T = 300$ K.

Como a rede magnética se encontra com a rede cristalográfica, as duas redes foram refinadas com os mesmos parâmetros estruturais e de forma de pico. Esses parâmetros foram refinados

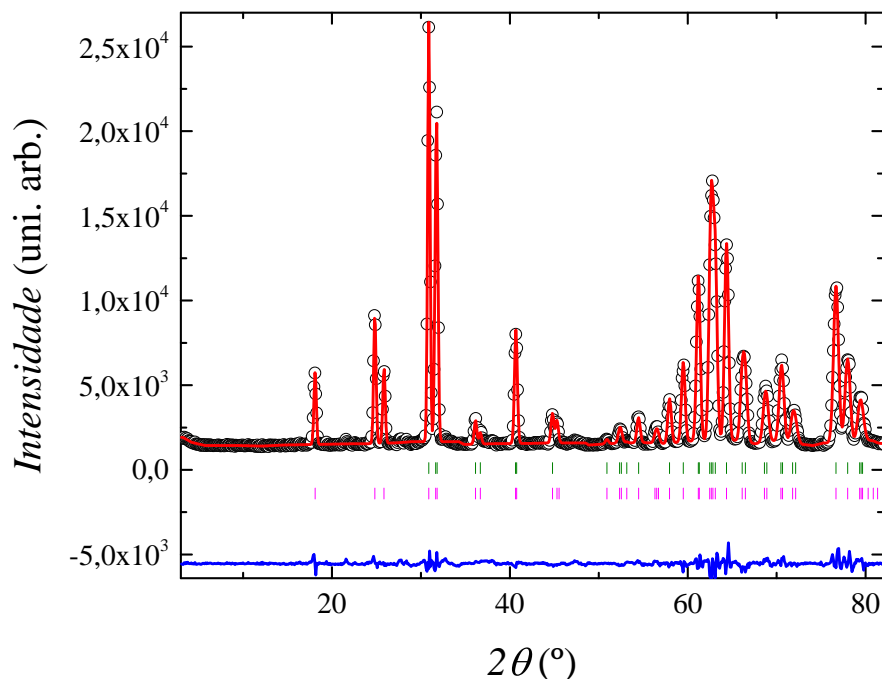


Figura 34 – Refinamento Rietveld do espectro de difração de nêutrons em $T = 2$ K do composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$. Os círculos abertos se referem aos dados observados, a linha em vermelho se refere ao ajuste realizado, os traços em verde e magenta abaixo das linhas indicam as reflexões dos planos referente a rede cristalina e magnética, respectivamente. A linha em azul é a diferença entre os dados observados e o ajuste. Os parâmetros de confiabilidade encontrados foram $R_p = 3,42\%$, $R_{wp} = 4,54\%$ e $\chi^2 = 8,78$.

de forma vinculada (*constrain*) durante todo o refinamento. Momentos magnéticos M_x , M_y e M_z dos íons Mn e Re foram deixados livres. A inclusão do momento magnético M_y do Re como parâmetro livre no refinamento levou a divergência dos refinamentos, isso pode ter ocorrido devido à contribuição dessa componente ser muito pequena ou nula. A fim de evitar a divergência, o parâmetro foi zerado e fixado. Inicialmente, os refinamentos convergiram de maneira satisfatória.

Após o refinamento, verificou-se que ainda há duas possíveis estruturas magnéticas que se encaixam nos picos magnéticos de Bragg indexados. A diferença entre elas é somente o sinal da pequena contribuição magnética da componente ferromagnética M_y do Mn, mudança na qual não altera significativamente os refinamentos. A representação das redes magnéticas na Figura 35 mostram a diferença entre essas duas possíveis orientações. Na estrutura magnética representada na 35(a) e 35(b) o vetor momento magnético do Mn segue o giro do octaedro MnO_6 em torno do eixo c , sempre apontando em direção à uma das faces do octaedro. Já na estrutura mostrada na figura 35(c) e 35(d) o vetor momento do Mn segue contrário ao giro do octaedro. As

componentes dos momentos magnéticos dos átomos Mn e Re encontrados com o refinamento em $T = 2$ K foram $M_x = 2,41(3)$, $M_y = \pm 0,8(3)$ e $M_z = 3,53(3)$ para o Mn e $M_x = -0,16(4)$ e $M_z = 0,15(4)$ para o Re, com momento total de $M = 4,35(7)$ e $M = 0,22(4)$ para o Mn e Re, respectivamente. O sinal \pm na componente M_y do Mn está relacionada a duas possíveis redes magnética. O valor encontrado para M_y do Mn é consistente com o momento ferromagnético encontrado nas medidas de magnetização FC 28. Em todos os refinamentos realizados a seguir, a componente ferromagnética M_y do Mn foi mantida positiva, mantendo a perspectiva da rede magnética onde o vetor magnético do Mn acompanha o giro do octaedro.

Em ambas as estruturas, as sub-redes dos íons Mn e Re apresentam ordenamento antiferromagnético do tipo A (AFM-A). A sub-rede do Mn apresenta um desvio (*canting*) de 21° em relação a uma estrutura AFM-A colinear, enquanto o vetor momento magnético do Re faz um ângulo de $100(7)^\circ$ em relação ao momento do Mn no mesmo z (35). Esse alinhamento ortogonal entre os momentos do Mn e do Re é incomum, se levarmos em consideração a dominância do Mn no alinhamento magnético da estrutura. A ortogonalidade entre esses íons já foi observado nas perovskitas duplas $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$ [111, 112] e $\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$ [113]. Porém nesses compostos, o ordenamento ferromagnético é dominante, diferentemente da cerâmica $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$, que possui predominância das componentes antiferromagnética. Isso indica que as perovskitas duplas da família A_2MnReO_6 são fortes candidatas para apresentar estruturas magnéticas não colineares.

O refinamento Rietveld dos espectros de difração de nêutrons térmicos das temperaturas $T = 10$ K, $T = 150$ K e $T = 300$ K foram realizados com o intuito de se encontrar parâmetros estruturais significativos e utilizá-los como parâmetros de entrada nos refinamentos de difração de nêutrons frios em função da temperatura. Diferentemente das medidas de c-NPD, as medidas de t-NPD realizadas na linha 3T-2 foram realizadas aproximadamente dois anos após as medidas realizadas na linha G4-1. Como as amostras não foram acondicionadas em atmosfera inerte nesse período, a exposição à atmosfera ambiente levou a degradação da amostra, o que pode ser visto claramente nos espectros de difração (Figura 36). Os picos observados das impurezas se localizam nos espectros, em todas as temperaturas, nas posições $2\theta = 18,1^\circ$, $23,4^\circ$ e $25,2^\circ$. Essas regiões foram excluídas dos refinamentos (Figura 36), pois além dificultar o ajuste, poderiam influenciar, de maneira errada, os valores dos parâmetros ajustados. Não foi observado transição de fase estrutural no composto em função da temperatura. A Figura 36 mostra o resultados dos ajustes nas temperaturas 10 K, 150 K e 300 K. Os refinamentos convergiram mantendo todos os parâmetros livres. Os parâmetros estruturais e atômicos encontrados a partir dos refinamentos

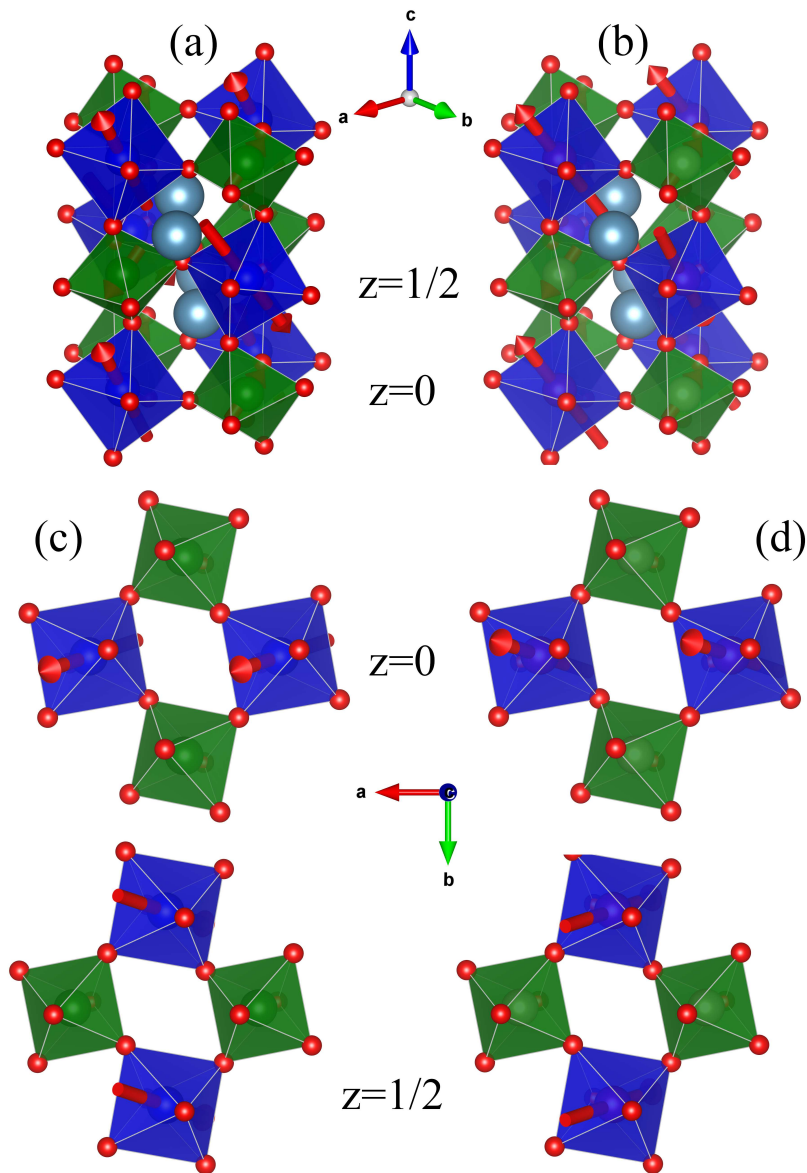


Figura 35 – Representação gráfica da célula unitária do composto estrutura $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ gerada a partir dos parâmetros obtidos no refinamento Rietveld de difração de nêutrons frios em $T = 2$ K. Nas figuras (a),(b),(c) e (d) são representadas as duas possíveis estruturas magnéticas com grupo magnético $P2_1/n$. O Ca é representado pelas esferas de cor azul claro e os octaedros MnO_6 e ReO_6 estão representados nas cores azul escuro e verde, respectivamente. As figuras (a) e (c) representam a organização dos momentos com a componente M_y do Mn apontando na direção do giro do octaedro MnO_6 , enquanto as figuras (b) e (d) representa a organização com o M_y do Mn contrário ao giro. Os vetores dos momentos do Re foram aumentados para melhor visualização.

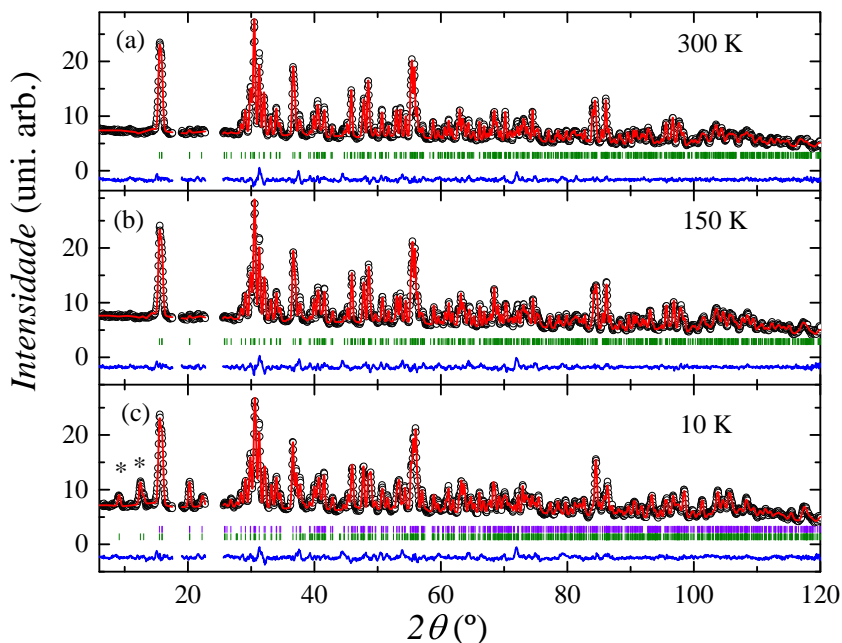


Figura 36 – Refinamento Rietveld dos espectros de t-NPD nas temperaturas (a) 300 K, (b) 150 K e (c) 10 K. Os círculos abertos se referem aos dados observados, a linha (vermelha) se refere ao ajuste realizado, os traços verdes(magenta) abaixo das linhas indicam as reflexões referente a fase da rede cristalina(rede magnética) e a linha (azul) é a diferença entre os dados observados e o ajuste. Os asteriscos indicam a localização dos picos puramente magnéticos.

são apresentados na Tabela 3. As distâncias de ligação (Mn,Re)-O e os ângulos de ligação Mn-O-Re gerados a partir dos parâmetros refinados são mostrados na Tabela 4.

Os parâmetros gerados pelos refinamentos de t-NPD foram utilizados como entrada nos refinamentos dos espectros de c-NPD em todas as temperaturas. Os refinamentos convergiram com todos os parâmetros livres, entretanto, os vínculos entre os parâmetros de rede e de forma de pico entre as duas fases (estrutural e magnética) foram mantidos. A tentativa de alinhar colinearmente os momentos magnéticos do Mn e do Re levaram à divergência ou piora na qualidade dos refinamentos. Tentativas de zerar a contribuição magnética do átomo de Re também levaram a diminuição da qualidade do ajuste.

A evolução parâmetros de rede em função da temperatura (c-NPD) é mostrada na Figura 37. É possível observar que, entre 75 K-120 K há uma expansão anômala do parâmetro de rede b e uma grande contração do parâmetro de rede c com o resfriamento, mesmo intervalo de temperatura onde se observa o ordenamento magnético (pico) nas medidas de magnetização ZFC e FC (Figura 28). Essas anomalias podem estar relacionadas ao acoplamento magneto-cristalino, caracterizado na curva de histerese magnética ZFC (Figura 30), e pode indicar, que

Tabela 3 – Parâmetros de rede, coordenadas atômicas e fatores térmicos do composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ (grupo espacial $P2_1/n$). As coordenadas x e y do Mn e Re são $1/2, 0, 1/2$ e $1/2, 0, 0$, respectivamente. Os fatores R de confiabilidade de cada ajuste são informados na tabela.

	10 K	150 K	300 K
a (Å)	5,4250(10)	5,4238(9)	5,4336(10)
b (Å)	5,6448(10)	5,6308(10)	5,6285(10)
c (Å)	7,7165(14)	7,7473(14)	7,7610(14)
β (Å)	90,2816(15)	90,2176(12)	90,1744(12)
Volume (Å ³)	236,30(7)	236,60(7)	237,35(7)
Ca			
x	0,4873(3)	0,4879(8)	0,4887(8)
y	0,5544(6)	0,5541(6)	0,5534(7)
z	0,2531(5)	0,2542(5)	0,2531(6)
B (Å ²)	0,29(1)	0,46(1)	0,8(1)
Mn/Re			
B (Å ²)	0,06(5)	0,01(4)	0,19(4)
O1			
x	0,3182(6)	0,3193(6)	0,3190(6)
y	0,2811(6)	0,2819(6)	0,2817(6)
z	0,0563(4)	0,0549(4)	0,0532(5)
B (Å ²)	0,82(4)	0,93(4)	1,07(4)
O2			
x	0,2112(6)	0,2114(6)	0,2130(6)
y	0,8119(6)	0,8135(5)	0,8129(6)
z	0,0484(4)	0,0480(4)	0,0474(5)
B (Å ²)	0,82(4)	0,93(4)	1,07(4)
O3			
x	0,5985(6)	0,5973(6)	0,5974(6)
y	-0,0312(6)	-0,0321(6)	-0,0326(6)
z	0,2322(4)	0,2348(4)	0,2350(4)
B (Å ²)	0,82(4)	0,93(4)	1,07(4)
R_p (%)	4,17	3,83	3,60
R_{wp} (%)	3,18	2,88	2,78
χ^2	6,01	5,07	4,31

Tabela 4 – Distâncias de ligação (Mn,Re)-O e os ângulos de ligação Mn-O-Re gerados a partir dos dados da Tabela 3.

	10 K	150 K	300 K
Mn-O ₁ (Å)	2,165(4)	2,164(4)	2,163(4)
Mn-O ₂ (Å)	2,133(3)	2,137(3)	2,131(4)
Mn-O ₃ (Å)	2,144(4)	2,131(4)	2,133(4)
Re-O ₁ (Å)	1,919(4)	1,914(4)	1,912(4)
Re-O ₂ (Å)	1,931(4)	1,922(4)	1,918(4)
Re-O ₃ (Å)	1,876(4)	1,901(4)	1,906(4)
Mn-O ₁ -Re (°)	146,77(18)	146,82(18)	147,4(2)
Mn-O ₂ -Re (°)	148,87(17)	148,69(17)	149,20(18)
Mn-O ₃ -Re (°)	147,33(18)	147,76(18)	147,69(18)

a rede magnética correta seja a rede onde o vetor magnético Mn acompanha o giro do octaedro MnO₆.

O comportamento das componentes dos momentos magnéticos dos átomos Mn e Re e os momentos totais são mostradas nas Figuras 38 e 39. É possível observar que os momentos totais do Mn e Re diminuem com o aquecimento, chegando a zero próximo da temperatura de transição $T_c = 121$ K, o que corrobora com as medidas de magnetização dc (Figura 28). Nota-se também que a componente ferromagnética do Mn aumenta a partir de $T = 80$ K, atingindo um valor $M_y = 1,2(2) \mu_B$ em 95 K, próximo a região onde se atinge o máximo de magnetização (ver Figura 28). Análise da razão das componentes do momento do magnético com o momento total (Figura 40), mostra um aumento da razão M_y/M acima de $T = 80$ K, em contrapartida há uma diminuição da razão M_x/M , o que indica uma rotação do vetor momento magnético do Mn em torno do eixo cristalográfico c quando $T \rightarrow T_c$.

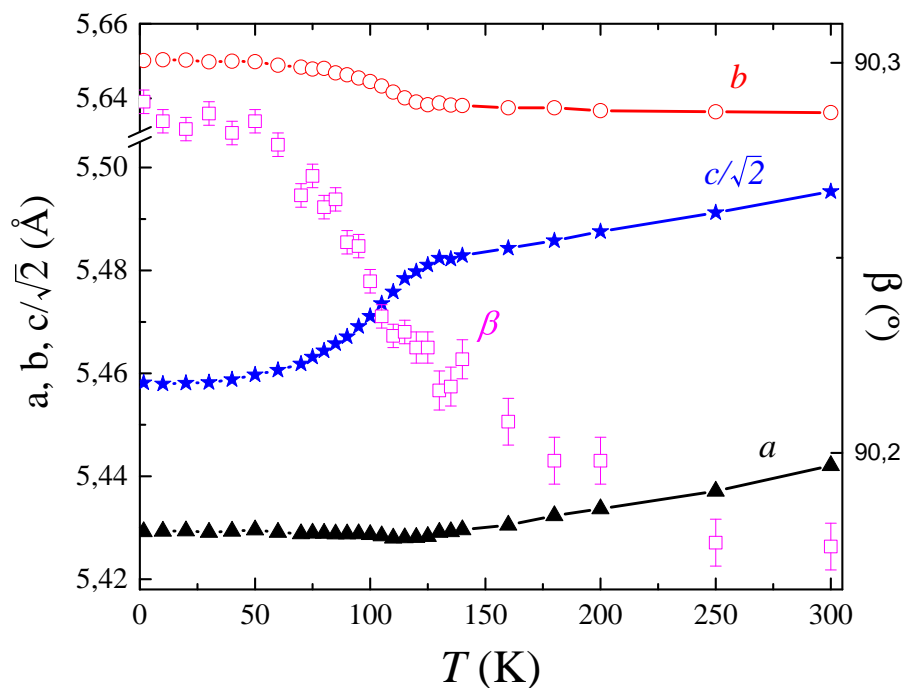


Figura 37 – Evolução dos parâmetros de rede a , b , $c/\sqrt{2}$ e β da perovskita dupla $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ em função da temperatura, gerados a partir de refinamento Rietveld de espectros de c-NPD

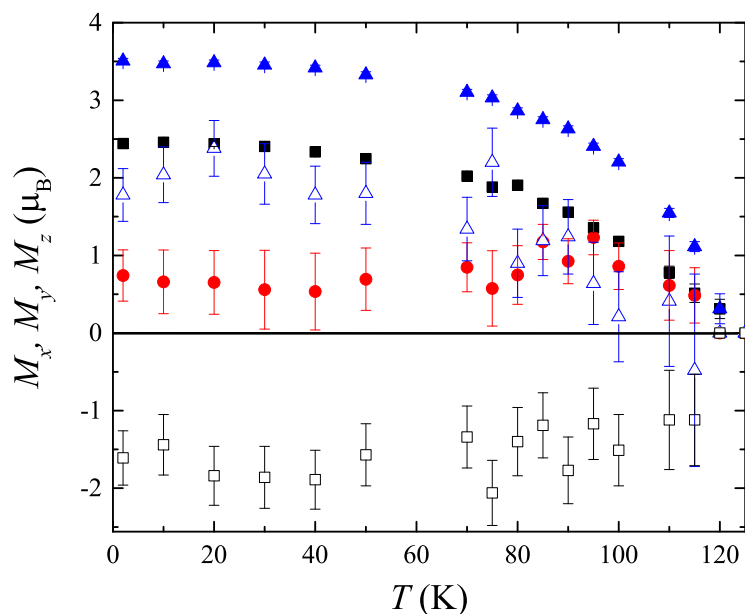


Figura 38 – Evolução das componentes dos momentos M_x (Mn) (quadrados pretos preenchidos), M_y (Mn) (círculos vermelhos preenchidos), M_z (Mn) (triângulos preenchidos), M_x (Re) (quadrados vazios) e M_y (Re) (triângulos vazios) em função da temperatura. As componentes dos momentos do Re estão multiplicadas por um fator 10 para melhor visualização.

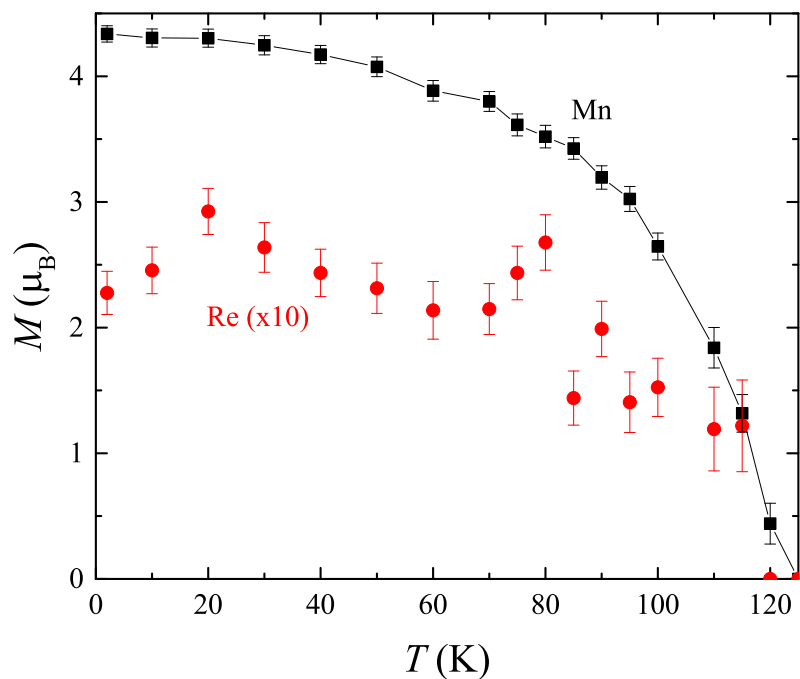


Figura 39 – Evolução dos momentos totais dos átomos Mn e Re em função da temperatura. O momento total do Re está multiplicado por um fator 10 para melhor visualização.

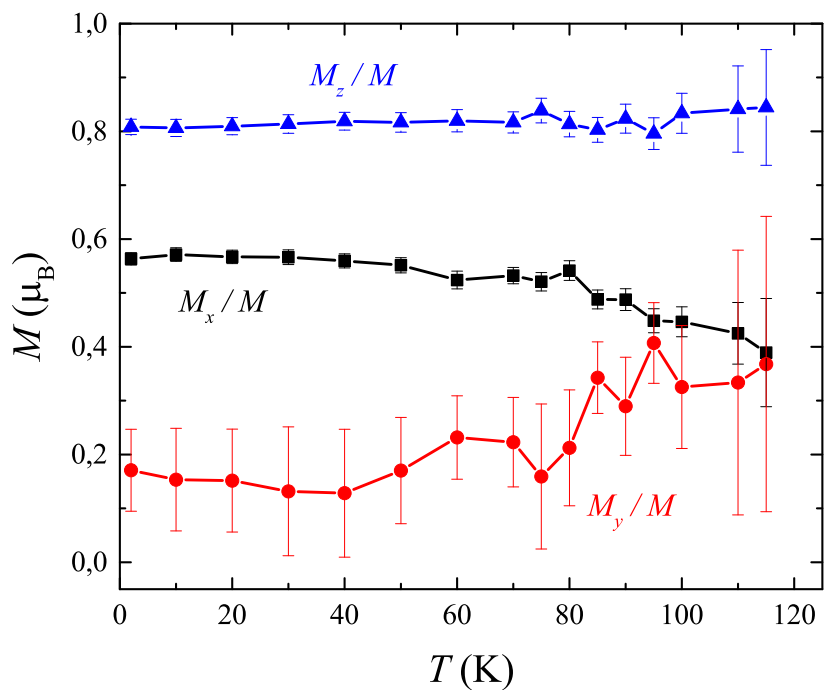


Figura 40 – Razão das componentes do momento magnético do átomo de Mn com o momento magnético total em função da temperatura.

Capítulo 5

CONCLUSÃO

O objeto de estudo deste trabalho foi a determinação do ordenamento magnético dos íons Mn e Re na rede magnética da perovskita dupla $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ através de difração de nêutrons. Kato *et al.* [3] caracterizou o composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ como um ferrimagnético e isolante de Mott, entretanto, algumas dúvidas permaneceram sobre o ordenamento magnético do composto. Medidas de susceptibilidade *ac* realizadas por Depianti *et al.* [21] mostraram uma frustração magnética geométrica do composto em questão devido à competição entre as interações antiferromagnéticas e ferromagnéticas dos íons de Mn e Re. Medidas de magnetização *dc* realizadas neste trabalho, na perovskita dupla $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$, revelaram uma irreversibilidade entre as curvas ZFC e FC em $H = 0,1$ T. Em ZFC foi observado um pico (entre 75 K-120) indicando uma frustração magnética similar a observada por Depianti *et al.* [21]. Já em FC, é observado uma magnetização de $M \sim 0,5\mu_B/\text{f.u.}$ abaixo de 100 K.

Ajuste da Lei de Curie-Weiss na região paramagnética em χ^{-1} levou a uma temperatura de Curie-Weiss positiva ($\theta_{CW} = 70$ K), indicando que as interações de troca ferromagnética são maiores entre os momentos magnéticos. Um ajuste considerando duas sub-redes magnéticas, ajustado na mesma curva, porém em uma região um pouco acima de T_c , gerou parâmetros aceitáveis, o que indica uma compatibilidade a um modelo ferrimagnético. As medidas de difração de nêutrons vieram com o intuito de sanar essas dúvidas sobre o comportamento das interações antiferromagnética e ferromagnéticas na rede magnética.

A partir da análise dos espectros das medidas de difração de nêutrons frios em função da temperatura, e, em seguida, da análise do refinamento Rietveld da fase magnética realizado no espectro em $T = 2$ K, concluiu-se que, com vetor de propagação $\vec{k} = (0,0,0)$, o grupo magné-

tico (Shubnikov) $P2_1/n$ é o que descreve a rede magnética da perovskita dupla $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$. Os vetores do momento magnético encontrados para os íons Mn e Re em $T = 2$ K foram $[2,41(3), \pm 0,8(3), 3,53(3)]$ e $[-0,16(4), 0, 0, 15(4)]$, respectivamente. Mesmo apresentando valores muito pequenos nas componentes do momento do Re, tentativas de zerar a contribuição magnética do Re ou forçar uma colinearidade com os momentos do Mn levaram à divergência ou piora nos refinamentos. Essa informação afirma que, mesmo que pequena, o Re possui contribuição no momento líquido da rede magnética.

O valor encontrado para a componente ferromagnética M_y do Mn corrobora com o valor encontrado nas medidas de magnetização ZFC, e o sinal \pm indica o sentido da componente ferromagnética M_y do Mn, gerando a possibilidade de duas redes magnéticas: a primeira onde o vetor magnético do Mn acompanha o giro do octaedro MnO_6 , apontando para uma de suas faces; a segunda onde o vetor magnético está fora de fase com o octaedro. As sub-redes dos íons de Mn e Re estão ordenadas magneticamente em uma estrutura AFM-A, com a componente M_y ordenada de forma ferromagnética. A sub-rede dos íons de Mn não é colinear, ou seja, é desviada (*canted*) em 21° e os momentos do Re se alinham de maneira ortogonal aos momentos do Mn em mesmo z .

O refinamento Rietveld dos espectros de difração de nêutrons frios em função da temperatura revelaram que, com a diminuição da temperatura, há uma expansão anômala do parâmetro de rede b e uma grande contração do parâmetro de rede c entre 75 K-120. Essas anomalias podem estar relacionadas ao acoplamento magneto-cristalino, que foi tanto observado na medida de histerese magnética quanto, em mesmo intervalo de temperatura, observado nas medidas de magnetização ZFC e FC.

A evolução das componentes dos momentos magnéticos mostrou que os momentos chegam a zero próximo a $T_c = 121$ K, e que a componente FM do Mn atinge o valor de $M_y = 1,2(2)\mu_B$ em 95 K, o que corrobora com os valores encontrados pelas medidas de magnetização. Observou-se também que, a razão M_y/M do Mn aumenta a partir de 80 K, enquanto a razão M_x/M diminui, indicando uma rotação do vetor magnético do Mn em torno de c com o aumento da temperatura.

O acoplamento magnético ortogonal entre os momentos do Mn e Re indica a predominância de interações de troca (*exchange*) antissimétrica (Dzyaloshinskii-Moriya) em comparação a interações de troca simétricas (Heisenberg) [114]. Normalmente, em compostos com metais de

transição de nível $3d$ esse acoplamento pode ocorrer em temperaturas da ordem de 1 K. Por essa razão, o acoplamento antissimétrico na perovskita dupla $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ observado neste trabalho se mostrou interessante por não ser esperado nesses compostos com base Mn e Re. Cálculos *ab initio* da estrutura eletrônica desse composto, realizados pelo **Prof. Dr. Eduardo Granado et al.** [114], mostraram que o momento magnético do Re possui um papel importante para o magnetismo do material, e que o comportamento isolante do composto deve estar relacionado ao acoplamento spin orbita (*spin-orbit coupling* - SOC) do Re. Esse acoplamento caracteriza o composto como um **isolante de Mott assistido por acoplamento spin-orbita** (*spin-orbit-assisted Mott insulator*), similar ao observado nos Iridatos [115–119].

Cálculos teóricos mais rebuscados, medidas de difração de raios X magnética e difração de nêutrons com campo magnético aplicado podem ser necessárias para investigar melhor se há contribuição de uma componente ferromagnética do Re, elucidando essa dúvida ainda pendente. Substituição parcial ou total dos elementos nesse composto podem aumentar os efeitos observados ou revelar novas descobertas.

REFERÊNCIAS

- 1 PYNNE, R. Neutron Scattering: A Primer. *Los Alamos Science*, n. 19, p. 33, 1990. ISSN 0273-7116. Disponível em: <<https://www.ncnr.nist.gov/summerschool/ss16/pdf/NeutronScatteringPrimer.pdf>>.
- 2 VASALA, S.; KARPPINEN, M. $A_2B'B''O_6$ perovskites: A review. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 43, n. 1, p. 1 – 36, 2015. ISSN 0079-6786. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079678614000338>>.
- 3 KATO, H. et al. Structural and electronic properties of the ordered double perovskites A_2MReO_6 (A=Sr,Ca; M=Mg,Sc,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Zn). *Physical Review B*, v. 69, n. 18, p. 184412, maio 2004. ISSN 1098-0121. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.184412>>.
- 4 SERRATE, D.; TERESA, J. M. D.; IBARRA, M. R. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 19, n. 2, p. 023201, jan. 2007. ISSN 0953-8984. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/19/i=2/a=023201?key=crossref.c682812d9d899d156577e366cddf1dbd>>.
- 5 LEKSHMI, P. N. et al. Room temperature relaxor ferroelectricity and spin glass behavior in Sr_2FeTiO_6 double perovskite. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier B.V., v. 522, p. 90–95, maio 2012. ISSN 09258388. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838812001636>>.
- 6 ERTEN, O. et al. Theory of Half-Metallic Ferrimagnetism in Double Perovskites. *Physical Review Letters*, v. 107, n. 25, p. 257201, dez. 2011. ISSN 0031-9007. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.257201>>.
- 7 PHILIPP, J. et al. Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A_2CrWO_6 (A=Sr, Ba, and Ca). *Physical Review B*, v. 68, n. 14, p. 144431, out. 2003. ISSN 0163-1829. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.144431>>.
- 8 TAKAHASHI, R. et al. High-temperature thermoelectric properties of the double-perovskite ruthenium oxide $(Sr_{1-x}La_x)_2ErRuO_6$. *Journal of Applied Physics*, v. 112, n. 7, p. 073714, 2012. ISSN 00218979.
- 9 SUGAHARA, T. et al. Structure and thermoelectric properties of double-perovskite oxides: $Sr_{2-x}K_xFeMoO_6$. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 120, n. 1402, p. 211–216, 2012. ISSN 1882-0743.

- 10 HU, R. et al. Preparation and catalytic activities of the novel double perovskite-type oxide $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ for methane combustion. *Catalysis Communications*, Elsevier B.V., v. 21, p. 38–41, maio 2012. ISSN 15667367. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566736712000209>>.
- 11 WOLF, S. a. et al. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *Science (New York, N.Y.)*, v. 294, n. 5546, p. 1488–95, nov. 2001. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11711666>>.
- 12 PRINZ, G. A. Magnetoelectronics. *Science*, v. 282, n. 5394, p. 1660–1663, nov. 1998. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/content/282/5394/1660.abstract>>.
- 13 STRATEN, P. van der. Condensed-matter physics: Spintronics, the atomic way. *Nature*, Nature Publishing Group, a division of Macmillan Publishers Limited. All Rights Reserved., v. 498, n. 7453, p. 175–176, jun. 2013. ISSN 0028-0836. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/498175a>>.
- 14 Onur Erten. *Electronic and Magnetic Properties of Double Perovskites and Oxide Interfaces*. The Ohio State University: Thesis (Doctor in Philosophy). Graduate School of The Ohio State University, 2013. 97 p. Disponível em: <https://etd.ohiolink.edu/rws_etd/document/get/osu1376496346/inline>.
- 15 LI, S.-D.; CHEN, P.; LIU, B.-G. Promising ferrimagnetic double perovskite oxides towards high spin polarization at high temperature. *AIP Advances*, AIP Publishing, v. 3, n. 1, p. 012107, jan 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4775352>>.
- 16 SOUIDI, A. et al. First principle study of spintronic properties for double perovskites Ba_2XMO_6 with $x=\text{V, Cr and Mn}$. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Elsevier BV, v. 43, p. 196–208, mar 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.12.017>>.
- 17 CAI, T.-Y. et al. Multiferroic double perovskites $\text{ScFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($1/6 \leq x \leq 5/6$) for highly efficient photovoltaics and spintronics. *Physical Review Applied*, American Physical Society (APS), v. 8, n. 3, sep 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevapplied.8.034034>>.
- 18 ODENTHAL, P. et al. Spin-polarized exciton quantum beating in hybrid organic–inorganic perovskites. *Nature Physics*, Springer Nature, v. 13, n. 9, p. 894–899, may 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nphys4145>>.
- 19 de SOUZA, D. O. *Caracterização Estrutural, Morfológica e Magnética da Dupla Perovskita $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$* . Vitória: Dissertação (Mestrado em Física). Programa de Pós-graduação em Física. Universidade Federal do Espírito Santo, 2009. 123 p. Disponível em: <<http://fisica.ufes.br/pt-br/pos-graduacao/PPGFis/detalhes-da-tese?id=3658>>.
- 20 DEPIANTI, J. B. *Estudo de Propriedades Estruturais e Magnéticas em Compostos de $\text{Ca}_{(2-x)}\text{A}_{(x)}\text{MnReO}_6$ com $A=\text{Y, Ce}$* . Vitória: Tese (Doutorado em Física). Programa de Pós-graduação em Física. Universidade Federal do Espírito Santo, 2013. 107 p. Disponível em: <<http://fisica.ufes.br/pt-br/pos-graduacao/PPGFis/detalhes-da-tese?id=6463>>.
- 21 DEPIANTI, J. B. et al. Structural and magnetic investigation of $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ doped with Ce. *Cerâmica*, scielo, v. 59, n. 350, p. 262–268, jun. 2013. ISSN 0366-6913. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132013000200011>>.

- 22 YOUNG, R. A. *The Rietveld Method*. Oxford University Press, 1995. (International Union of Crystallography monographs on crystallography). ISBN 9780198559122. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?id=z_53QIzn69wC>.
- 23 THANKAPPAN, A.; THOMAS, S. *Perovskite Photovoltaics: Basic to Advanced Concepts and Implementation*. Elsevier Science, 2018. ISBN 9780128129166. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=zeJgDwAAQBAJ>>.
- 24 RAVEAU, B. The perovskite history: More than 60 years of research from the discovery of ferroelectricity to colossal magnetoresistance via high t_c superconductivity. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 35, n. 2, p. 171 – 173, 2007. ISSN 0079-6786. International Conference on Perovskites at EMPA, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079678607000441>>.
- 25 CHAKHMOURADIAN, A. R.; WOODWARD, P. M. Celebrating 175 years of perovskite research: a tribute to roger h. mitchell. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 41, n. 6, p. 387–391, Jun 2014. ISSN 1432-2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00269-014-0678-9>>.
- 26 GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*, Springer-Verlag, v. 14, n. 21, p. 477–485, 1926. ISSN 0028-1042. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF01507527>>.
- 27 LUFASO, M. W.; BARNES, P. W.; WOODWARD, P. M. Structure prediction of ordered and disordered multiple octahedral cation perovskites using SPuDS. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, International Union of Crystallography (IUCr), v. 62, n. 3, p. 397–410, may 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/s010876810600262x>>.
- 28 SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, n. 5, p. 751–767, set. 1976. ISSN 0567-7394. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0567739476001551>>.
- 29 SHANNON, R. D. *Tabela periódica interativa dos raios iônicos*. Atomistic Simulation Group in the Materials Department of Imperial College, 2018. Disponível em: <<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>>. Acesso em: 8 jul. 2018.
- 30 HOWARD, C. J.; KENNEDY, B. J.; WOODWARD, P. M. Ordered double perovskites - a group-theoretical analysis. *Acta Crystallographica Section B*, International Union of Crystallography, v. 59, n. 4, p. 463–471, ago. 2003. ISSN 0108-7681. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0108768103010073>>.
- 31 KOBAYASHI, K.-I. et al. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature*, v. 395, n. 6703, p. 677–680, out. 1998. ISSN 0028-0836. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/27167>>.
- 32 KATO, H. et al. Metallic ordered double-perovskite $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ with maximal curie temperature of 635 K. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 81, n. 2, p. 328–330, jul 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1493646>>.
- 33 TERESA, J. M. D. et al. Investigation of the high curie temperature in $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 71, n. 9, mar 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.71.092408>>.

- 34 LIN, C.-R.; CHU, Y.-M.; WANG, S.-C. Magnetic properties of nanosized sr₂crre_o6 powders prepared by a combustion synthesis process. *Materials Letters*, Elsevier BV, v. 60, n. 17-18, p. 2270–2273, aug 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.124>>.
- 35 MICHALIK, J. et al. Steric effects and electron doping in sr₂crre_o6 double-perovskite oxides. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier BV, v. 316, n. 2, p. 413–416, sep 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.03.057>>.
- 36 SERRATE, D. et al. Magnetoelastic coupling in sr₂(fe_{1-x}cr_x)re_o6 double perovskites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 19, n. 43, p. 436226, 2007. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/19/i=43/a=436226>>.
- 37 BLASCO, J. et al. Effects of the lanthanide addition to theSr₂crre_o6double perovskite. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 76, n. 14, oct 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.76.144402>>.
- 38 CHAKRAVERTY, S.; OHTOMO, A.; KAWASAKI, M. Controlled b-site ordering in sr₂crre_o6 double perovskite films by using pulsed laser interval deposition. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 97, n. 24, p. 243107, dec 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3525578>>.
- 39 MICHALIK, J. et al. Effects of la, nd and sm substitution of sr in sr₂crre_o6 on the structural, magnetic and transport properties. *Solid State Sciences*, Elsevier BV, v. 12, n. 7, p. 1121–1130, jul 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.04.010>>.
- 40 GARCÍA-FLORES, A. F. et al. Spin-electron-phonon excitation in re-based half-metallic double perovskites. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 108, n. 17, apr 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevlett.108.177202>>.
- 41 HAUSER, A. J. et al. Magnetic structure in epitaxially strainedSr₂crre_o6thin films by element-specific XAS and XMCD. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 89, n. 18, may 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.89.180402>>.
- 42 RHAZOUANI, O. E. et al. Magnetic properties of double perovskite : Mean field approximation and monte carlo simulation. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Elsevier BV, v. 397, p. 31–39, mar 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.physa.2013.11.006>>.
- 43 LUCY, J. M. et al. Strain-tunable extraordinary magnetocrystalline anisotropy inSr₂crre_o6epitaxial films. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 90, n. 18, nov 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.90.180401>>.
- 44 LIU, Y. et al. Effects of strain and buffer layer on interfacial magnetization inSr₂crre_o6films determined by polarized neutron reflectometry. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 90, n. 10, sep 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.90.104416>>.
- 45 RHAZOUANI, O. E.; BENYOUSSEF, A.; KENZ, A. E. Phase diagram of the double perovskite sr₂crre_o6: Effective-field theory. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier BV, v. 377, p. 319–324, mar 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.127>>.

- 46 ORLANDO, M. et al. Effects of yttrium doping in ordered double perovskite $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier BV, v. 687, p. 463–469, dec 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.135>>.
- 47 LEE, A. T.; MARIANETTI, C. A. Structural and metal-insulator transitions in rhenium-based double perovskites via orbital ordering. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 97, n. 4, jan 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.97.045102>>.
- 48 FISHER, B. et al. Variable range hopping in a_2mnreo_6 ($a=\text{ca}$, sr , ba). *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 104, n. 3, p. 033716, aug 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2967820>>.
- 49 CORRÊA, H. P. S. et al. Synthesis and structural characterization of the $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ double perovskite. *Cerâmica*, v. 56, n. 338, p. 193–200, jun. 2010. ISSN 0366-6913. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132010000200015>>.
- 50 CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-ray Diffraction*. 3. ed. Prentice Hall, 2001. 664 p. (Pearson education). ISBN 9780201610918. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=liXwAAAAMAAJ>>.
- 51 MILLER, J. S. Organic- and molecule-based magnets. *Materials Today*, v. 17, n. 5, p. 224 – 235, 2014. ISSN 1369-7021. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702114001333>>.
- 52 SOLOVYEV, I. Long-range magnetic interactions induced by the lattice distortions and the origin of the e -type antiferromagnetic phase in the undoped orthorhombic manganites. *Journal of the Physical Society of Japan*, Physical Society of Japan, v. 78, n. 5, p. 054710, may 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/jpsj.78.054710>>.
- 53 MESA, D. et al. Single-bilayer e -type antiferromagnetism in mn-substituted $\text{sr}_3\text{ru}_2\text{o}_7$: Neutron scattering study. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 85, p. 180410, May 2012. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.180410>>.
- 54 STEELE, A. *Quantum magnetism probed with muon-spin relaxation*. Tese (Doutorado) — University of Oxford, 2011. Disponível em: <<https://andrewsteele.co.uk/physics/thesis/andrew-steele-dphil-thesis.pdf>>.
- 55 PYNN, R. Neutron scattering—a non-destructive microscope for seeing inside matter. In: *Neutron Applications in Earth, Energy and Environmental Sciences*. Springer US, 2009. p. 15–36. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-09416-8_2>.
- 56 GRÁFICO comprimento de espalhamento b em função do número atômico Z . Disponível em: <<http://gisaxs.com/index.php/File:Output-elements.png>>. Acesso em: 8 jul. 2018.
- 57 APRESENTAÇÃO em **.pdf** - Dynamics and Neutron Scattering - NCNR Summer School on Methods and Applications of Neutron Spectroscopy - 2007. 2018. Disponível em: <https://www.ncnr.nist.gov/summerschool/ss07/SS07Intro_talk.pdf>. Acesso em: 8 jul. 2018.
- 58 TABELA periódica interativa dos comprimentos de espalhamento e seção de choque para nêutrons. 2018. Disponível em: <<https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>>. Acesso em: 8 jul. 2018.

- 59 HAYWARD, D. W. et al. A small-angle neutron scattering environment for in-situ observation of chemical processes. *Scientific Reports*, v. 8, n. 7299, p. 1–11, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-018-24718-z>>.
- 60 MORTENSEN, K. Small-angle x-ray and neutron scattering studies from multiphase polymers. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 2, n. 6, p. 653 – 660, 1997. ISSN 1359-0286. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359028697800058>>.
- 61 MORTENSEN, K. Structural studies of polymer systems using small-angle neutron scattering. In: _____. *Advanced functional molecules and polymers. Vol. 2. processing and spectroscopy*. [S.l.]: Overseas Publishers Association, 2001. p. 223–269. ISBN 90-5699-309-7.
- 62 CHU, B.; HSIAO, B. S. Small-angle x-ray scattering of polymers. *Chemical Reviews*, v. 101, n. 6, p. 1727–1762, 2001. PMID: 11709997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr9900376>>.
- 63 HIGGINS, J. Neutron scattering from polymers: Five decades of developing possibilities. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, v. 7, n. 1, p. 1–28, 2016. PMID: 27276548. Disponível em: <<https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-080615-034429>>.
- 64 CAPONETTI, E. et al. Application of the small-angle neutron scattering technique to the study of solubilization mechanisms of organic molecules by micellar systems. *Journal of Molecular Structure*, v. 383, n. 1, p. 133 – 143, 1996. ISSN 0022-2860. Horizons in Small Angle Scattering From Mesoscopic Systems. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286096092782>>.
- 65 HELLER, W. T. Small-angle neutron scattering and contrast variation: a powerful combination for studying biological structures. *Acta Crystallographica Section D*, v. 66, n. 11, p. 1213–1217, Nov 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/S0907444910017658>>.
- 66 GABEL, F. Chapter thirteen - small-angle neutron scattering for structural biology of protein–rna complexes. In: WOODSON, S. A.; ALLAIN, F. H. (Ed.). *Structures of Large RNA Molecules and Their Complexes*. Academic Press, 2015, (Methods in Enzymology, v. 558). p. 391 – 415. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0076687915000786>>.
- 67 MCGREEVY, R. L.; MITCHELL, E. W. J. The determination of the partial pair distribution functions for molten strontium chloride. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 15, n. 27, p. 5537, 1982. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3719/15/i=27/a=011>>.
- 68 CHIRAWATKUL, P. et al. Structure of eutectic liquids in the au-si, au-ge, and ag-ge binary systems by neutron diffraction. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 83, p. 014203, Jan 2011. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.014203>>.
- 69 MARTA, F. et al. Neutron scattering of aromatic and aliphatic liquids. *ChemPhysChem*, v. 17, n. 13, p. 2043–2055, 2016. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cphc.201600149>>.
- 70 HOVE, L. V. Time-dependent correlations between spins and neutron scattering in ferromagnetic crystals. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 95, p. 1374–1384, Sep 1954. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.95.1374>>.

- 71 BURANKOVA, T. et al. Collective ion diffusion and localized single particle dynamics in pyridinium-based ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 118, n. 49, p. 14452–14460, nov 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp5092416>>.
- 72 W., G. Quasielastic neutron scattering by hydrogen in transition metals. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, v. 76, n. 8, p. 770–780, 1972. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bbpc.19720760824>>.
- 73 CAMPBELL, S.; KEMALI, M.; ROSS, D. A quasi-elastic neutron-scattering study of hydrogen diffusion in c15 leaves-phase compounds HfV₂h_{0.1}. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier BV, v. 241-243, p. 326–328, dec 1997. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0921-4526\(97\)00575-9](https://doi.org/10.1016/s0921-4526(97)00575-9)>.
- 74 NARASEGOWDA, S. et al. Quasi-elastic neutron scattering studies of hydrogen dynamics for nanoconfined NaAlH₄. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 120, n. 27, p. 14863–14873, jun 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02431>>.
- 75 BEE, M.; AMOUREUX, J. Incoherent quasielastic neutron scattering from plastic crystals. *Molecular Physics*, Taylor Francis, v. 41, n. 2, p. 287–312, 1980. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00268978000102781>>.
- 76 LUCKHURST, G. R.; VERACINI, C. A. (Ed.). *The Molecular Dynamics of Liquid Crystals*. Springer Netherlands, 1994. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-94-011-1168-3>>.
- 77 BON, C. et al. A model for water motion in crystals of lysozyme based on an incoherent quasielastic neutron-scattering study. *Biophysical Journal*, v. 83, n. 3, p. 1578 – 1588, 2002. ISSN 0006-3495. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0006349502739271>>.
- 78 FUJIWARA, S. et al. Internal motions of actin characterized by quasielastic neutron scattering. *European Biophysics Journal*, Springer Nature, v. 40, n. 5, p. 661–671, jan 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00249-011-0669-4>>.
- 79 FUJIWARA, S.; PLAZANET, M.; ODA, T. Coupling of the hydration water dynamics and the internal dynamics of actin detected by quasielastic neutron scattering. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, Elsevier BV, v. 431, n. 3, p. 542–546, feb 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2013.01.021>>.
- 80 VIDEO - Introduction to Neutron Diffraction. 2018. Disponível em: <https://repository.upenn.edu/xray_scattering_electrons/3>. Acesso em: 8 jul. 2018.
- 81 ESQUEMA gráfico da Lei de Bragg. 2018. Disponível em: <<https://nmi3.eu/neutron-research/techniques-for-/structural-research.html>>. Acesso em: 8 jul. 2018.
- 82 SOCIETIES and Academies. *Nature*, Springer Nature, v. 90, n. 2249, p. 400–403, dec 1912. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/090400a0>>.
- 83 ELTON, L. R. B.; JACKSON, D. F. X-ray diffraction and the bragg law. *American Journal of Physics*, American Association of Physics Teachers (AAPT), v. 34, n. 11, p. 1036–1038, nov 1966. Disponível em: <<https://doi.org/10.1119/1.1972439>>.

- 84 PHOTOS, D. *Esquema de uma reação de fissão nuclear em cadeia*. 2018. Disponível em: <<https://br.depositphotos.com/46463515/stock-illustration-nuclear-chain-reaction.html>>. Acesso em: 8 jul. 2018.
- 85 INFORMAÇÕES técnicas do reactor Orphée. 2018. Disponível em: <http://www-llb.cea.fr/en/Web/part_2_e.pdf>. Acesso em: 8 jul. 2018.
- 86 DIAGRAMA esquemático de uma fonte pulsada de nêutrons. Disponível em: <<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst3/pulsed.htm>>. Acesso em: 8 jul. 2018.
- 87 CARPENTER, J. M. *Ebook - Neutron Production, Moderation, and Characterization of Sources*. Argonne National Laboratory, 2004. 23 p. Disponível em: <<http://www.neutron.anl.gov/NeutronProduction.pdf>>. Acesso em: 8 jul. 2018.
- 88 ARLETTI, R. et al. Neutron diffraction study of bronze age tools from second millennium bc dwellings in italy. *Il Nuovo Cimento C, SIF*, v. 30, n. 1, p. 11–19, Mar 2007. ISSN 0390-5551. Disponível em: <<http://doi.org/10.1393/ncc/i2006-10048-4>>.
- 89 IPEN, I. de Pesquisas Energéticas e N. *RMB - Reator Multipropósito Brasileiro*. IPEN. Disponível em: <https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=2773>. Acesso em: 8 jul. 2018.
- 90 PYNN, R. *Neutron Scattering - Lecture 8: Magnetic Scattering of Neutrons*. 2018. Disponível em: <www.iub.edu/~neutron/notes/20061025_Pynn.pdf>. Acesso em: 8 jul. 2018.
- 91 LITVIN, D. B. Spin translation groups and neutron diffraction analysis. *Acta Crystallographica Section A*, International Union of Crystallography (IUCr), v. 29, n. 6, p. 651–660, nov 1973. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/s0567739473001658>>.
- 92 LITVIN, D. B. Magnetic space-group types. The material is based on work supported by the national science foundation under grant no. DMR-0074550. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, International Union of Crystallography (IUCr), v. 57, n. 6, p. 729–730, oct 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/s0108767301006547>>.
- 93 LITVIN, D. B. Tables of properties of magnetic subperiodic groups. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, International Union of Crystallography (IUCr), v. 61, n. 3, p. 382–385, apr 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/s010876730500406x>>.
- 94 LITVIN, D. B. Tables of crystallographic properties of magnetic space groups. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, International Union of Crystallography (IUCr), v. 64, n. 3, p. 419–424, apr 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/s010876730800768x>>.
- 95 RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, v. 192, n. 1, p. 55 – 69, 1993. ISSN 0921-4526. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092145269390108I>>.
- 96 INFORMAÇÕES técnicas do Laboratório Leon Brillouin. 2018. Disponível em: <http://www-llb.cea.fr/en/Web/hpr_web/HPRWEB2.php>. Acesso em: 8 jul. 2018.

- 97 FOTO do difratômetro G4-1. 2018. Disponível em: <<http://www-llb.cea.fr/en/fr-en/spectro/g41.jpg>>. Acesso em: 8 jul. 2018.
- 98 INFORMAÇÕES técnicas do difratômetro G4-1. 2018. Disponível em: <<http://www-llb.cea.fr/en/fr-en/pdf/g41-llb.pdf>>. Acesso em: 8 jul. 2018.
- 99 FOTO do difratômetro 3T-2. 2018. Disponível em: <<http://www-llb.cea.fr/en/fr-en/spectro/3t22.jpg>>. Acesso em: 8 jul. 2018.
- 100 INFORMAÇÕES técnicas do difratômetro 3T-2. 2018. Disponível em: <<http://www-llb.cea.fr/en/fr-en/pdf/3t2-llb.pdf>>. Acesso em: 8 jul. 2018.
- 101 TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*, v. 21, n. 01, p. 67–70, mar. 2012. ISSN 0885-7156. Disponível em: <http://journals.cambridge.org/abstract_S0885715600003250>.
- 102 MCCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, v. 32, n. 1, p. 36–50, fev. 1999. ISSN 0021-8898. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889898009856>>.
- 103 FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *Journal of Applied Crystallography*, v. 27, n. 6, p. 892–900, dez. 1994. ISSN 00218898. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889894004218>>.
- 104 WERTHEIM, G. K. et al. Determination of the gaussian and lorentzian content of experimental line shapes. *Review of Scientific Instruments*, v. 45, n. 11, p. 1369–1371, 1974. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1686503>>.
- 105 SÁNCHEZ-BAJO, F.; CUMBRERA, F. L. The Use of the Pseudo-Voigt Function in the Variance Method of X-ray Line-Broadening Analysis. *Journal of Applied Crystallography*, v. 30, n. 4, p. 427–430, Aug 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/S0021889896015464>>.
- 106 LIU, Y. et al. Simple empirical analytical approximation to the voigt profile. *J. Opt. Soc. Am. B*, OSA, v. 18, n. 5, p. 666–672, May 2001. Disponível em: <<http://josab.osa.org/abstract.cfm?URI=josab-18-5-666>>.
- 107 ROCCO, H. O. D.; CRUZADO, A. The voigt profile as a sum of a gaussian and a lorentzian functions, when the weight coefficient depends only on the widths ratio. *Acta Physica Polonica A*, v. 122, n. 4, p. 666–669, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.122.666>>.
- 108 ROCCO, H. O. D.; CRUZADO, A. The voigt profile as a sum of a gaussian and a lorentzian functions, when the weight coefficient depends on the widths ratio and the independent variable. *Acta Physica Polonica A*, v. 122, n. 4, p. 670–673, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.122.670>>.
- 109 THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃. *Journal of Applied Crystallography*, v. 20, n. 2, p. 79–83, Apr 1987. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/S0021889887087090>>.

- 110 ROISNEL, T.; RODRÍQUEZ-CARVAJAL, J. Winplotr: A windows tool for powder diffraction pattern analysis. In: *European Powder Diffraction EPDIC 7*. [S.l.]: Trans Tech Publications, 2001. (Materials Science Forum, v. 378), p. 118–123.
- 111 POPOV, G.; GREENBLATT, M.; CROFT, M. Large effects of A-site average cation size on the properties of the double perovskites $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{MnReO}_6$: A d^5 - d^1 system. *Physical Review B*, v. 67, n. 2, p. 024406, jan. 2003. ISSN 0163-1829. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.024406>>.
- 112 POPOV, G. et al. Crystallographic and magnetic structure of the $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$ double perovskite. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 16, n. 1, p. 135, 2004. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/16/i=1/a=013>>.
- 113 KHATTAK, C.; COX, D.; WANG, F. Magnetic ordering in $\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 13, n. 1, p. 77 – 83, 1975. ISSN 0022-4596. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022459675900833>>.
- 114 CAVICHINI, A. S. et al. Exotic magnetism and spin-orbit-assisted mott insulating state in a $3d$ – $5d$ double perovskite. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 97, p. 054431, Feb 2018. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.054431>>.
- 115 KIM, B. J. et al. Novel $J_{\text{eff}} = 1/2$ mott state induced by relativistic spin-orbit coupling in Sr_2IrO_4 . *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 101, p. 076402, Aug 2008. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.076402>>.
- 116 KIM, B. J. et al. Phase-sensitive observation of a spin-orbital mott state in Sr_2IrO_4 . *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 323, n. 5919, p. 1329–1332, 2009. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/323/5919/1329>>.
- 117 JACKELI, G.; KHALIULLIN, G. Mott insulators in the strong spin-orbit coupling limit: From heisenberg to a quantum compass and kitaev models. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 102, n. 1, jan 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevlett.102.017205>>.
- 118 PESIN, D.; BALENTS, L. Mott physics and band topology in materials with strong spin–orbit interaction. *Nature Physics*, Springer Nature, v. 6, n. 5, p. 376–381, mar 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nphys1606>>.
- 119 CAO, G.; SCHLOTTMANN, P. The challenge of spin–orbit-tuned ground states in iridates: a key issues review. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 81, n. 4, p. 042502, feb 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1361-6633/aaa979>>.