

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

EMANUELLE ZANGEROLAME SANTOS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO  
ESTRUTURAL DA DUPLA PEROVSQUITA  
 $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$

Vitória

2010

EMANUELLE ZANGEROLAME SANTOS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO  
ESTRUTURAL DA DUPLA PEROVSQUITA  
 $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós –  
Graduação em Engenharia Mecânica do Centro  
Tecnológico da Universidade Federal do  
Espírito Santo, como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Engenharia  
Mecânica, na área de concentração de  
Materiais e Processos de Fabricação.

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

VITÓRIA

2010



“A grandeza não consiste em receber as honras, mas em merecê-las.” (Aristóteles)

# Dedicatória

Aos meus pais Manoel e Zeny e à  
minha irmã Camila pelo amor e  
incentivo.

# Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando pela orientação, confiança e incentivo.

À Janaina Bastos Depianti pela amizade e apoio durante o desenvolvimento do trabalho.

À Camila Zangerolame Santos pelos momentos de discussão sobre o tema.

À Maria José Soares.

Aos professores e colegas do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e do curso de Física da UFES.

À CAPES pelo apoio financeiro.

# Resumo

Materiais cerâmicos com estrutura perovsquita têm despertado grande interesse científico e tecnológico nos últimos anos. Muitos deles apresentam propriedades físicas interessantes, como supercondutividade, magnetorresistência colossal, ferroeletricidade e atividade catalítica. Uma das variantes da estrutura perovsquita simples, a perovsquita dupla ordenada, pode se cristalizar em simetria cúbica ou em variantes distorcidas, e possui fórmula geral  $A_2B'B''O_6$ , onde o íon A (cátion bivalente) ocupa os vértices do cubo enquanto os cátions B' e B'' (metais de transição) se alternam nos centros dos octaedros de oxigênio. Este trabalho descreve a síntese e a caracterização estrutural da dupla perovsquita  $Ca_2MnReO_6$  através das técnicas de difração, absorção de raios X por luz síncrotron e microscopia eletrônica de varredura. O composto na forma policristalina foi preparado usando o método do tubo de quartzo encapsulado. A pressão parcial de oxigênio dentro do tubo revelou ser um parâmetro crucial para a produção de uma amostra estrutural monofásica. Esse parâmetro foi controlado usando a relação entre o conteúdo dos precursores  $ReO_2$  e  $ReO_3$  e o parâmetro fator de preenchimento (razão entre a massa e o volume interno total do tubo de quartzo). A morfologia e a composição química foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). Os parâmetros da estrutura cristalina foram determinados pela análise do padrão de difração tomado com luz síncrotron de alta resolução. A análise indicou que a amostra é composta por uma fase única ideal, com uma estrutura cristalina monoclinica (espaço de grupo  $P2_1/n$ ) com  $a = 5,44445(2) \text{ \AA}$ ;  $b = 5,63957(3) \text{ \AA}$ ;  $c = 7,77524(3) \text{ \AA}$ ; e  $\beta = 90,18(1)^\circ$ . As simulações computacionais foram realizadas considerando duas configurações de valência para o cátion, a saber, (i)  $Mn^{2+} Re^{6+}$  ou (ii)  $Mn^{3+} Re^{5+}$ , no composto  $Ca_2MnReO_6$ . Análises de medidas de XANES indicaram 2,3 para a valência média do Mn (uma mistura de  $Mn^{2+}$  e  $Mn^{3+}$ ) e 5,7 para a valência efetiva do Re (uma valência intermediária entre  $Re^{4+}$  ( $ReO_2$ ) e  $Re^{6+}$  ( $ReO_3$ )). Em resumo, concluiu-se que há uma configuração de valência mista do Mn e Re no  $Ca_2MnReO_6$ , tendo em conta o teor de oxigênio de  $6,0 \pm 0,1$ .

## Abstract

Ceramic materials with perovskite structure have attracted great scientific and technological interest in recent years. Many of them have interesting physical properties such as superconductivity, ferroelectricity and colossal magneto-resistance. A variant of the simple perovskite structure, the ordered double perovskite, also can grow in cubic (or lower) symmetry, with general formula  $A_2B'B''O_6$ , where the ion A (divalent cation) occupies the vertices of the cube while B' and B'' (transition metal) are alternately at the center of the oxygen-octahedron. This work describes the synthesis and characterization of  $Ca_2MnReO_6$  ordered double perovskite. It does that by marking out sintered procedures and the structural properties, which have been investigated by synchrotron x – ray powder diffraction, x – ray absorption spectroscopy measurements. The  $Ca_2MnReO_6$  double perovskite has been prepared in polycrystalline form by using the encapsulated quartz tube method. The partial oxygen pressure inside the quartz tube revealed this to be a crucial synthesis parameter for the production of a single structural phase sample. This parameter was controlled using the ratio between  $ReO_2$  and  $ReO_3$  content and the filling factor parameter (ratio between mass and total inner volume of the quartz tube). The morphology and chemical composition was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The crystal structure parameters were determined by analysis of the synchrotron high-resolution X-ray powder diffraction pattern. The analysis indicates that the sample is an ideal single-phase compound with a monoclinic crystal structure (space group  $P2_1/n$ ) with  $a = 5.44445(2) \text{ \AA}$ ;  $b = 5.63957(3) \text{ \AA}$ ;  $c = 7.77524(3) \text{ \AA}$ ; and  $\beta = 90.18(1)^\circ$ . Computer simulations were performed considering two cation valence configurations, namely, (i)  $Mn^{2+}Re^{6+}$  or (ii)  $Mn^{3+}Re^{5+}$ , for the  $Ca_2MnReO_6$  compound. XANES analysis measurements indicated +2.3 for the average valence of Mn (a mixture of  $Mn^{+2}$  and  $Mn^{+3}$ ) and +5.7 for the effective valence of Re (an intermediate valence between  $Re^{+4}$  ( $ReO_2$ ) and  $Re^{+6}$  ( $ReO_3$ )). As a summary, we concluded there is a mixed valence configuration for Mn and Re in  $Ca_2MnReO_6$ , taken into account the oxygen content of  $6.0 \pm 0.1$ .

## Lista de Figuras

Figura 2.1 - Número de publicações por ano a respeito das manganitas, desde 1993 até 2003. Observe o crescimento 'exponencial' do interesse sobre estes materiais após a descoberta da magnetorresistência colossal em 1994 [34].	17
Figura 2.2 - Mecanismo de Dupla Troca proposto por Zener [34].	19
Figura 2.3 - Funções de distribuição radial para vários orbitais do átomo de hidrogênio [44].	25
Figura 2.4 - Funções de onda total (orbitais) para o átomo de hidrogênio. (a) orbital s; (b) orbitais p; (c) orbitais $3d_x^2 - y^2$ à esquerda e $3d_z^2$ à direita; (d) orbitais $3d_{xy}$ , $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$ , respectivamente [45].	26
Figura 2.5 - Relação dos raios limitantes para os números de coordenação 3, 4 e 6. (a) Seção transversal através de um triângulo plano; (b) Tetraedro inscrito em um cubo; (c) Diagrama para o caso tetraédrico; (d) Seção transversal para um arranjo octaédrico [42].	29
Figura 2.6 - Interações sigma e pi; a) interação sigma (os lóbulos apontam ao longo dos núcleos); b) interação pi (os lóbulos são ortogonais à linha que une os núcleos) [42].	34
Figura 2.7 – Energia de orbitais moleculares $\Psi_g$ e $\Psi_u$ [42].	36
Figura 2.8 - Níveis energéticos de orbitais atômicos e orbitais moleculares [42].	37
Figura 2.9 - Combinação s-p de orbitais atômicos [42].	37
Figura 2.10 - Combinação p-p de orbitais atômicos [42].	38
Figura 2.11 - Combinação p-p com formação de ligação $\pi$ [42].	39
Figura 2.12 - Combinação p-d de orbitais atômicos [42].	40
Figura 2.13 - Ligação d a partir de dois orbitais d (interação lateral de dois orbitais $d_{x^2-y^2}$ [42].	41
Figura 2.14 - Algumas combinações não-ligantes de orbitais atômicos [42].	42
Figura 2.15 - Orbitais d dos metais de transição e p do oxigênio [34].	44
Figura 2.16 - Devido à repulsão Coulombiana, os orbitais que seguem ao longo dos eixos ( $d_{x^2-y^2}$ e $d_z^2$ ), são desfavoráveis energeticamente em comparação com os orbitais que seguem ao longo dos planos ( $d_{xy}$ , $d_{xz}$ e $d_{yz}$ ). Esta figura apresenta a projeção, no plano xy, dos orbitais (a) $d_{x^2-y^2}$ e (b) $d_{xy}$ , bem como os orbitais p dos íons de oxigênio [34].	45

Figura 2.17 - Diagrama de energia dos orbitais d de um metal de transição (a)livre e circundado por um octaedro de oxigênio (b)perfeito e (c)com deformação Jahn-Teller [34]. .....	46
Figura 2.18 - Existem 21 graus de liberdade para as distorções Jahn-Teller do octaedro $MnO_6$ (7 íons $\times$ 3 graus de liberdade cada), porém, somente duas deformações são capazes de remover a degenerescência dos orbitais $e_g$ . Estes casos particulares são conhecidos na literatura como (a) $Q_2$ e (b) $Q_3$ [34]. .....	47
Figura 2.19 - Estrutura cristalina da perovsqita cúbica ideal [59]. .....	49
Figura 2.20 - Estrutura cristalina da dupla perovsqita mostrando os octaedros compartilhados [60]. .....	50
Figura 2.21 - Esquerda: estrutura de uma dupla perovsqita cúbica ideal. As linhas sólidas representam a célula unitária tetragonal. Direita: visão superior da célula unitária tetragonal mostrando as distorções. A linha fina é o parâmetro de rede da célula cúbica (esquerda) e pseudocúbica (direita) [61]. .....	51
Figura 3.1 - Aspecto das pastilhas. ....	57
Figura 3.2 - Pastilhas no tubo de quartzo após tratamento térmico. ....	57
Figura 3.3 - Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura [66]. ....	59
Figura 3.4 - Volume de interação: a) localização dos sinais emitidos pela amostra; b) relação da voltagem para elementos leves e pesados [65]. ....	61
Figura 3.5 - Esquema ilustrativo da emissão de raios X [65]. ....	63
Figura 3.6 - Detector de raios X usado para espectroscopia por dispersão de energia (EDS) [65]. .....	65
Figura 3.7 - Espectro obtido por microanálise de raios X característicos por EDS com tabela de. ....	65
Figura 3.8 - Microscópio eletrônico de varredura. ....	68
Figura 3.9 - Espectro de absorção típico mostrando as regiões de XANES e EXAFS [76]. .....	74
Figura 4.1 - Imagem em SE da amostra produzida .....	77
Figura 4.2 - Imagens da amostra $Ca_2MnReO_6$ utilizando elétrons retroespalhados usando um Zeiss EVO 40. Acima, os números (1, 2, 3, e 4) representam regiões onde a microanálise por espectroscopia de raios X dispersiva (EDS) foi executada. ....	78

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Relação de Raios Limitantes e Estruturas [42] .....	28
Tabela 4.1 - Dados Cristalográficos de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ obtidos através de refinamento Rietveld.....	79
Tabela 4.2 - Comprimentos e ângulos de ligação do $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . Os erros representam o desvio padrão e são estatísticos somente.....	80
Tabela 4.3 – SpuDS - parâmetros previstos de rede, posições atômicas com fator de tolerância $t$ , comprimentos e ângulos de ligação para as perovskitas $\text{Ca}_2\text{Mn}^{2+}\text{Re}^{6+}\text{O}_6$ e $\text{Ca}_2\text{Mn}^{3+}\text{Re}^{5+}\text{O}_6$ (grupo espacial $\text{P}2_1/n$ ) apresentando um sistema torcido $a \neq b \neq c$ . .....	83

# Sumário

Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas.....	x
Sumário.....	xi
Capítulo 1.....	13
1. Introdução.....	13
Capítulo 2.....	16
2. Duplas Perovskitas Ordenadas.....	16
2.1 - Histórico.....	16
2.2 Conceitos Básicos e Fundamentais.....	22
2.2.1 Ligações Químicas e Orbitais Atômicos.....	22
2.2.2 Teoria dos Orbitais Moleculares.....	34
2.2.3 Compostos de Coordenação.....	42
2.3 Propriedades Estruturais.....	48
Capítulo 3.....	55
3. Materiais e Métodos.....	55
3.1. Síntese das Amostras.....	55
3.2. Caracterização Estrutural das Amostras.....	58
3.3. Absorção de raios X (XAS).....	73
Capítulo 4.....	76
4. Resultados e Discussões.....	76
4.1 - Estequiometria do oxigênio.....	76
4.2 Resultados das Medidas de Microscopia (MEV).....	76
4.3 - Resultados da Difração de Raios X.....	79

4.4 - Resultados da Absorção de Raios X (XAS).....	85
Capítulo 5.....	88
5. Conclusões.....	88
Referências Bibliográficas.....	90

# Capítulo 1

---

## 1. Introdução

Os óxidos dupla perovskita ordenada, cuja fórmula geral é  $A_2B'B''O_6$ , foram propostos por Longo e Ward [1] em 1961. Segundo esses autores, A é um cátion bivalente alcalino-terroso, B' e B'' são metais de transição e apresentam uma coordenação octaédrica com o ânion  $O^{2-}$  [2]. Este tipo de composto exhibe propriedades magnéticas e eletrônicas relacionadas com a forte interação entre estrutura, carga e spin [3], que é objeto de estudos de nano-spintrônica. A Spintrônica é um campo emergente, da ciência e da tecnologia, baseada no grau de liberdade do spin do elétron, que provavelmente terá um impacto significativo no futuro em todos os aspectos da eletrônica [4-6]. Além disso, é o novo paradigma para a tecnologia de computação e processamento de informação quânticas baseadas em spin [7-9], tensão controlada por dispositivos spintrônicos para aplicações lógicas [10] e dispositivos semicondutores [11,12].

A recente descoberta da magnetorresistência colossal em temperatura ambiente nesses compostos (principalmente no composto  $Sr_2FeMoO_6$ , descrito por Kobayashi em 1998 [13]) estimulou o interesse no estudo das propriedades das duplas perovskitas ordenadas, no âmbito da sua potencial aplicação no campo da eletrônica de spin [14-17]. O foco desses estudos foi caracterizar suas propriedades magnéticas e eletrônicas, bem como suas estruturas cristalográficas. Entre eles, a série  $A_2MReO_6$  (ou seja, duplas perovskitas ordenadas à base de rênio), com A = Ba, Sr, Ca e M = Cr, Fe, Mn, mostra uma grande variedade de propriedades magnéticas e eletrônicas. Sobre o estado magnético, a maioria dos compostos revela comportamento ferromagnético com o acoplamento do íon bivalente magnético M no Re [18]. A estrutura ideal das duplas perovskitas está baseada no fator de tolerância t, adaptado da perovskita simples [19]. Em geral, para duplas perovskitas, o fator de tolerância pode ser escrito como:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \left( \frac{r_{B'}}{2} + \frac{r_{B''}}{2} + r_O \right)} \quad (1)$$

onde  $r_A$ ,  $r_{B'}$  e  $r_{B''}$  são os raios iônicos dos respectivos íons e  $r_O$  é o raio iônico do oxigênio. Quanto mais próximo de  $t = 1$ , mais a estrutura corresponde à cúbica ideal. Portanto, exceto em casos raros, pode-se considerar a seguinte regra para a família das duplas perovskitas: no intervalo  $1,05 > t > 1,00$  uma estrutura cúbica é adotada no âmbito do espaço de grupo  $Fm\bar{3}m$ ; para  $1,00 > t > 0,97$ , a estrutura mais provável corresponde ao espaço de grupo tetragonal  $I4/m$  e se  $t < 0,97$  o composto se torna ou monoclinico ( $P2_1/n$ ) ou ortorrômbico [20]. Philipp et al. [18] chegou a uma conclusão semelhante ao estudar as séries a base de CrW. Lufaso et al. [19] relatou que cerca de 70% de todas as duplas perovskitas ordenadas sofrem distorções (*tiltings*) nos octaedros. Ao considerar os 11 possíveis tipos de distorções octaédricas, ficou demonstrado que existem cinco sistemas responsáveis por ~ 97% das estruturas relatadas. Os cinco sistemas dominantes em questão,  $Fm\bar{3}m$  ( $a^0a^0a^0$ ),  $I4/m$  ( $a^0a^0c^-$ ),  $R\bar{3}$  ( $\bar{a}^-a^-a^-$ ),  $I2/m$  ( $a^0b^-b^-$ ) e  $P2_1/n$  ( $\bar{a}^-a^-b^+$ ), bem como dois outros sistemas,  $Pn\bar{3}$  ( $a^+a^+a^+$ ) e  $P4/mnc$  ( $a^0a^0c^+$ ), podem ser simulados usando o *SPuDS* (Structure Prediction Diagnostic Software) [21].

Vários estudos como os de Philipp et al. [16] e Popov et al. [22] relataram a correlação entre o tamanho do cátion e as propriedades das duplas perovskitas. Granado et al. [23] têm se concentrado na manifestação spin-órbita do íon Re e sua influência sobre as propriedades eletrônicas dos compostos  $Ca_2FeReO_6$ . Herrero-Martín et al. [24] estudaram a absorção de raios X da série duplas perovskitas à base de Fe-Re utilizando os cálculos teóricos mais recentes para explicar os resultados magnéticos e eletrônicos. Sikora et al. [25], empregando dicroísmo circular magnético de raios X nas camadas  $L_{2,3}$  do Re, observou um momento magnético orbital considerável, apesar da sua coordenação octaédrica [26], na série similar de duplas perovskitas à base de Fe-Re feitas por Herrero-Martin [24]. Finalmente, Serrate et al. [20] publicaram um tópico de revisão mostrando a

importância desses materiais para dispositivos spintrônicos e que a física envolvida nestes compostos é mais complexa e rica do que o esperado.

Este trabalho foi proposto, considerando um cenário em que as propriedades magnéticas e eletrônicas da dupla perovsqita  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  apresentam uma forte correlação com a ordem estrutural, sendo o objetivo principal investigar a síntese e a estrutura cristalina do composto monofásico.

O restante da dissertação está organizado da seguinte forma. No Capítulo 2 apresentamos um histórico do estudo das duplas perovsqitas e os avanços obtidos. Tratamos das principais características estruturais desses compostos, definindo o fator de tolerância e analisando as possíveis distorções decorrentes na estrutura. Fazemos também uma breve revisão de alguns conceitos básicos, fundamentais para a compreensão das propriedades das duplas perovsqitas.

No Capítulo 3 são descritas as técnicas e instrumentação utilizadas na pesquisa, XPD (*X-ray Powder Diffraction*, difração de raios X de pó), análise (refinamento) de Rietveld, absorção de raios X utilizando radiação síncrotron e caracterização microestrutural por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura).

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados das medidas, enfatizando a caracterização estrutural e no Capítulo 5 mostramos as conclusões do estudo e os comentários finais.

# Capítulo 2

---

## 2. Duplas Perovsquitas Ordenadas

### 2.1 - Histórico

Os óxidos de metais de transição com estrutura similar ao titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), conhecido como perovsquita, foram descritos pela primeira vez por Gustav Rose em 1830 [27] e foram assim chamados em homenagem ao mineralogista russo A. von Perovskji. As perovsquitas constituem um campo de grande interesse para a Física Moderna, seja do ponto de vista teórico, experimental ou ainda visando aplicações tecnológicas. O fenômeno da supercondutividade em altas temperaturas observado nos cupratos (óxidos de cobre) é um exemplo bem conhecido. Grande parte da atenção atual está voltada para os óxidos com valência mista no metal de transição, o que resulta na interação entre as propriedades estruturais, magnéticas e eletrônicas dos compostos, criando assim uma rica variedade de fases. A busca pelo entendimento desta correlação tem levado a formulações de conceitos físicos importantes, como a interação de dupla troca [28] e o efeito Jahn-Teller [29]. O trabalho de Imada et al. [30] apresenta, em abordagens teóricas e experimentais, uma rica revisão das características intrínsecas de uma grande variedade desses óxidos.

As manganitas (óxidos de manganês) de valência mista  $R_{1-x}A_x\text{MnO}_{3+d}$  (R - terras raras, A - metais bivalentes) atraem destacado interesse por suas propriedades peculiares, que vêm sendo estudadas há mais de 50 anos. As pesquisas iniciais foram motivadas pela necessidade de desenvolver ferromagnetos isolantes com grandes magnetizações para a aplicação em altas frequências. Desde então, os estudos demonstraram complexos diagramas de fases para estes compostos, que podem apresentar diversas propriedades como as de metais e isolantes, cristais

iônicos e covalentes, ordenamentos magnéticos, orbital e de carga e, entre outros, transições de fase induzidas por pressão química ou campo magnético externo. Tais propriedades são controladas tanto pelos parâmetros específicos que caracterizam o material, como a composição e a estrutura cristalina, quanto pelas condições externas existentes, como temperatura e campos aplicados. O estudo dessas propriedades levou dois cientistas (Albert Fert e Peter Grunberg) a receberem o prêmio Nobel em 2007 pela descoberta da magnetorresistência colossal [31]. Trata-se de uma enorme e negativa variação da resistência elétrica em função da aplicação de um campo magnético externo. Essa descoberta abriu caminho para a eletrônica de spin, também chamada de magnetoeletrônica ou spintrônica [32], através do projeto e construção de dispositivos do tipo junções de tunelamento magnético, memórias magnéticas não voláteis de computadores e uma série de outros dispositivos que utilizam esse fenômeno [33].

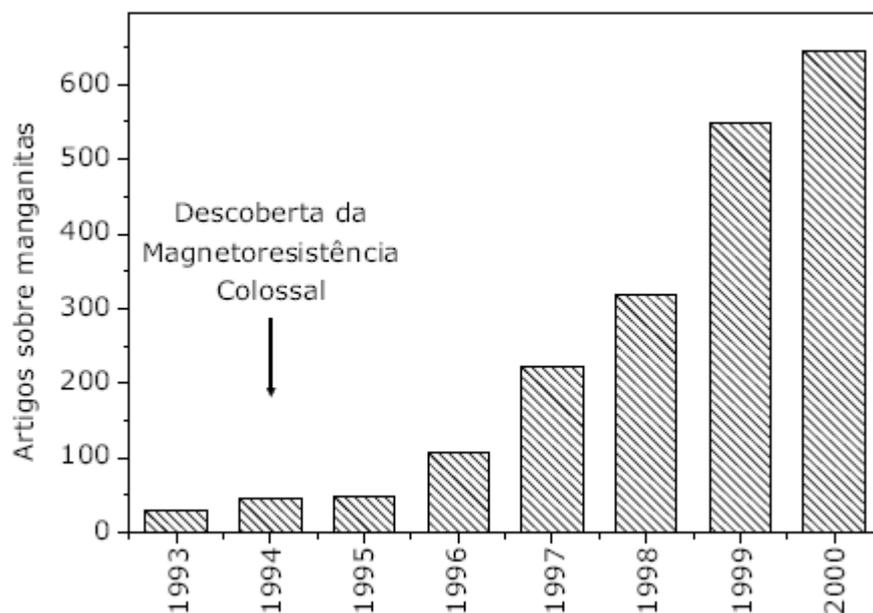


Figura 2.1 - Número de publicações por ano a respeito das manganitas, desde 1993 até 2003. Observe o crescimento 'exponencial' do interesse sobre estes materiais após a descoberta da magnetorresistência colossal em 1994 [34].

O primeiro artigo a respeito das perovskitas com comportamento ferromagnético foi publicado por Jonker e Van Santen [35], em 1950. Estes autores deduziram que as manganitas se cristalizam em uma estrutura perovskita  $ABO_3$ , onde se localizam no sítio A íons bivalentes e/ou trivalentes. Os íons bivalentes são os alcalinos-terrosos como, por exemplo,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  e  $Ba^{2+}$ , enquanto os íons trivalentes são (pseudo-) terras-raras, como  $La^{3+}$  e  $Pr^{3+}$ . Nesses compostos, a existência de valências mistas nos átomos de manganês através da transferência de elétrons pelos orbitais do oxigênio foi usada para explicar o comportamento ferromagnético via mecanismo de dupla troca, proposto por Zener [28].

A proposta de Zener [28] descreve um novo tipo de interação para explicar a condutividade nas manganitas que apresentavam valência mista, bem como o comportamento ferromagnético encontrado nos trabalhos de Jonker e Van Santen. No seu estudo, Zener [28] explicou essas duas propriedades com base na hipótese de que os elétrons nos átomos de manganês  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  pudessem “transitar” entre eles tendo como mediador o átomo de oxigênio, o que explicaria a condutividade desses compostos (Figura 2.2). Ainda, calculou que o estado mais favorável energeticamente entre os elétrons dos dois átomos de manganês favoreceria o acoplamento ferromagnético entre eles, isto é, nesses dois átomos ( $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ ) os elétrons de valência têm spins paralelos. A essa interação Zener [28] chamou de *dupla troca*. Ainda que incompleto, esse trabalho constitui a base do modelo para o entendimento dos óxidos magnéticos.

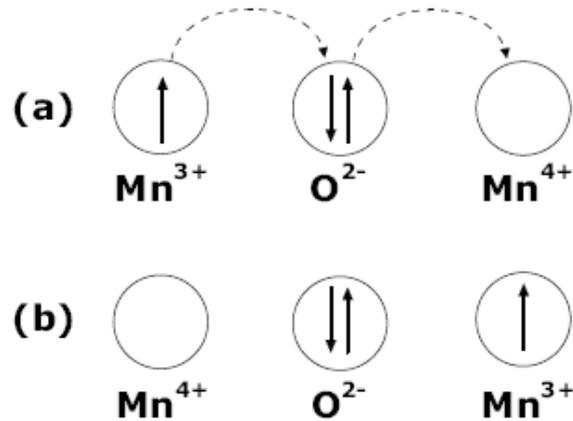


Figura 2.2 - Mecanismo de Dupla Troca proposto por Zener [34].

Em 1956 Jonker publicou a primeira tentativa de correlacionar estrutura cristalina e propriedades magnéticas à luz da interação de dupla troca [36]. Seu trabalho possibilitou a conclusão de que a interação de dupla troca é mais forte se o ângulo de ligação Mn–O–Mn estiver próximo de  $180^\circ$ , ou seja, quando a estrutura se aproxima da perovskita cúbica. Outros trabalhos seguiram estes pioneiros na década seguinte.

Foi em 1961 que se publicou o primeiro trabalho sobre duplas perovskitas com comportamento ferromagnético acima da temperatura ambiente (esse estudo foi realizado por J. Longo e R. Ward [1] que sintetizaram duplas perovskitas a base de rênio,  $A_2B\text{ReO}_6$ , onde o sítio  $B'$  é ocupado por um átomo de rênio e o sítio  $B$  ocupado por um outro metal de transição). Destaca-se nesse trabalho a atenção dada ao fato de que já é especulada uma relação entre estrutura e propriedades magnéticas, além da incompatibilidade na explanação das próprias propriedades magnéticas com as teorias conhecidas, isto é, a dificuldade de explicar as propriedades magnéticas em termos da interação entre os átomos dos sítios  $B$ .

Em experimentos posteriores (1962) Longo e Ward [2] se juntaram a A. W. Sleight [37] para estudar as propriedades magnéticas e elétricas nesses materiais (esse último, conduzido por Sleight *et al* [37] em 1972). Naquele trabalho [2], relataram a dificuldade de se produzir amostras monofásicas ou livres de impureza com relação à magnetização dos compostos, além disso, descreveram a divergência das

medidas dos momentos efetivos das duplas perovskitas (a base de rênio ou ósmio) com o valor para esses momentos calculados. Pautaram a discussão em termos do estado de oxidação dos átomos de Re ou Os e no fato da possibilidade de a estrutura não ser totalmente ordenada; isto é, quando não há uma seqüência perfeita e alternada entre os elementos dos sítios  $B$  e  $B'$ .

Motivados por esses resultados encontrados em perovskitas a base de rênio seguiram-se, então, estudos nessa área com variações de elementos na posição do sítio  $B'$ ; foram estudadas duplas perovskitas a base de molibdênio (Mo) e tungstênio (W) [38]. Esses resultados mostraram que o ferromagnetismo acima da temperatura ambiente era de fato possível em alguns desses compostos. A partir desses estudos na década de 60, formatou-se o conceito de que as regras de super troca não davam conta de explicar o ordenamento ferrimagnético dos sítios  $B$  e  $B'$  nesses compostos. Ainda, descobriu-se o inesperado comportamento altamente condutor dos compostos  $A_2FeMoO_6$  e  $A_2FeReO_6$  [37]. Todas essas descobertas levaram a comunidade científica a crer que a física envolvida nesses compostos era muito mais rica que o esperado.

Nos anos 70 e 80, pouco foi feito neste campo, seguindo a intuição de que a dupla troca continha os elementos essenciais para o entendimento das propriedades das manganitas. No início dos anos 90 as propriedades desses óxidos eram interpretadas em termos de uma forte correlação elétron-elétron, própria de óxidos de metais de transição, aliada ao comportamento localizado ou não dos elétrons à medida que a composição química do composto variava [39]. Porém, a descoberta da supercondutividade em altas temperaturas [40], peculiar aos cupratos, demonstrou que o entendimento dos processos inerentes a óxidos de metais de transição não era satisfatório, e um refinamento na teoria desenvolvida até então se tornou necessário. A publicação de Kobayashi *et al* [13] em 1998 sobre as propriedades semi-metálicas do  $Sr_2FeMoO_6$  engatilhou um interesse renovado nesses compostos no contexto de suas potenciais aplicações no campo da eletrônica de spin. Esse trabalho inovador teve seu foco exatamente nas propriedades de magnetorresistência desse material. Além disso, o trabalho sugere, com base nos dados encontrados de alta variação da resistividade a baixos campos aplicados (principalmente através de cálculos de estrutura eletrônica associados a medidas de resistividade e magnetorresistência em função da temperatura), que

esse composto pode ser largamente explorado, no contexto da eletrônica de spin ou spintrônica. Sem dúvida, o grande responsável por tamanho avanço que já é visível hoje nessa área foi a descoberta da magnetorresistência colossal em 1988 e, portanto, é um efeito fortemente procurado e estudado nas duplas perovskitas. No entanto, o sucesso dessas especulações depende, sobretudo, de um aprofundado avanço no entendimento das interações fundamentais do spin nos sólidos, bem como as regras de funcionalidade, defeitos e estruturas de bandas modificadas por esses efeitos em semicondutores.

A dupla perovskita título do trabalho,  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ , foi sintetizada pela primeira vez, por Sleight, Longo e Ward [2] em 1962. Usando a reação estequiométrica:



descreveram a estrutura desse composto utilizando os padrões gerados pela técnica de difração de raios x de pó; atribuíram a ela uma estrutura ortorrômbica.

Um único outro registro desse composto foi realizado mais recentemente (2004) por Kato e colaboradores [17]. Esses pesquisadores trataram de estudar as propriedades elétricas e magnéticas de uma série enorme de duplas perovskitas a base de Re. Determinaram diversos parâmetros estruturais desses materiais (usando difração de raios x de pó e difração de nêutrons), como parâmetros de rede, distância e ângulo da ligação  $M - O$  e  $\text{Re} - O$ , entre outros. Para o composto título, encontraram uma estrutura de simetria monoclinica. Ainda, avaliaram os estados de valência do rênio e do manganês pelas das somas das valências de ligação (*bond-valence*,  $V$ ) calculadas através das distâncias das ligações  $\text{Re} - O$  e  $\text{Mn} - O$ . Por esse método, a valência de ligação  $S_{ij}$  entre o  $i$ -ésimo e o  $j$ -ésimo átomo é definida pela expressão:

$$S_{ij} = \exp \left\{ \frac{(d_0 - d_{ij})}{0,37} \right\} \quad (2)$$

(inicialmente demonstrada em [40]), onde  $d_{ij}$  é o comprimento da ligação entre o  $i$ -ésimo e o  $j$ -ésimo átomo e  $d_0$  é um parâmetro de valência que é empiricamente

determinado para o par  $i - j$ . Ambos estão na unidade de Å. A valência efetiva do  $i$ -ésimo elemento metálico é dada pela soma,  $V_i = \sum_j S_{ij}$ . Assim, calcularam para o Re,  $V_i = 5,92$ , o que indica um caráter hexavalente. Por fim, conjecturou-se uma possível explicação para o fenômeno metal – isolante desses compostos baseando-se na configuração de spin dos orbitais dos átomos do sítio  $B$  e  $B'$ , em nosso caso, o átomo de Mn e Re, respectivamente (ver [17]).

## 2.2 Conceitos Básicos e Fundamentais

As perovskitas duplas estão inseridas em uma classe de materiais cujas propriedades físicas estão diretamente relacionadas à sua estrutura cristalina e ao modo com que os íons que formam a estrutura se ligam entre si. Isso nos remete ao tipo de ligação química que há entre eles. Dessa maneira, faz-se necessário entender muito bem alguns conceitos que permeiam a fronteira da física e da química para que haja um mínimo de compreensão dos fenômenos que cercam as propriedades desses compostos. Alguns deles, apesar de serem simples, estão inseridos em um contexto tal que os torna fundamentais no entendimento de algumas propriedades básicas. A revisão que se segue é baseada em livros básicos de química inorgânica [42] e também algumas referências bibliográficas mais avançadas (por exemplo [43]).

### 2.2.1 Ligações Químicas e Orbitais Atômicos

Os orbitais dos átomos surgem quando resolvemos a equação de Schrödinger e encontramos diversas funções de onda para descrever o estado do elétron. Para um dado tipo de átomo há várias soluções aceitáveis para a equação de onda, e cada orbital pode ser descrito por um conjunto de três números quânticos  $n$ ,  $l$  e  $m$ , que são os mesmos números quânticos – principal secundário e magnético – usados na teoria de Bohr.

Uma análise de todas as soluções permitidas para a equação de onda mostra que os orbitais se classificam em grupos. No primeiro grupo de soluções, o valor da função de onda  $\Psi$  e, portanto, a probabilidade de se encontrar um elétron  $\Psi^2$ , é igual em todas as direções e depende somente da distância  $r$  ao núcleo.

$$\Psi = f(r)$$

Esse fato leva a um orbital esférico, e ocorre quando o número quântico secundário  $l$  é igual a zero. Esses orbitais são denominados orbitais  $s$ .

No segundo grupo de soluções da equação de onda,  $\Psi$  depende tanto da distância ao núcleo como da direção no espaço ( $x$ ,  $y$  ou  $z$ ). Orbitais desse tipo ocorrem para o número quântico secundário  $l = 1$ . Esses orbitais são chamados orbitais  $p$  e existem três valores possíveis para o número quântico magnético ( $m = -1, 0, +1$ ). Existem, pois, três orbitais idênticos em energia, forma e tamanho, que diferem apenas em suas orientações relativas no espaço. Essas três soluções para a equação de onda podem ser expressas como se segue:

$$\Psi_x = f(r) \cdot f(x)$$

$$\Psi_y = f(r) \cdot f(y)$$

$$\Psi_z = f(r) \cdot f(z)$$

O terceiro grupo de soluções da equação de onda depende da distância ao núcleo  $r$  e de suas direções no espaço. Tal grupo de orbitais possui  $l = 2$ , e são denominados orbitais  $d$ . Há cinco soluções correspondentes aos valores de  $m = -2, -1, 0, +1$  e  $+2$ ; e todas representam a mesma energia. Existem, portanto, cinco orbitais degenerados  $d$  para cada um dos valores de  $n = 3, 4, 5...$

Outra série de soluções aparece quando  $l = 3$ , denominados orbitais  $f$ . Existem sete valores de  $m$ :  $-3, -2, -1, 0, +1, +2$  e  $+3$ . Logo, há sete orbitais  $f$  degenerados quando  $n = 4, 5, 6...$

As letras  $s$ ,  $p$ ,  $d$  e  $f$  provêm dos termos espectroscópicos *sharp*, *principal*, *diffuse* e *fundamental*, que eram usados para descrever as linhas nos espectros atômicos.

A equação de Schrödinger pode ser resolvida completamente para o átomo de hidrogênio e para íons semelhantes que possuam apenas um elétron como o  $\text{He}^+$  e

o  $\text{Li}^{2+}$ . Na maioria dos cálculos, é mais simples resolver a equação se as coordenadas cartesianas  $x$ ,  $y$  e  $z$  forem transformadas em coordenadas polares  $r$ ,  $\theta$  e  $\varphi$ . A solução da equação tem a forma:

$$\Psi = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

A função radial  $R(r)$  depende da distância ao núcleo, que por sua vez depende dos números quânticos  $n$  e  $l$ . A função angular  $\Theta(\theta)$  depende dos números quânticos  $l$  e  $m$  e a também função angular  $\Phi(\varphi)$  depende somente do número quântico  $m$ .

Portanto, a probabilidade de se encontrar o elétron a uma distância  $r$  e numa dada direção  $\theta$ ,  $\varphi$ , é dada por:

$$\Psi_{r,\theta,\varphi}^2 = R^2(r) \cdot A^2(\theta,\varphi)$$

onde  $A$  é a função de onda angular total.

Diagramas em coordenadas polares, isto é, desenhos da parte angular da função de onda, são usados rotineiramente para ilustrar a sobreposição (“overlap”) de orbitais, dando origem à ligação entre os átomos. Tais diagramas são adequados para esse propósito, já que contêm os sinais + e – relacionados com a simetria da função angular. Para que ocorra a formação de ligações, deve haver sobreposição de funções de mesmo sinal. As formas são um pouco diferentes das formas de uma função de onda total. Há alguns aspectos a serem considerados acerca desses diagramas:

É difícil visualizar uma função de onda angular como uma equação matemática. É muito mais fácil visualizar uma superfície-limite, ou seja, uma forma sólida e fechada que contenha, por exemplo, 90% da densidade eletrônica. A função de onda  $\Psi$  é contínua, como se vê na Figura 2.3 onde as superfícies partem da origem (núcleo atômico).

1. A densidade eletrônica é nula no núcleo no caso de orbitais  $p$ , de modo que alguns textos mostram um orbital  $p$  como sendo duas esferas que não se tocam.
2. Esses desenhos mostram a simetria dos orbitais  $1s$ ,  $2s$  e  $3d$ . Contudo, nos casos dos orbitais  $2s$ ,  $3s$ ,  $4s$ ...  $3p$ ,  $4p$ ...  $4d$ ,  $5d$ ..., o sinal (a simetria) muda dentro da

superfície-limite do orbital. Esse fato pode ser facilmente visualizado pelo aparecimento de nós nos gráficos das funções radiais (Figura 2.3).

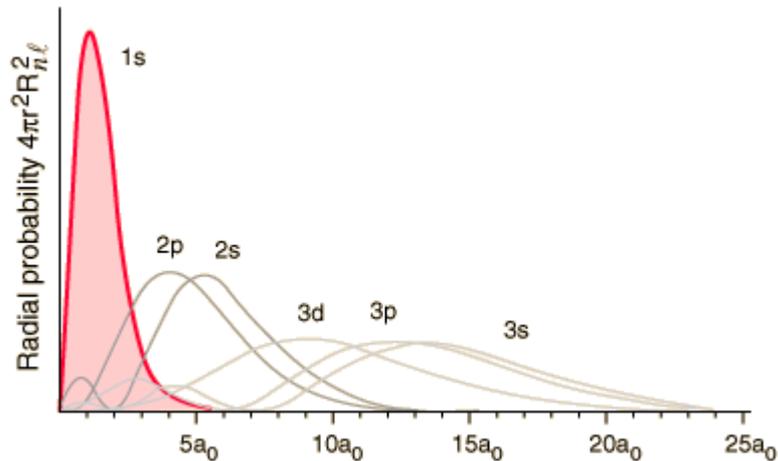


Figura 2.3 - Funções de distribuição radial para vários orbitais do átomo de hidrogênio [44].

3. A representação completa da probabilidade de se encontrar um elétron requer a determinação do quadrado da função de onda total,  $\Psi^2$ , o qual inclui o quadrado das probabilidades radial e angular. Na realidade é necessário um modelo tridimensional para representar tais probabilidades e mostrar as formas dos orbitais. É difícil fazer isso num material bidimensional, como uma folha de papel, mas uma representação razoável é mostrada na Figura 2.4. Os orbitais não estão representados em escala. Note que os orbitais  $p$  não são simplesmente duas esferas, mas elipsóides de revolução. Assim, por exemplo, o orbital  $2p_x$  é esfericamente simétrico em torno do eixo  $x$ , mas não tem simetria esférica em outras direções.

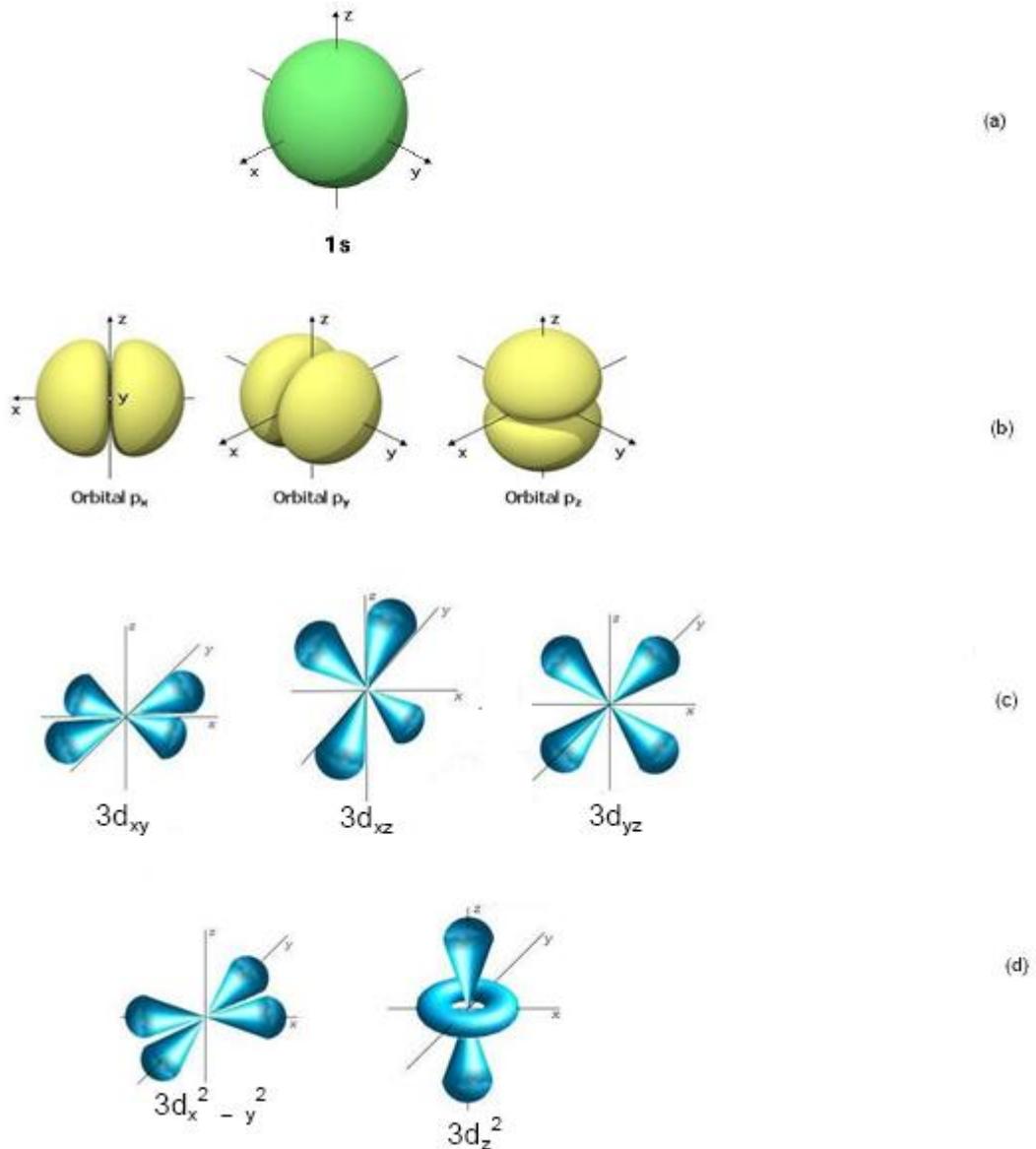


Figura 2.4 - Funções de onda total (orbitais) para o átomo de hidrogênio. (a) orbital s; (b) orbitais p; (c) orbitais  $3d_x^2 - y^2$  à esquerda e  $3d_z^2$  à direita; (d) orbitais  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  e  $3d_{yz}$ , respectivamente [45].

Os átomos formam moléculas para atingir um nível energético favorável. A formação de ligações químicas envolve normalmente só os elétrons do nível mais externo do átomo e através da formação de ligações, cada átomo adquire uma configuração estável, podendo essa ser obtida através da perda, recebimento ou compartilhamento de elétrons.

A ligação iônica envolve a transferência completa de um ou mais elétrons de um átomo para outro. A ligação covalente envolve o compartilhamento de um par de

elétrons entre dois átomos, e na ligação metálica os elétrons de valência são livres para se moverem através de todo o cristal.

Esses tipos de ligações são representações idealizadas. Embora um dos tipos de ligação geralmente predomine na maioria das substâncias as ligações se encontram em algum ponto entre essas formas limites.

### Ligação Iônica

Os sólidos iônicos são mantidos pela força de atração eletrostática entre os íons positivos e negativos. A força de atração será máxima quando cada íon for circundado pelo maior número possível de íons de cargas opostas. O número de íons que circunda determinado íon é chamado de número de coordenação.

A estrutura de muitos sólidos iônicos pode ser explicada considerando-se os tamanhos relativos dos íons positivos e negativos, bem como seus números relativos. Cálculos geométricos simples permitem determinar quantos íons de um dado tamanho podem se arranjar em torno de um íon menor. Portanto, podemos prever o número de coordenação a partir dos tamanhos relativos dos íons.

Se o número de coordenação num composto iônico  $AX$  for três, teremos três íons  $X^-$  em contato com um íon  $A^+$ . Uma situação limite ocorre quando os íons  $X^-$  também estão em contato entre si. A partir de considerações geométricas podemos calcular a relação de raios (raio de  $A^+$ /raio de  $X^- = 0,155$ ). Esse é o limite inferior para o número de coordenação três. Caso a relação de raio seja menor que 0,155, o íon positivo não estará em contato com os íons negativos. Nesse caso, a estrutura resultante é instável e “oscila” dentro da cavidade formada pelos íons negativos.

Se a relação de raios for maior que 0,155, será possível alojar três íons  $X^-$  em torno de cada íon  $A^+$ . À medida que o tamanho relativo do cátion aumenta a relação de raios também aumenta. Assim, a partir de um dado ponto (quando a relação exceder 0,225) será possível alojar quatro íons em torno de um dado íon. O mesmo raciocínio pode ser empregado para o caso de seis íons em torno de um dado íon. Os números de coordenação 3, 4, 6 e 8 são comuns, e as correspondentes relações

limites entre os raios podem ser determinadas a partir das considerações geométricas, como mostradas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Tabela 2.1 - Relação de Raios Limitantes e Estruturas [42]

Relação de raios limitantes $r^+/r^-$	Número de coordenação	Forma
$< 0,155$	2	Linear
$0,155 \rightarrow 0,255$	3	Trigonal Plana
$0,255 \rightarrow 0,414$	4	Tetraédrica
$0,414 \rightarrow 0,732$	4	Quadrada Plana
$0,414 \rightarrow 0,732$	6	Octaédrica
$0,732 \rightarrow 0,999$	8	Cúbica de corpo Centrado

Se os raios iônicos forem conhecidos, pode-se calcular a relação entre eles e prever o número de coordenação e a estrutura. Em muitos casos, esse procedimento simples é válido.

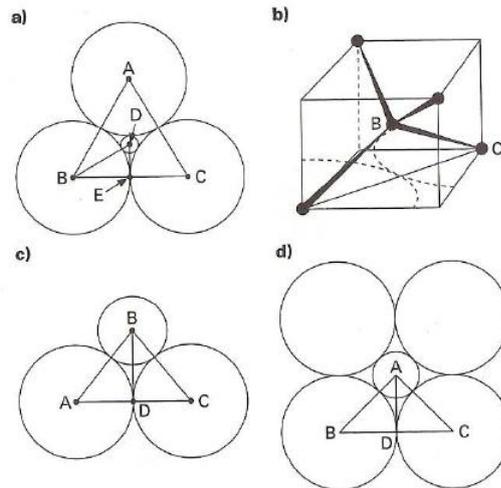


Figura 2.5 - Relação dos raios limitantes para os números de coordenação 3, 4 e 6. (a) Seção transversal através de um triângulo plano; (b) Tetraedro inscrito em um cubo; (c) Diagrama para o caso tetraédrico; (d) Seção transversal para um arranjo octaédrico [42].

### Número de coordenação 3 (trigonal plana)

A Figura 2.5(a) mostra um íon positivo pequeno de raio  $r^+$ , em contato com 3 íons negativos maiores de raio  $r^-$ . Obviamente, temos que  $AB = BC = AC = 2r^-$ ,  $BE = r^-$ ,  $BD = r^+ + r^-$ . Além disso, o ângulo A-B-C e D-B-E são, respectivamente, iguais a  $60^\circ$  e  $30^\circ$ . Segue da trigonometria que

$$\cos 30^\circ = BE/BD$$

$$BD = BE/\cos 30^\circ$$

$$r^+ + r^- = r^-/\cos 30^\circ = r^-/0,866 = r^- \times 1,155$$

$$r^+ = (1,155r^-) - r^- = 0,155r^-$$

e, portanto,

$$r^+/r^- = 0,155$$

### Número de coordenação 4 (tetraédrico)

Na Figura 2.5(b) é mostrado um tetraedro inscrito dentro de um cubo. Uma parte dessa estrutura tetraédrica é mostrada na Figura 2.5(c). Pode-se observar que o ângulo  $ABC$  corresponde ao ângulo de  $109^{\circ}28'$ , característico do tetraedro. Logo o ângulo  $ABD$  corresponde à metade, ou seja,  $54^{\circ}44'$ . No triângulo  $ABD$

$$\text{sen } ABD = 0,8164 = AD/AB = r^{-}/(r^{+} + r^{-})$$

Determinando-se o recíproco, temos que

$$\frac{r^{+} + r^{-}}{r^{-}} + \frac{1}{0,8164} = 1,225$$

Rearranjando,

$$\frac{r^{+}}{r^{-}} + 1 = 1,225$$

e, portanto,

$$\frac{r^{+}}{r^{-}} = 0,225$$

### Número de coordenação 6 (octaédrico)

A seção transversal de um sítio octaédrico é mostrada na Figura 2.5(d), onde o íon positivo menor (de raio  $r^{+}$ ) toca os seis íons negativos menores (de raio  $r^{-}$ ) (note que somente quatro dos íons negativos estão representados na figura, estando os demais íons negativos um acima e outro abaixo do plano da página). É evidente que  $AB = r^{+} + r^{-}$ ,  $BD = r^{-}$  e o ângulo  $ABC$  é igual a  $45^{\circ}$ . Considerando o triângulo  $ABD$ :

$$\cos ABD = 0,7071 = \frac{BD}{AB} = \frac{r^{-}}{r^{+} + r^{-}}$$

Determinando o recíproco dessa expressão, temos que

$$\frac{r^+ + r^-}{r^-} = \frac{1}{0,7071} = 1,414$$

Rearranjando,

$$\frac{r^+}{r^-} + 1 = 1,414$$

e, portanto,

$$\frac{r^+}{r^-} = 0,414$$

A relação de raios fornece uma indicação do que é provável, baseado na geometria, e também fornece uma primeira idéia a respeito da estrutura. Supomos de antemão que a ligação é 100% iônica. Consideramos, também, que os íons têm a forma esférica, o que é razoável para elementos que não fazem parte do grupo dos metais de transição. Esse grupo tem orbitais *d* parcialmente preenchidos e não são esféricos. Porém, ao contrário dos íons que apresentam distorção pela presença de um par inerte, os íons de metais de transição geralmente têm um centro de simetria. O arranjo dos elétrons nesses orbitais *d* dá origem à distorção de Jahn-Teller. Um elétron em um orbital *d* parcialmente preenchido, que aponta em direção a um íon coordenado (ligante) sofrerá uma ação repulsiva. Um orbital *d* completamente preenchido sofrerá ainda maior repulsão. Com isso surge uma estrutura com algumas ligações longas e algumas curtas, dependendo tanto da configuração eletrônica como da estrutura cristalina, isto é, da posição relativa dos íons coordenantes.

### Ligação Covalente

A teoria da ligação de valência foi proposta por Linus Pauling que recebeu o Premio Nobel de Química de 1954. A teoria foi extensivamente usada no período de 1940 a 1960, mas foi sendo substituída por outras teorias. Contudo, ela continua sendo

muito usada pelos químicos orgânicos, além de fornecer a base para a descrição simplificada e moléculas inorgânicas pequenas.

Átomos com elétrons desemparelhados tendem a combinar-se com outros átomos que também tenham elétrons desemparelhados. Dessa maneira os elétrons desemparelhados se combinam em pares e todos os átomos envolvidos atingem uma estrutura eletrônica estável, geralmente no preenchimento do nível eletrônico (isto é, uma configuração de gás nobre). Dois elétrons compartilhados por dois átomos formam uma ligação. Geralmente o número de ligações formadas por um átomo é igual ao número de elétrons desemparelhados existentes no estado fundamental (estado de menor energia). Contudo, em muitos casos, os átomos podem formar mais ligações do que as previstas dessa maneira. Isso ocorre através da excitação do átomo (isto é, fornecendo-lhe energia), quando elétrons emparelhados no estado fundamental são desemparelhados e tornados em orbitais vazios adequados. Com isso aumenta o número de elétrons desemparelhados e, conseqüentemente, o número de possíveis ligações.

A forma da molécula é determinada fundamentalmente pelas direções em que apontam os orbitais. Os elétrons no nível de valência do átomo original que permanecem emparelhados são denominados pares isolados.

Uma ligação covalente resulta do emparelhamento de elétrons (um de cada átomo). Os spins dos dois elétrons devem ser opostos (antiparalelos) em virtude do princípio de exclusão de Pauli, que estabelece que dois elétrons de um átomo não podem ter todos os quatro números quânticos iguais.

Há evidências físicas e químicas que apontam para uma possível mudança no arranjo dos elétrons dos orbitais de alguns elementos, de forma que os tornam capazes de formar mais ligações que a princípio poderíamos supor.

Considera-se que cada elétron pode ser descrito por sua função de onda  $\Psi$ . Se as funções de onda dos orbitais atômicos são descritas como  $\Psi_s$ ,  $\Psi_{px}$ ,  $\Psi_{py}$  e  $\Psi_{pz}$  podemos supor que esses orbitais podem se combinar de maneira linear e formar funções  $\Psi_{sp^3}$ . Essa combinação linear das funções de onda dos orbitais atômicos é denominada hibridização ou hibridação. A combinação de um orbital  $s$  com três orbitais  $p$  leva ao surgimento de quatro orbitais híbridos  $sp^3$ .

É importante salientar que a hibridação é uma etapa teórica que foi introduzida na passagem de um átomo para uma molécula. O estado de hibridação não existe na realidade. Ele não pode ser detectado nem mesmo espectroscopicamente, de modo que as energias de orbitais híbridos não podem ser medidas; apenas estimadas teoricamente. Portanto, é um engano admitir que a hibridação seja uma causa da estabilidade química de uma determinada estrutura molecular.

Assim como admitimos uma combinação linear entre orbitais  $s$  e  $p$  podemos supor uma hibridação entre orbitais  $d$ , embora haja dúvidas sobre a participação desses orbitais na ligação, o que tem contribuído para o declínio dessa teoria.

Geralmente os orbitais  $d$  são muito volumosos e de energia muito elevada para permitir uma combinação efetiva com orbitais  $s$  e  $p$ , mas podemos utilizar a hibridização  $sp^3d^2$  para explicar algumas distribuições dos orbitais híbridos no espaço, como as estruturas octaédricas.

## Ligações $\sigma$ e $\pi$

Nas ligações  $\sigma$  a densidade eletrônica se concentra entre os dois átomos e sobre o eixo que os une. Ligações duplas ou triplas decorrem da interação lateral dos orbitais, dando origem a ligações  $\pi$  (pi). Nas ligações  $\pi$  a densidade eletrônica também se concentra entre os átomos, mas de um lado e do outro sobre o eixo unindo os dois átomos. A forma da molécula é determinada pela ligação  $\sigma$  (e pelos pares isolados), e não pelas ligações  $\pi$ . As ligações  $\pi$  simplesmente diminuem os comprimentos das ligações.

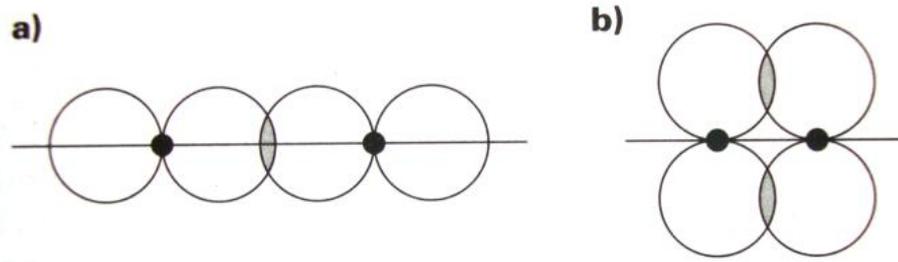


Figura 2.6 - Interações sigma e pi; a) interação sigma (os lóbulos apontam ao longo dos núcleos); b) interação pi (os lóbulos são ortogonais à linha que une os núcleos) [42].

## 2.2.2 Teoria dos Orbitais Moleculares

Na teoria da ligação de valência (dos pares eletrônicos) a molécula é considerada como sendo constituída por átomos, onde os elétrons ocupam orbitais atômicos. Esses podem ou não estar hibridizados. Se estiverem hibridizados, orbitais atômicos do *mesmo átomo* se combinam para formar orbitais híbridos, que podem interagir mais efetivamente com os orbitais de outros átomos, formando ligações mais fortes. Assim, supõe-se que os orbitais atômicos (ou os orbitais híbridos) permaneçam inalterados, mesmo que o átomo esteja quimicamente combinado formando uma molécula.

Na teoria dos orbitais moleculares, os elétrons de valência são tratados como se estivessem associados a todos os núcleos da molécula. Portanto, os orbitais atômicos de átomos diferentes devem ser combinados para formar orbitais moleculares. A função de onda que descreve um orbital molecular pode ser obtida através da Combinação Linear de Orbitais Atômicos (CLOA) (Linear Combination of Atomic Orbitals = LCAO) que será descrita brevemente a seguir.

Considere dois átomos A e B, cujos orbitais atômicos são descritos pelas funções de onda  $\Psi_A$  e  $\Psi_B$ . Se as nuvens eletrônicas desses dois átomos se recobrirem com a aproximação de ambos, então a função de onda para a molécula (orbital molecular  $\Psi_{AB}$ ) pode ser obtida por uma combinação linear dos orbitais atômicos  $\Psi_A$  e  $\Psi_B$ :

$$\Psi_{AB} = N(c_1\Psi_A + c_2\Psi_B)$$

onde  $N$  é uma constante de normalização.

A probabilidade de se encontrar um elétron num volume  $dv$  é  $\Psi^2 dv$ , de modo que a densidade eletrônica, em termos da probabilidade, para a combinação de dois átomos será proporcional ao quadrado da função de onda:

$$\Psi_{AB}^2 = (c_1^2\Psi_A^2 + 2c_1c_2\Psi_A\Psi_B + c_2^2\Psi_B^2)$$

No lado direito da equação, o primeiro e o terceiro termos,  $c_1^2\Psi_A^2$  e  $c_2^2\Psi_B^2$ , são as probabilidades de se encontrar um elétron nos átomos  $A$  e  $B$ , se estes fossem átomos isolados. O termo central se torna cada vez mais importante à medida que a sobreposição (“overlap”) dos dois orbitais atômicos aumenta, sendo por isso denominado integral de recobrimento ou sobreposição. Esse termo é a principal diferença entre as nuvens eletrônicas nos átomos isolados e na molécula. Quanto maior for a contribuição desse termo mais forte será a ligação.

### Combinação de orbitais $s$ e $s$

Suponha que os átomos  $A$  e  $B$  sejam átomos de hidrogênio. Nesse caso os orbitais atômicos  $1s$  dos dois átomos podem ser descritos pelas funções de onda  $\Psi_A$  e  $\Psi_B$ ; uma onde os sinais das duas funções de onda são iguais e o outra em que os sinais das duas funções de onda são diferentes. As duas combinações são:

$$\Psi_g = N(\Psi_A + \Psi_B)$$

e

$$\Psi_u = N[\Psi_A + (-\Psi_B)] = N(\Psi_A - \Psi_B)$$

As funções de onda dos orbitais moleculares são designadas por  $\Psi_g$  e  $\Psi_u$ , onde  $g$  vem de *gerade* (par em alemão) e  $u$  de *ungerade* (ímpar);  $g$  e  $u$  se referem à simetria do orbital em relação ao seu centro. Se o sinal da função de onda não se

alterar quando o orbital for invertido em relação ao seu centro (isto é, quando  $x$ ,  $y$  e  $z$  se transformarem em  $-x$ ,  $-y$  e  $-z$ ) o orbital será gerade; se houver troca de sinais, o orbital será ungerade.

A energia do orbital molecular ligante  $\Psi_g$  passa por um mínimo (Figura 2.7), e a distância entre os átomos nesse ponto corresponde à distância internuclear entre os dois átomos quando eles formarem uma ligação.

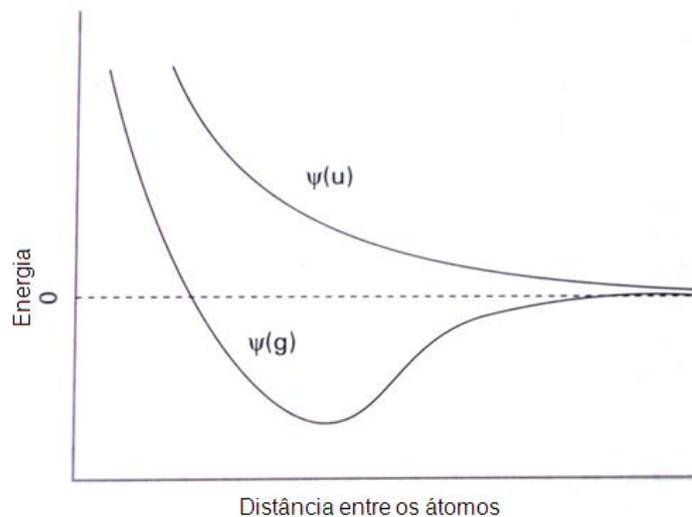


Figura 2.7 – Energia de orbitais moleculares  $\Psi_g$  e  $\Psi_u$  [42].

A energia do orbital molecular ligante é menor que a do orbital atômico por um valor  $\Delta$ , denominada energia de estabilização (Figura 2.8 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Analogamente, a energia do orbital molecular antiligante aumentou de um valor correspondente a  $\Delta$ . Orbitais atômicos podem conter até dois elétrons (desde que estes tenham spins opostos), e o mesmo se aplica para orbitais moleculares. No caso da combinação de dois átomos de hidrogênio, há apenas dois elétrons a serem considerados: um do orbital 1s do átomo A e um do orbital 1s do átomo B. Na molécula, os dois elétrons passam a ocupar o orbital molecular ligante  $\Psi_g$ . Isso resulta numa diminuição de energia equivalente a  $2\Delta$ , correspondente à energia de ligação. É somente por causa dessa estabilização do sistema que a ligação é formada.

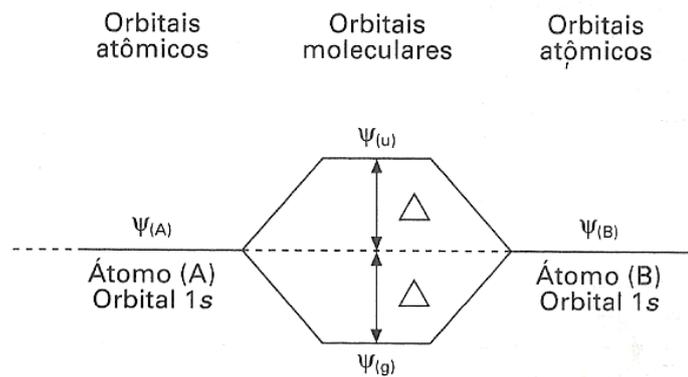


Figura 2.8 - Níveis energéticos de orbitais atômicos e orbitais moleculares [42].

### Combinação de orbitais $s$ e $p$

Um orbital  $s$  pode se combinar com um orbital  $p$ , desde que seus lóbulos estejam orientados ao longo do eixo que une os dois núcleos. Se os lóbulos que interagem tiverem o mesmo sinal, ocorre a formação de um orbital molecular (OM) que apresenta um aumento da densidade eletrônica entre os núcleos. Se os lóbulos tiverem sinais opostos, haverá a formação de um OM antiligante, com uma menor densidade eletrônica entre os núcleos.

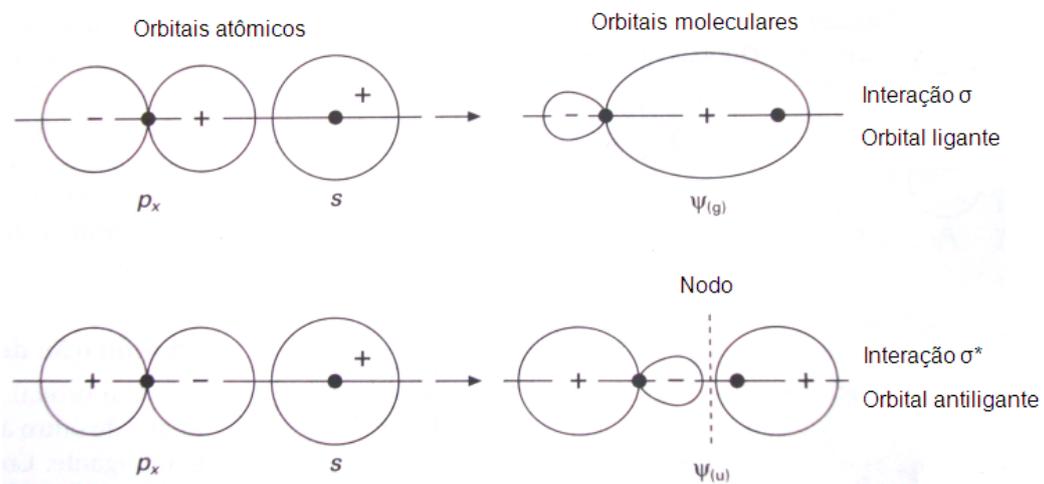


Figura 2.9 - Combinação s-p de orbitais atômicos [42].

### Combinação de orbitais $p$ e $p$

Considere inicialmente a combinação de dois orbitais  $p$  cujos lóbulos estejam orientados ao longo do eixo que une os dois núcleos. Nesse caso serão formados tanto um OM ligante como um OM antiligante do tipo  $\sigma$  (Figuras 2.10 e 2.11).

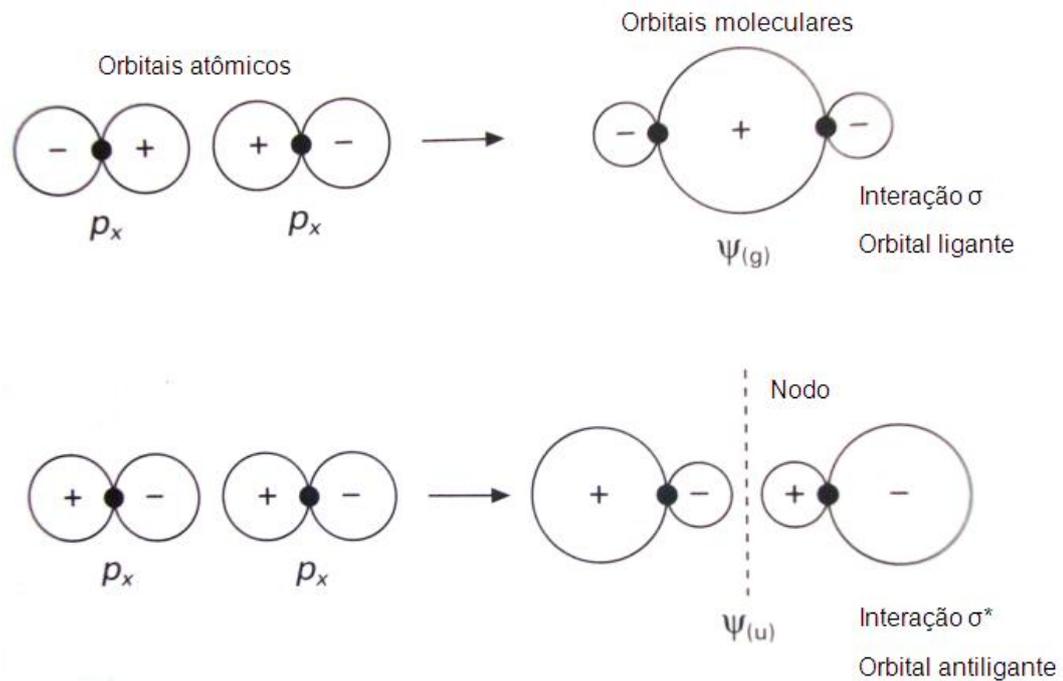


Figura 2.10 - Combinação p-p de orbitais atômicos [42].

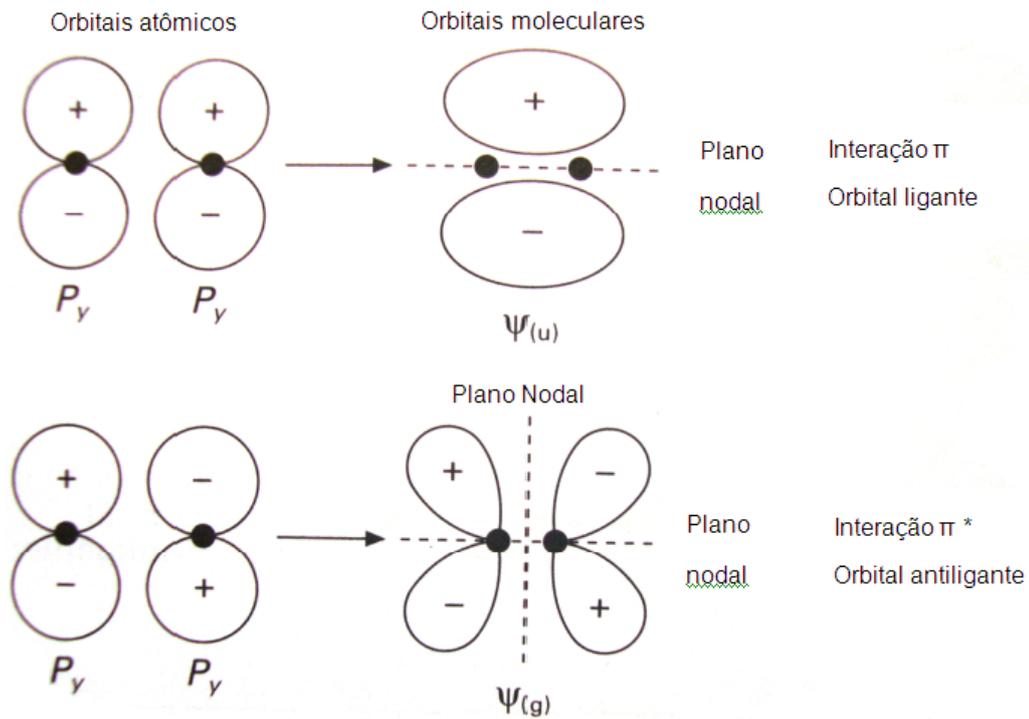


Figura 2.11 - Combinação p-p com formação de ligação  $\pi$  [42].

### Combinação de orbitais $p$ e $d$

Um orbital  $p$  de um átomo pode se sobrepor a um orbital  $d$  de outro átomo, dando origem a combinações ligante e antiligante. Como os orbitais não se encontram ao longo do eixo que une os dois núcleos, a interação deve ser do tipo  $\pi$  (Figura 2.12).

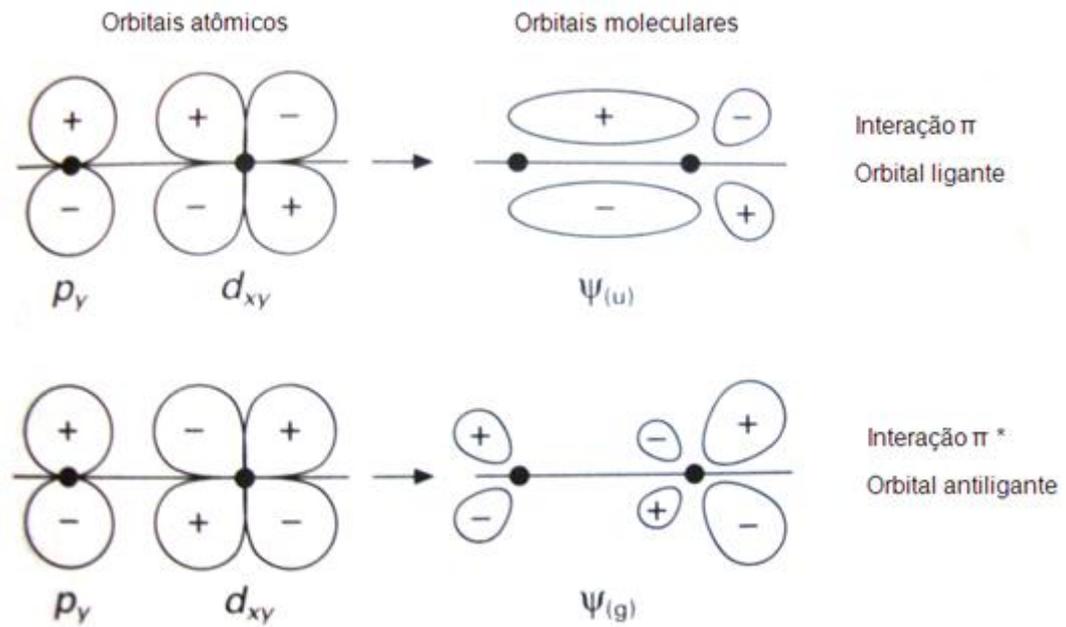


Figura 2.12 - Combinação p-d de orbitais atômicos [42].

### Combinação de orbitais $d$ e $d$

Dois orbitais atômicos  $d$  podem ser combinados de modo a formar OMs ligante e antiligante, denominados  $\delta$  e  $\delta^*$ , respectivamente (Figura 2.12). Ao se girar esses orbitais em torno do eixo internuclear, os sinais dos lóbulos mudam quatro vezes, em contraste com as duas vezes no caso de orbitais  $\pi$  e nenhuma no caso de OMs  $\sigma$ .

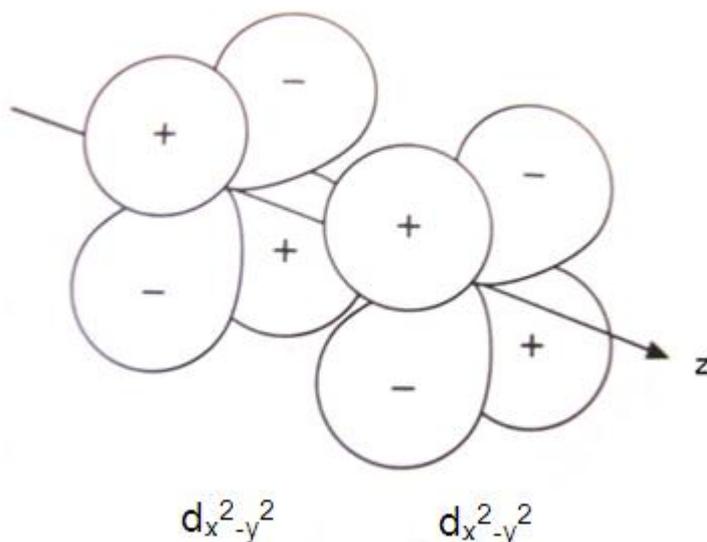


Figura 2.13 - Ligação d a partir de dois orbitais d (interação lateral de dois orbitais  $d_{x^2-y^2}$  [42].

### Combinações não-ligantes de orbitais

Todas as combinações de orbitais atômicos vistos até o momento resultaram em um OM ligante de energia mais baixa e um OM antiligante de energia mais alta. Para obter um OM ligante com uma densidade eletrônica maior entre os núcleos, os sinais (simetria) dos lóbulos que interagem devem ser iguais. Para formação de um OMs antiligantes, os sinais dos lóbulos que interagem devem ser diferentes. Nas combinações mostradas na Figura 2.13, qualquer estabilização decorrente de uma interação entre lóbulos que possuem a mesma simetria é desestabilizada por um número igual de interações de simetria de sinais opostos. Ou seja, não há variação de energia global do sistema, e essa combinação é denominada não-ligante. Deve-se notar que em todas essas interações não-ligantes as simetrias dos dois orbitais atômicos são diferentes, isto é, a rotação em torno do eixo internuclear altera o sinal de apenas um deles.

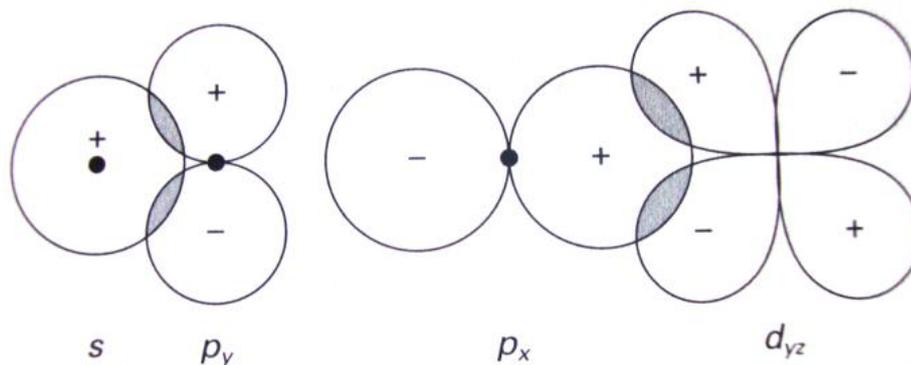


Figura 2.14 - Algumas combinações não-ligantes de orbitais atômicos [42].

### 2.2.3 Compostos de Coordenação

Pode-se definir um composto de coordenação ou complexo como sendo um composto formado por um átomo metálico (na quase totalidade dos casos, um metal de transição) envolvido por átomos, moléculas ou grupos de átomos, em número igual ou superior ao estado de oxidação mais alto do metal. Os compostos de coordenação mantêm sua identidade em solução. Destaca-se aqui um conceito importante: o **número de coordenação** - o número de ligantes que envolvem o átomo do metal.

A teoria da coordenação de Werner (1893) [46] foi a primeira tentativa de explicar a ligação existente nos complexos de coordenação. Ele concluiu que esses compostos apresentam dois tipos de valência.

No estudo de compostos de coordenação o momento magnético desempenha um papel importante na determinação da estrutura dos complexos e suas propriedades. Ele pode ser determinado experimentalmente através de variadas técnicas; mede-se a susceptibilidade magnética através de um dos vários métodos existentes e, assim, pode-se calcular o momento magnético. Essa medida fornece informações sobre o número de elétrons com spins desemparelhados presentes no complexo. Tendo essa informação, é possível inferir como os elétrons estão arranjados e quais são os orbitais ocupados. A magnetoquímica dos elementos de transição fornece subsídios

para se saber se os elétrons  $d$  estão ou não emparelhados. Essas medidas são de grande importância para se distinguir se um dado complexo octaédrico é de *spin alto* ou de *spin baixo*. Às vezes, é possível deduzir a estrutura do complexo apenas conhecendo-se seu momento magnético. Podemos encontrar, por exemplo, complexos que têm moléculas de água associadas à estrutura. Em muitos casos a água pode ou não estar coordenada ao metal. Se ambas as estruturas existirem elas podem ser deduzidas a partir de suas propriedades magnéticas. Os valores dos momentos dipolares também podem fornecer informações sobre a estrutura, mas somente no caso de complexos não-iônicos.

Os espectros eletrônicos (UV e visível) também fornecem informações valiosas sobre a energia dos orbitais e a estrutura do complexo. Por meio dessa técnica é possível distinguir complexos tetraédricos de octaédricos e verificar se há ou não uma distorção estrutural nos mesmos. Porém, o método mais poderoso é a técnica de difração de raios X. Essa técnica fornece informações precisas sobre a estrutura da molécula, ou seja, sobre o comprimento das ligações e os ângulos formados pelos átomos.

### Ligações em Complexos de Metais de Transição

Em complexos de metais de transição os orbitais  $d$  são utilizados para a formação das ligações, portanto, é importante estudar suas formas e suas orientações no espaço. Os metais de transição 3d, quando livres, possuem 5 diferentes orbitais degenerados em energia, apesar das diferentes formas e orientações destes orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_z^2$ , conforme representado na Figura 2.14. O mesmo ocorre com o oxigênio 2p, que, quando livre, possui 3 diferentes orbitais  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ , também degenerados em energia. Entretanto, se estes metais de transição, como o  $Mn^{3+}$  ( $3d^4$ ) e  $Mn^{4+}$  ( $3d^3$ ), estiverem no centro de um octaedro de oxigênio  $O^{2-}$  ( $2p^6$ ), como no caso das perovskitas, os orbitais  $d$  não mais serão degenerados, fato que pode ser compreendido com argumentos puramente geométricos.

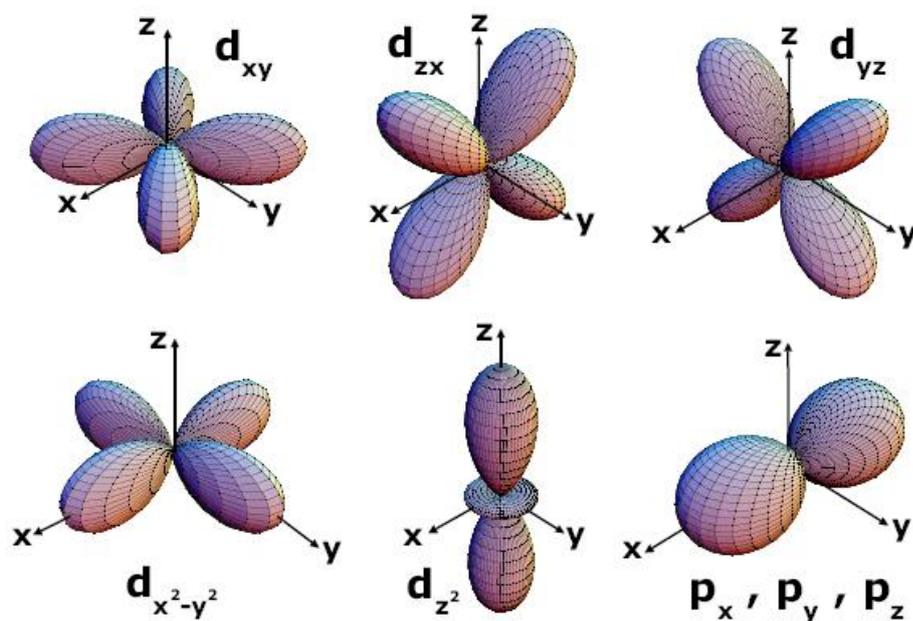


Figura 2.15 - Orbitais d dos metais de transição e p do oxigênio [34].

Considere um íon de manganês localizado na origem de um sistema de coordenadas e no centro do octaedro de oxigênio, que possui coordenadas  $(-x, x)$ ,  $(-y, y)$  e  $(-z, z)$ . Conforme pode ser observado na Figura 2.14, os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_z^2$  seguem ao longo dos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , contrariamente ao caso dos orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{zx}$  e  $d_{yz}$  que seguem ao longo dos planos  $xy$ ,  $zx$  e  $yz$ , respectivamente. Assim, devido à repulsão Coulombiana, os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_z^2$ , que apontam diretamente para os íons de oxigênio, são desfavoráveis energeticamente em comparação aos orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{zx}$  e  $d_{yz}$ , que seguem ao longo dos planos. A Figura 2.15 auxilia na visualização deste (des)favorecimento energético, apresentando a projeção dos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{xy}$  no plano  $xy$ , bem como os orbitais  $p$  dos íons de oxigênio. Assim, a presença de um octaedro de oxigênio levanta a degenerescência dos 5 orbitais  $d$ , o que resulta em dois subgrupos de orbitais novamente degenerados: um com energia  $2\Delta/5$  a menos que no caso do íon livre, contendo os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{zx}$  e  $d_{yz}$ ; e outro com energia  $3\Delta/5$  a mais que no caso do íon livre, contendo os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_z^2$ . Denomina-se desdobramento de campo cristalino esta diferença energética  $\Delta$  entre os subgrupos de orbitais. Os orbitais triplamente degenerados são conhecidos como  $t_{2g}$ , enquanto os orbitais duplamente degenerados são conhecidos como  $e_g$ .

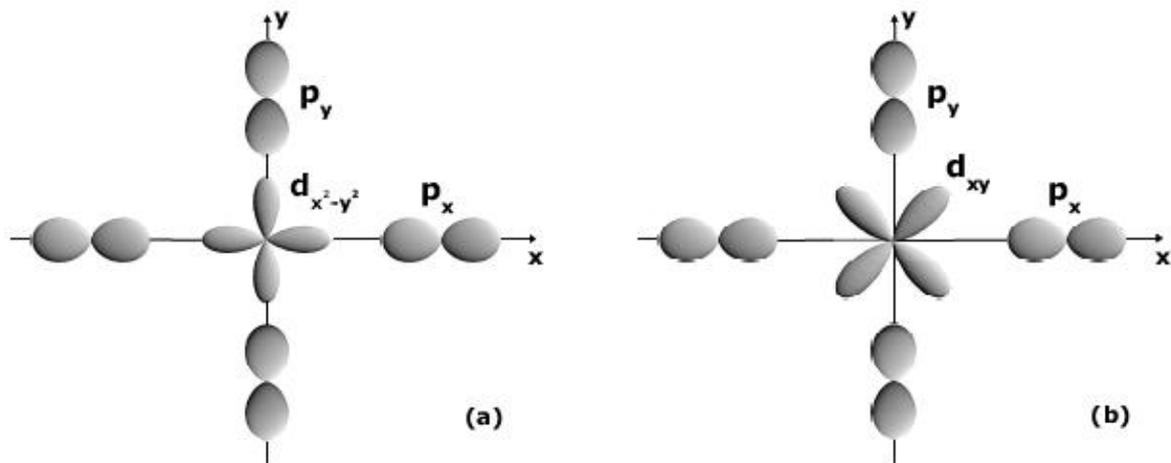


Figura 2.16 - Devido à repulsão Coulombiana, os orbitais que seguem ao longo dos eixos ( $d_{x^2-y^2}$  e  $d_z^2$ ), são desfavoráveis energeticamente em comparação com os orbitais que seguem ao longo dos planos ( $d_{xy}$ ,  $d_{zx}$  e  $d_{yz}$ ). Esta figura apresenta a projeção, no plano  $xy$ , dos orbitais (a)  $d_{x^2-y^2}$  e (b)  $d_{xy}$ , bem como os orbitais  $p$  dos íons de oxigênio [34].

No caso do  $Mn^{3+}$ , com quatro elétrons  $3d$ , os três primeiros elétrons se estabelecem paralelamente nos orbitais  $t_{2g}$ , de acordo com a regra de Hund, enquanto o quarto elétron deve escolher entre o alinhamento antiparalelo aos primeiros elétrons nos orbitais  $t_{2g}$ , ou a localização em um dos orbitais  $e_g$ , paralelamente aos primeiros spins. Nas manganitas, a energia  $\Delta$  do desdobramento de campo cristalino corresponde a  $\sim 1$  eV [47–49], menor que a energia correspondente ao alinhamento antiparalelo do quarto elétron em um dos orbitais  $t_{2g}$  ( $\sim 2$  eV [49–54]), levando este quarto elétron a se localizar em um dos orbitais  $e_g$ . Os elétrons  $t_{2g}$  possuem caráter localizado, com spin total  $S = 3/2$ , devido ao forte acoplamento Hund, enquanto o elétron  $e_g$  possui caráter itinerante, usando os orbitais  $p$  dos íons de oxigênio como ponte para o íon de manganês mais próximo. Por fim, pode-se observar na Figura 2.16 um resumo dos conceitos discutidos neste parágrafo. Maiores detalhes a respeito do desdobramento de campo cristalino podem ser encontrados nas referências [48, 55, 56].

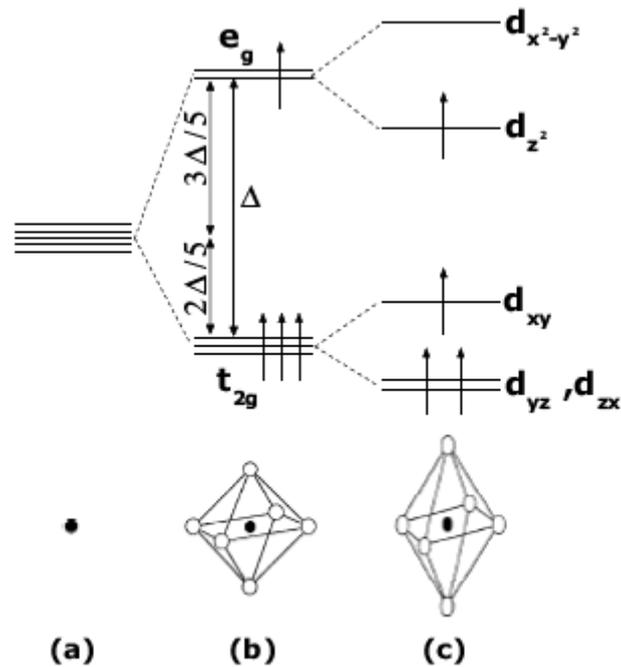


Figura 2.17 - Diagrama de energia dos orbitais d de um metal de transição (a) livre e circundado por um octaedro de oxigênio (b) perfeito e (c) com deformação Jahn-Teller [34].

### Efeito Jahn-Teller

A subseção anterior considerou o fato de que os íons de oxigênio estão fixos, formando um octaedro perfeito. Esta consideração remove a degenerescência dos orbitais d do íon de manganês livre, conduzindo, porém, a dois conjuntos de orbitais degenerados:  $e_g$  e  $t_{2g}$ . Entretanto, conforme discutido, os orbitais  $e_g$  sofrem uma forte penalização (aumento de energia) devido à vizinhança em forma de octaedro, de tal modo que os íons ligados procuram diminuir a energia total do sistema alterando suas posições iniciais e provocando distorções no octaedro  $MnO_6$ . Tal processo remove a degenerescência dos orbitais  $e_g$ , sendo conhecido como efeito Jahn-Teller [56], muito importante na física das manganitas. Considerando um octaedro  $MnO_6$ , existem 21 graus de liberdade para a distorção Jahn-Teller (7 íons  $\times$  3 graus de liberdade cada). Porém, devido a argumentos consistentes com base na teoria de grupos, somente dois tipos de distorção, em primeira aproximação, são capazes de remover a degenerescência dos orbitais  $e_g$ . Estas distorções estão esquematizadas na Figura 2.18 e são conhecidas na literatura como  $Q_2$  e  $Q_3$  [58].

Neste capítulo, os argumentos geométricos apresentados são suficientes para explicar o efeito Jahn-Teller e suas conseqüências; porém, cálculos detalhados a este respeito podem ser encontrados nas referências [49,58]. Assim, considere, por exemplo, a distorção Jahn-Teller do caso da Figura 2.17(b) e os orbitais degenerados  $e_g$ . No caso do orbital  $d_{z^2}$ , este, após a distorção mencionada, diminui sua energia em relação ao caso sem distorção, pois os íons de oxigênio se afastam dos lóbulos deste orbital, que seguem ao longo do eixo z. Por outro lado, o orbital  $d_{x^2-y^2}$ , que segue ao longo dos eixos x e y, após a mesma distorção (Figura 2.17(b)), aumenta sua energia em relação ao caso sem distorção, pois os íons de oxigênio se aproximam dos lóbulos deste orbital, aumentando a repulsão Coulombiana. A Figura 2.17(c) representa os níveis de energia dos orbitais d após a distorção acima mencionada.

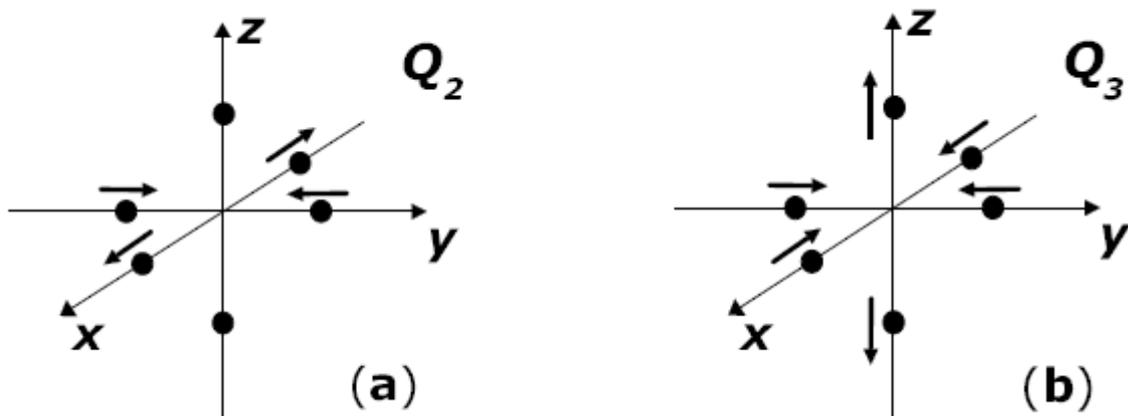


Figura 2.18 - Existem 21 graus de liberdade para as distorções Jahn-Teller do octaedro  $MnO_6$  (7 íons  $\times$  3 graus de liberdade cada), porém, somente duas deformações são capazes de remover a degenerescência dos orbitais  $e_g$ . Estes casos particulares são conhecidos na literatura como (a)  $Q_2$  e (b)  $Q_3$  [34].

Entretanto, as distorções Jahn-Teller podem se tornar mais complicadas quando o octaedro  $MnO_6$  encontra-se em um cristal, como na realidade ocorre. Isto porque caso um octaedro se alongue em uma determinada direção, os octaedros vizinhos serão comprimidos nesta mesma direção, e assim por diante. Refere-se a este

fenômeno como efeito Jahn-Teller cooperativo, que em nada altera os argumentos de remoção da degenerescência dos orbitais  $e_g$ .

Conforme mencionado, estas distorções implicam em severas conseqüências às propriedades magnéticas, elétricas e cristalográficas das manganitas. Por exemplo, certas deformações podem alterar o ângulo  $\theta$  da ligação Mn-O-Mn, diminuindo, conseqüentemente, a mobilidade eletrônica entre os íons de manganês. Em outras palavras, quando  $\theta \neq 180^\circ$ , os orbitais p dos íons de oxigênio não conseguem apontar simultaneamente para dois íons de manganês, dificultando a mobilidade eletrônica.

### **2.3 Propriedades Estruturais**

A estrutura cúbica do mineral perovskita  $\text{CaTiO}_3$  é comum a muitos óxidos de fórmula  $\text{ABO}_3$ , onde os cátions A e B diferem consideravelmente em tamanho [56]. Nas manganitas, o sítio A é ocupado por íons de terras raras,  $\text{Bi}^{3+}$ , íons bivalentes de metais alcalinos terrosos ou ainda  $\text{Pb}^{2+}$ , enquanto o sítio B é normalmente preenchido por íons de manganês. A Figura 2.19 ilustra a estrutura da perovskita ideal. Em torno de cada íon de manganês forma-se um octaedro de íons de oxigênio, aumentando a energia de coesão através de ligações covalentes Mn-O. Os átomos de oxigênio são compartilhados entre octaedros vizinhos, razão pela qual deformações ou rotações desta subestrutura não ocorrem de forma isolada.

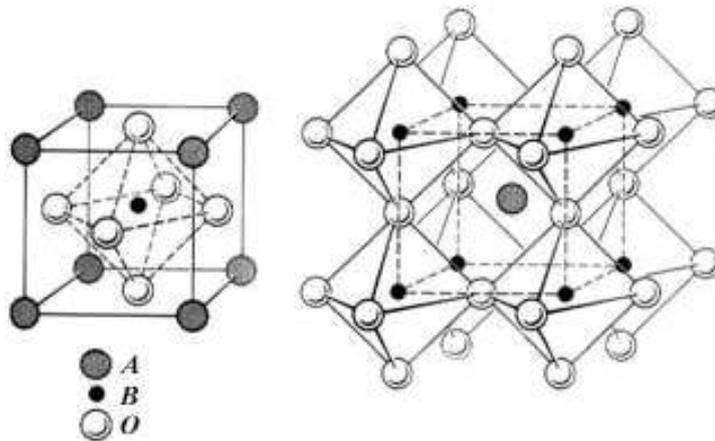


Figura 2.19 - Estrutura cristalina da perovskita cúbica ideal [59].

A estabilidade das estruturas tipo perovskita  $ABX_3$  é primeiramente derivada da energia eletrostática (Madelung) atingida se os cátions ocupam as posições de octaedros unidos pelos vértices; assim o primeiro pré-requisito para uma perovskita  $ABX_3$  estável é a existência de blocos estruturais estáveis em sítios octaedrais [60]. Isto, por sua vez, requer que o cátion  $B$  tenha uma preferência pela coordenação octaédrica e que se tenha uma carga efetiva sobre este cátion. Como qualquer ânion  $A$  deve ocupar o relativamente grande interstício aniônico criado pelos octaedros de vértices compartilhados, um segundo pré-requisito é que o cátion  $A$  tenha o tamanho adequado. Quando este é grande demais, o comprimento da ligação  $B - X$  não pode ser otimizado e um empilhamento hexagonal com octaedros de faces compartilhadas aparece como arranjo competitivo. Quando o cátion  $A$  é muito pequeno, as ligações  $A - X$  estabilizam em estruturas com coordenação aniônica menor ao redor do cátion  $A$ . Ainda que se tenha um grande número de perovskitas simples,  $ABX_3$ , o número de compostos é multiplicado quando um ou mais dos íons originais são substituídos por outros íons. Na maioria dos casos esta substituição acontece nos sítios dos cátions e gera um grupo numeroso de compostos conhecidos como perovskitas duplas ordenadas,  $A_2BB'X_6$ ; onde  $A$  é ocupado por um íon alcalino-terroso ou terra-rara e os sítios  $B$  são ocupados alternadamente por íons de algum metal de transição.

As perovskitas duplas ordenadas ( $A_2BB'O_6$ ) apresentam-se como uma estrutura modificada da perovskita ( $ABO_3$ , pertencente ao grupo espacial  $Pm3m$ , nº 221), onde octaedros de  $BO_6$  e  $B'O_6$  formam um arranjo alternado dentro de duas redes

cúbicas de face centrada (*cfc*) que se sobrepõem (Figura 2.19 a seguir). Os sítios *A* (amarelo) são ocupados por metais alcalinos ou terras raras enquanto os sítios *B* correspondem a metais de transição (octaedros azuis e violetas, alternadamente, compartilhados e cercados por íons de oxigênio em vermelho). Os octaedros têm seus eixos orientados ao longo das arestas da célula e estão unidos pelos vértices, formando um arranjo tridimensional; esse arranjo contém espaços que são ocupados pelos átomos *A*. Este cátion ocupa a posição do corpo centrado e é cercado por 12 átomos de oxigênio (ânion); cada átomo *B* (*B'*) está no centro de seis átomos de oxigênio situados nos vértices de um octaedro regular e, por fim, cada oxigênio é coordenado por um cátion *B*, um *B'* e quatro cátions *A*.

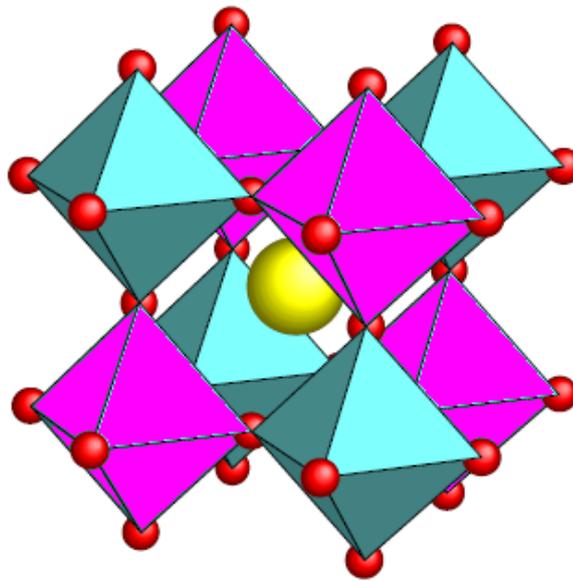


Figura 2.20 - Estrutura cristalina da dupla perovskita mostrando os octaedros compartilhados [60].

Para uma estrutura ideal de uma dupla perovskita assume-se uma simetria cúbica, exatamente análoga ao caso da perovskita simples. Portanto, para a maioria dos casos (Ex.  $\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$ ) a estrutura pode ser descrita como sendo cúbica e pertencente ao grupo espacial  $Fm3m$ . No entanto, esta estrutura apresenta em geral distorções (*tiltings*) em função da temperatura ou do raio iônico do átomo que ocupa o sítio *A*. Este efeito de desajuste entre os cátions *A* e *B* – *B'* induz rotações nos octaedros de modo a encontrar a estrutura energeticamente mais estável. A estrutura oriunda deste ajuste é descrita como pseudocúbica, uma vez que a

simetria cúbica  $Fm\bar{3}m$  perde algumas de suas operações ( $C_4$  em torno do eixo  $a$  e  $\sigma_h$  com respeito ao plano  $001$ ). Com a distorção da estrutura, as operações de simetria restantes conduzem a uma indicação do grupo espacial  $I4/m$  (tetragonal). Como mostra a Figura 2.21[20], quando a distorção tetragonal entra em cena, uma nova célula unitária pode ser encontrada. A célula unitária verdadeira é menor que a célula pseudocúbica, tendo os eixos  $a$  e  $b$  ao longo dos vetores da rede pseudocúbica  $[110]$  e  $[\bar{1}10]$ . Incrementando mais ainda as distorções, a estrutura obtida perde mais operações de simetria, indicando-se a simetria monoclinica  $P21/n$  como mais adequada para descrevê-la.

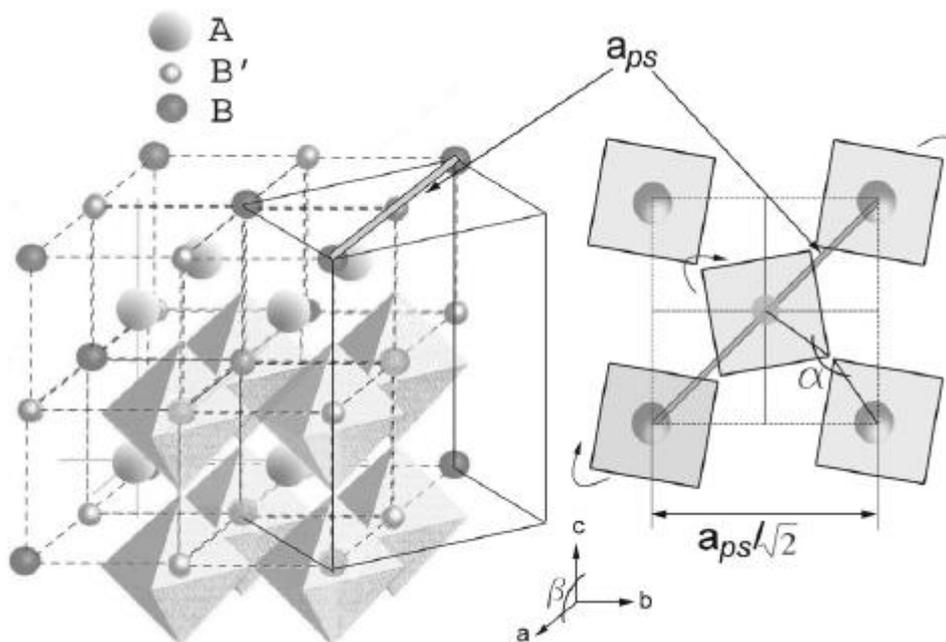


Figura 2.21 - Esquerda: estrutura de uma dupla perovskita cúbica ideal. As linhas sólidas representam a célula unitária tetragonal. Direita: visão superior da célula unitária tetragonal mostrando as distorções. A linha fina é o parâmetro de rede da célula cúbica (esquerda) e pseudocúbica (direita) [61].

Como explicado na Figura 2.21, os parâmetros de rede das células tetragonal (*tetra*) e pseudocúbica (*ps*) estão relacionados como segue:

$$C = C_{\text{tetra}} = C_{\text{ps}}$$

$$a = b = a_{tetra} = \frac{a_{ps}}{\sqrt{2}}$$

Portanto, o parâmetro de rede da célula pseudocúbica,  $a_{ps}$ , que é igual a  $c$  antes da distorção, pode ser usado para quantificar a *distorção tetragonal* ( $t$ ) como descrito a seguir:

$$t \equiv 1 - \frac{a_{ps}}{c} = 1 - \frac{a\sqrt{2}}{c}$$

A “perfeição” (incremento da simetria) estrutural de uma perovskita simples, isto é, o quanto ela se aproxima de uma estrutura cúbica ideal, pode ser avaliada pelo que se convencionou chamar de fator de tolerância  $f$ ; inicialmente proposto por Goldshmidt para testar os limites toleráveis no tamanho do cátion  $A$  [62,63].

$$f = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

onde  $r_A$ ,  $r_B$  e  $r_O$  são os raios iônicos dos elementos  $A$ ,  $B$  e do oxigênio, respectivamente. Devido a sua alta simetria (sua geometria), a estrutura cúbica ideal tem  $f = 1$ ; assim, o fator de tolerância mede o quanto a estrutura se desvia da estrutura cúbica ideal.

O conceito do fator de tolerância também pode ser adaptado para uma dupla perovskita. Em geral, para uma dupla perovskita que tem mistura no sítio  $A$ , assumindo a forma  $A'_{2-x}A''_xB''O_6$ , o fator de tolerância pode ser escrito como

$$f \equiv \frac{\left(1 - \frac{x}{2}\right)r_{A'} + \frac{x}{2}r_{A''} + r_O}{\sqrt{2}\left(\frac{r_{B'}}{2} + \frac{r_{B''}}{2} + r_O\right)}$$

onde  $r_{A'}$ ,  $r_{A''}$ ,  $r_{B'}$  e  $r_{B''}$  são os raios iônicos dos respectivos íons envolvidos na estrutura. Uma forma mais conveniente de escrever essa equação (principalmente quando temos apenas um tipo de átomo no sítio  $A$ ) é:

$$f = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + r_O)} \Rightarrow f_{obs} = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} \langle d_{B-O} \rangle}$$

nessa equação,  $d_{j-O}$  são as distâncias atômicas médias entre o átomo  $j$  ( $j = A, B, B'$ ) e o átomo de oxigênio vizinho que pertence ao poliedro  $AO_{12}$ ,  $BO_6$  ou  $B'O_6$ . A definição de  $f_{obs}$  é a aproximação experimental mais perto da definição. O cálculo de  $d_{A-O}$  no caso de estruturas diferentes da cúbica dá uma forma explícita bastante complicada, e o uso de programas de refinamento de estrutura cristalográfica é necessário.

A medida do fator de tolerância exige uma grande precisão na determinação das posições dos oxigênios. O grau de dificuldade aumenta devido ao fato de que os raios X são fracamente espalhados por átomos de número atômico  $Z$  reduzido, como é o caso do oxigênio. Desse modo, a técnica de difração de nêutrons seria mais indicada. No entanto, mesmo utilizando a difração de nêutrons, pode haver alguma discrepância entre a definição do fator de tolerância e o valor experimental, pois a definição se baseia em comprimentos de ligações químicas calculadas de átomos em diferentes compostos e o valor experimental se baseia nas distâncias entre os núcleos. De fato, observa-se essa diferença entre as duplas perovskitas mais representativas encontradas na literatura (Tabela 2.2).

Exceto em alguns casos, que podem ser atribuídos à incerteza no cálculo da valência, pode-se observar que a seguinte receita se torna verdadeira para toda família de  $A_2BB'O_6$ : Para  $f > 1,05$  uma estrutura hexagonal é adotada, para  $1,05 > f > 1,00$  o composto se torna cúbico dentro do grupo espacial  $Fm3m$ , para  $1,00 > f > 0,97$  a estrutura mais provável corresponde ao grupo espacial tetraédrico  $I4/m$ , e finalmente, se  $0,97 > f$  o composto se torna ou monoclinico ( $P2_1/n$ ) ou ortorrômbico.

Tabela 2.2 - Principais propriedades cristalográficas e físicas das duplas perovskitas ordenadas  $A_2BB'O_6$ : o fator de tolerância teórico ( $f$ ) obtido da definição dada na equação e da tabela de Shannon [64]; o fator de tolerância observado ( $f_{obs}$ ) calculado das estruturas cristalográficas relatadas nas referências indicadas (ver referência 20); grupo espacial cristalográfico relatado ( $H$  = hexagonal, e  $O$  = ortorrômbico para os casos onde se desconhece o grupo espacial); parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ); distorção tetragonal ( $t$ ) como definido na equação; estados de valência representativos dos átomos  $B$  e  $B'$  determinados de acordo com cada referência citada (ver referência **Erro! Indicador não definido.**); temperatura de ordenamento magnético (PM = paramagnético para todo intervalo de temperatura, AFM = antiferromagnético, C = *canted* ferromagnetismo).

A <sub>2</sub>	B	Cr			Mn			Fe			Co
	B'	Mo	Re	W	Mo	Re	W	Mo	Re	W	Re
<b>Ba<sub>2</sub></b>											
$f/f_{obs}$	1.0576/—	1.0655/—	1.0549/—	1.0497/—	1.018/1.000	1.006/1.001	1.026/1.000	1.044/1.000	1.018/1.006	1.0395/—	
Space group	$P6\bar{3}/mmc$	$H$	$P\bar{6}2c$	—	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$I4/m$	$Fm\bar{3}m$	
Lattice (Å)											
$a$	5.694	4.94	5.70	—	8.1865	8.1844	8.0121	8.0518	5.7446	8.078	
$b/t$ ( $\times 10^3$ )	—/—	—/—	—/—	—	—/0	—/0	—/0	—/0	—/1.7	—/0	
$c$	13.985	13.8	13.99	—	—	—	—	—	8.1099	—	
Valence B, B'	—	—	—	—	2+/6+	2+/6+	2.5+/5.5+	2.5+/5.5+	2+/6+	2+/6+	
$T_C/T_N$ (K)	PM	PM	145-PM <sup>a</sup>	—	110	45-AFM <sup>a</sup>	308	303	40-AFM	40-AFM	
<b>Sr<sub>2</sub></b>											
$f/f_{obs}$	0.9978/0.9996	0.9947/0.9996	0.9838/—	0.9905/1.0000	0.9608/0.9337	0.9495/0.9927	0.9766/0.9984	0.9850/0.9984	0.9608/0.9927	0.9808/0.9968	
Space group	$I4/m$	$I4/m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$P2_1/n$	$P4_2/n$	$I4/m$	$I4/m$	$P2_1/n$	$I4/m$	
Lattice (Å)											
$a$	5.5335	5.5206	7.832	8.0056	5.651	7.9992	5.5705	5.561	5.643	5.5659	
$b/t$ ( $\times 10^3$ )	—/0.05	—/0.6	—/0	—/0	5.6378/2.4	—/0.8	—/5.9	—/4.6	5.5856/8.6	—/7.1	
$c$	7.8251	7.8023	—	—	7.9731	8.0058	7.9253	7.9008	7.9128	7.9508	
Valence B/B'	3+/5+	2.5+/5.5+	2.5+/5.5+	3+/5+	2+/6+	2+/6+	2.5+/5.5+	2.5+/5.5+	2+/6+	2+/6+	
$T_C/T_N$ (K)	420	620	458	12-AFM	120-C	13-AFM <sup>a</sup>	420	400	40-AFM	65-AFM	
<b>Ca<sub>2</sub></b>											
$f/f_{obs}$	0.9627/—	0.9699/0.9837	0.9382/—	0.9556/—	0.9270/—	0.9161/0.9774	0.9422/0.9531	0.9627/0.9522	0.9533/0.9979	0.9463/0.9743	
Space group	$O$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	—	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$Pmm2$ (O)	$P2_1/n$	
Lattice (Å)											
$a$	5.49	5.3886	5.39	—	5.44651	5.4457	5.3875	5.390/7.623	5.4242	5.40266	
$b/t$ ( $\times 10^3$ )	7.70/8.3	5.4604/5.1	5.45/4.9	—	5.63997/9.5	5.6529/10.4	5.5027/7.5	5.5165/6.4	5.5108/4.4	5.57347/5.9	
$c$	5.36	7.6598	7.66	—	7.77657	7.7828	7.6767	7.6719	7.7051	7.68607	
Valence B, B'	—	3+/5+	2+/6+	—	2+/6+	2+/6+	2.5+/5.5+	2.5+/5.5+	—	2+/6+	
$T_C/T_N$ (K)	148	360	160	—	110	16-AFM	365	522	—	130-AFM <sup>a</sup>	

# Capítulo 3

---

## 3. Materiais e Métodos

Nesse capítulo descreveremos os métodos que foram empregados em nosso estudo das perovskitas duplas ordenadas de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ .

Um procedimento cuidadoso e sistemático para a preparação da amostra é sempre desejável, sendo um requerimento essencial em muitas das aplicações da difratometria de pó. Erros na observação dos critérios básicos para a preparação das amostras podem influenciar a posição, intensidade e forma das reflexões, levando a dificuldades na etapa analítica e a probabilidade de erros significativos nos resultados.

As condições experimentais devem ser otimizadas para obter a melhor qualidade nos dados no tempo disponível para uma tarefa particular, mas há invariavelmente um compromisso entre resolução e intensidade; por exemplo, o uso de fendas largas incrementa a intensidade, mas degrada a resolução (no caso da difração de raios X de pó).

### 3.1. Síntese das Amostras

Amostras de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  foram preparadas por reação de estado sólido, ou seja, quantidades estequiométricas de  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{ReO}_2$  e  $\text{ReO}_3$  em forma de pó foram misturadas e a reação foi feita em um forno de altas temperaturas. O óxido de cálcio  $\text{CaO}$  foi obtido através da decomposição do  $\text{CaCO}_3$  (*reagente Alfa Aesa*, 99,9965%) em um sistema de vácuo dinâmico, primeiro a uma temperatura de 950 °C por 24 h e, então, a uma temperatura de 1100 °C por um período de 3 h sob fluxo de

oxigênio. O CaO removido do forno foi imediatamente guardado em um recipiente com baixo teor de umidade contendo sílica em gel.

O  $\text{MnO}_2$  foi utilizado da maneira como foi adquirido (*Alfa Aesar, puratronic, 99,999%*). O mesmo aconteceu para os demais dois reagentes:  $\text{ReO}_2$  (*Aldrich, 99,9%*) e  $\text{ReO}_3$  (*Aldrich, 99,9%*). A mistura de CaO,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{ReO}_2$  e  $\text{ReO}_3$  na razão estequiométrica 2:1:0,9:0,1 foi feita em pilão de ágata e o pó resultante foi prensado em forma de pastilhas de 10 mm de diâmetro (Figura 3.1) sob uma força de aproximadamente duas toneladas e colocadas dentro de um recipiente com baixo teor de umidade, preenchido com gás argônio. As pastilhas foram embrulhadas com folha de ouro, para evitar reações entre a amostra e o tubo de quartzo, que contém alto teor de oxigênio como componente podendo, portanto, gerar um desbalanceamento na reação desejada de síntese. Em seguida, as pastilhas foram pesadas em balança de precisão e seladas sob vácuo ( $10^{-2}$  torr) em um tubo de quartzo (Figura 3.2). Foi tomado cuidado para não superaquecer as amostras ao selar esse tubo, devido à alta pressão de vapor do  $\text{ReO}_3$  em temperaturas relativamente baixas.

Foi usada a razão 0,9:0,1 entre o  $\text{ReO}_2$  e o  $\text{ReO}_3$  para evitar uma supersaturação de gás oxigênio na atmosfera do tubo de quartzo e, assim, uma alta pressão de oxigênio o que poderia ocasionar danos à esse instrumento (o tubo). A relação entre a massa da amostra e o volume interno do tubo de quartzo foi definido como sendo o fator de preenchimento *ff* (do inglês *filling factor*). O fator de preenchimento necessário foi estimado em  $ff \approx 0,12\text{g/cm}^3$  para a obtenção de 3 bar de pressão parcial de oxigênio durante o primeiro tratamento térmico em alta temperatura. Esta pressão parcial de oxigênio dentro do tubo de quartzo revelou ser um parâmetro essencial para a produção de uma amostra monofásica.



Figura 3.1.1 - Aspecto das pastilhas.

A estequiometria do oxigênio da amostra foi avaliada considerando a variação da massa da mistura dos óxidos antes e após o tratamento térmico através de uma balança analítica. O tubo de quartzo foi colocado dentro de um forno de pressão preenchido com gás argônio.



Figura 3.1.2 - Pastilhas no tubo de quartzo após tratamento térmico.

As amostras foram sinterizadas por um tempo total de 154 h em uma temperatura média de 985°C com duas moagens intermediárias e, finalmente, resfriadas vagarosamente no próprio forno.

## **3.2. Caracterização Estrutural das Amostras**

### **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A principal função de qualquer microscópio é tornar visível ao olho humano o que for muito pequeno para tal. A forma mais antiga e usual é a lupa seguida do microscópio óptico (Figura 3.3), que ilumina o objeto com luz visível ou luz ultravioleta. O limite máximo de resolução dos microscópios ópticos é estabelecido pelos efeitos de difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente. Os microscópios ópticos convencionais ficam, então, limitados a um aumento máximo de 2000 vezes, porque acima deste valor, detalhes menores são imperceptíveis. Para aumentar a resolução pode-se utilizar uma radiação com comprimento de onda menor que a luz visível como fonte de iluminação do objeto. Além disso, a profundidade de campo é inversamente proporcional aos aumentos, sendo necessário, então, um polimento perfeito da superfície a ser observada, o que às vezes é incompatível com a observação desejada [65].

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca.

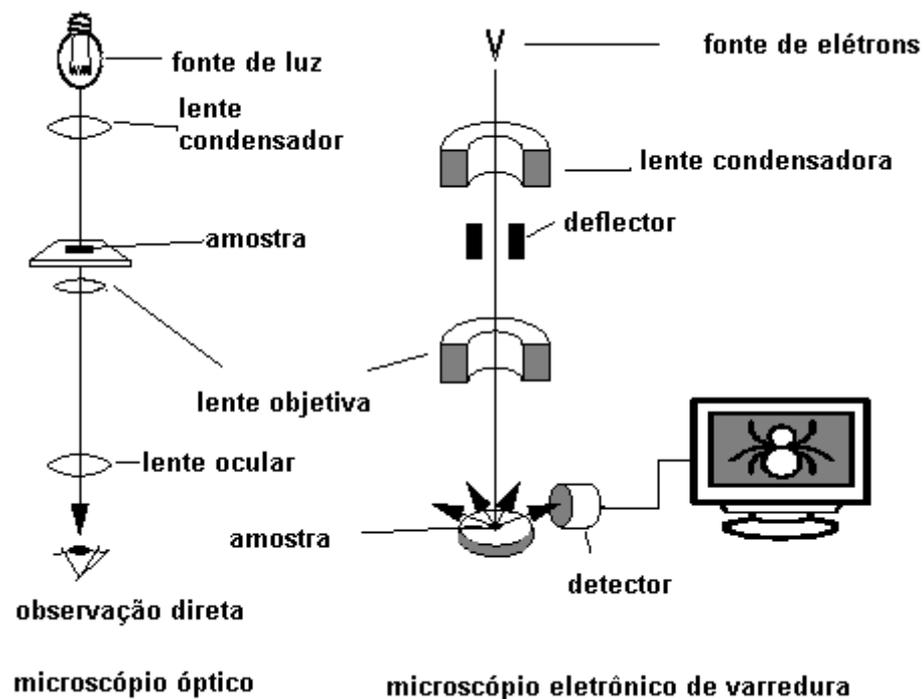


Figura 3.1.3 - Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura [66].

O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia.

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm [67].

Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica.

## Princípio de Funcionamento

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo. Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra, conforme figura 1.2. Neste volume, os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidos são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas.

Para serem detectadas, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o detector. A profundidade máxima de detecção, portanto, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo. Por exemplo: elétrons retroespalhados possuem maior energia do que os elétrons secundários, assim, o detector de elétrons retroespalhados irá operar na faixa de energia maior e o de elétrons secundários na faixa menor.

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o

material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

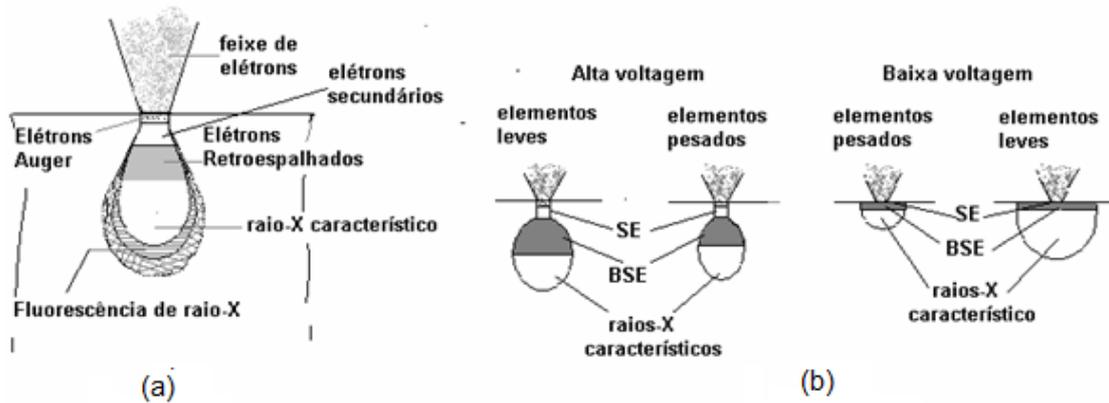


Figura 3.1.4 - Volume de interação: a) localização dos sinais emitidos pela amostra; b) relação da voltagem para elementos leves e pesados [65].

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

### Elétrons Secundários (“secondary electron” – SE)

Os elétrons secundários no MEV resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia (<50eV), e formarão imagens com alta resolução (3-5 nm). Na configuração física dos MEV comerciais, somente os elétrons secundários produzidos próximos à superfície podem ser detectados. O contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra, que é o principal modo de formação de imagem no MEV. Os elétrons secundários, elétrons de baixa energia, gerados pelas interações elétron-átomo da amostra têm um livre caminho médio de 2 a 20 nm, por isso, somente aqueles

gerados junto à superfície podem ser reemitidos e, mesmo estes, são muito vulneráveis à absorção pela topografia da superfície.

### **Elétrons Retroespalhados (“backscattering electron”- BSE)**

Os elétrons retroespalhados, por definição, possuem energia que varia entre 50eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados, com energia próxima à dos elétrons primários, são aqueles que sofreram espalhamento elástico, e são estes que formam a maior parte do sinal de ERE. Os elétrons retroespalhados de alta energia, por serem resultantes de uma simples colisão elástica, provêm de camadas mais superficiais da amostra. Logo, se somente este tipo de elétrons forem captados, as informações de profundidade contidas na imagem serão poucas se comparadas com a profundidade de penetração do feixe. O sinal de BSE é resultante das interações ocorridas mais para o interior da amostra e proveniente de uma região do volume de interação abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) também se obtém uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra).

Outros tipos de interações podem ser obtidos pela incidência do feixe primário na amostra, como segue:

- Elétrons transmitidos: sofrem espalhamento elástico (espalhamento de Rutherford) sendo, então, os responsáveis pela formação da imagem dos MET (microscópios eletrônicos de Transmissão).
- Elétrons absorvidos: perdem toda sua energia na amostra, e, portanto, geram uma corrente elétrica entre a amostra e o porta- amostra, que deverá ser aterrado para descarregá-la e garantir a integridade da mesma.
- Elétrons Auger: estes são os elétrons cuja energia (em torno de 1500eV) é característica do elemento que a emite e do tipo de ligação química. Estes

elétrons possuem energia máxima de cerca de 2 keV, por isso, pode ser utilizada para análise elementar (principalmente óxidos e filmes muito finos). A profundidade de escape da interação é de aproximadamente 0,2 a 2,0 nm, a análise correspondente a este tipo de sinal é chamada espectroscopia Auger (AS).

## Microanálise de Raios X

A microanálise eletrônica consiste na medida de raios X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios X característicos são específicas do número atômico da amostra e, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação.

Espectros de raios X podem ser obtidos para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio. Entretanto, a emissão dos primeiros dez elementos de baixo número atômico consiste de bandas na região de baixa energia onde as perdas por absorção na amostra são grandes. Assim, elementos como carbono, oxigênio e nitrogênio são freqüentemente determinados por estequiometria.

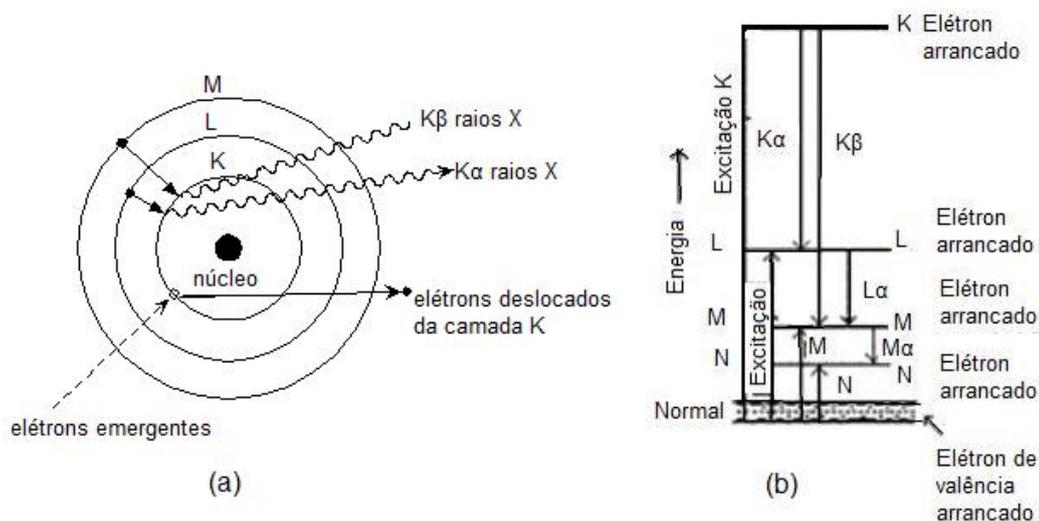


Figura 3.1.5 - Esquema ilustrativo da emissão de raios X [65].

Os raios X emitidos da amostra devido ao bombardeio de elétrons do feixe podem ser detectados pelo espectrômetro convencional de cristais ou pelos dispositivos de estado sólido, Silício dopado com Lítio. O detector de raios X e o MEV são concepções alternativas de projeto do mesmo instrumento básico, isto é, partem do mesmo princípio físico para resultados diferenciados. O feixe de elétrons é suficientemente energético para ionizar camadas profundas dos átomos e produzir também a emissão de raios X, além da emissão de outras partículas como os elétrons retroespalhados utilizados na formação da imagem. A resolução espacial da análise depende da energia dos raios X detectados e da natureza do material. A figura 3.5 mostra, de forma esquematizada, o processo de excitação de elétrons para produção de raios X.

Através da análise dos picos obtidos no espectro pode-se determinar os elementos presentes na amostra, porém, tendo o cuidado de observar se há o aparecimento do pico de ionização do Silício (quando se utiliza o detector de estado sólido). Dois tipos de detectores que captam raios X característicos podem ser utilizados: por dispersão de energia (*EDS – energy dispersive spectrometry*) ou por dispersão em comprimento de onda (*WDS – Wavelength Dispersive Spectrometry*).

A técnica de EDS considera o princípio de que a energia de um fóton ( $E$ ) está relacionada com a frequência eletromagnética ( $\rho$ ) pela relação  $E = h\rho$ , onde “ $h$ ” é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios X atingem o detector de raios X quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo.

A zona analisada será, portanto, aquela que é percorrida pelo feixe. Se estivermos trabalhando no modo de varredura (formação de uma imagem), então a análise será de toda a superfície da imagem. É possível, também, parar a varredura e analisar em um ponto (spot), área ou linha selecionada na imagem.

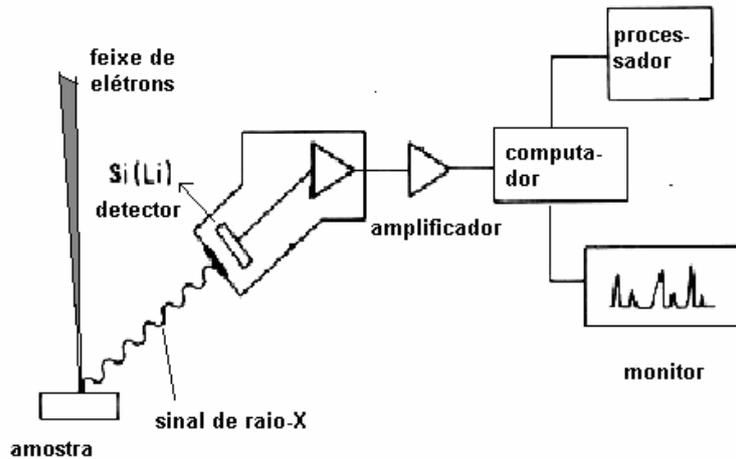


Figura 3.1.6 - Detector de raios X usado para espectroscopia por dispersão de energia (EDS) [65].

O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe. Fica possível, portanto, traçar um histograma com a abscissa sendo a energia dos fótons (keV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens). O tempo necessário para adquirir o espectro (Figura 3.6) de boa qualidade fica em torno de 2 minutos.

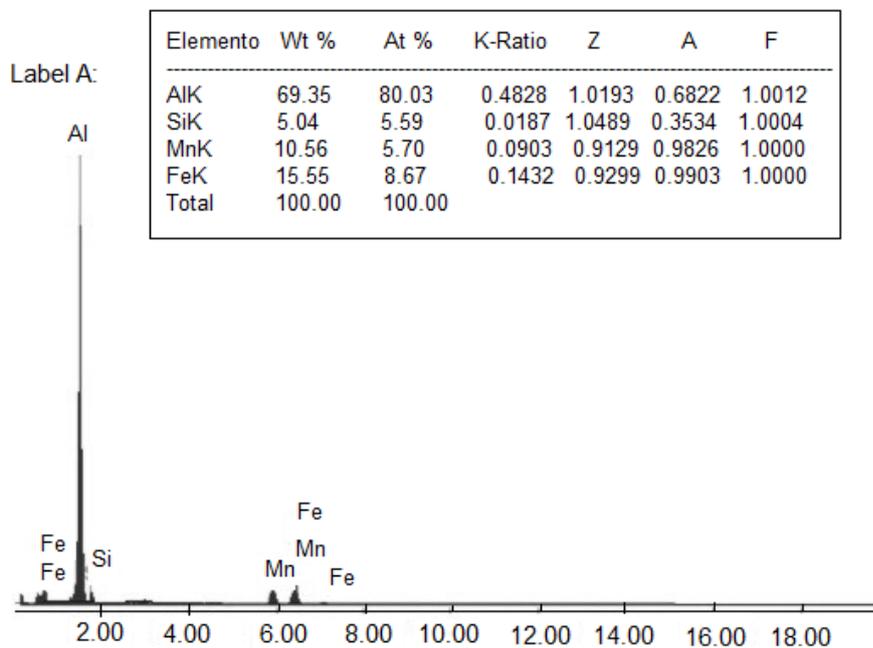


Figura 3.1.7 - Espectro obtido por microanálise de raios X característicos por EDS com tabela de discriminação dos elementos analisados [66].

A interpretação dos espectros é facilitada por uma base de dados que contém, para cada elemento, as energias e a intensidade das raias que as produziu. É possível localizar, para cada energia do espectro, a lista dos elementos que possuem uma raia neste domínio energético. E, também para cada elemento, fazer aparecer sobre o espectro um diagrama em barras representando a posição e as energias das raias deste elemento. Cabe salientar que os elementos em quantidade inferior a 0,2% em massa não poderão ser detectados. Os elementos hidrogênio (H), lítio (Li), berílio (Be) não poderão ser detectados pelas técnicas citadas; de fato, o resultado deste tipo de análise é confiável para raios X emitidos por elementos com número atômico  $Z \geq 10$ . É importante escolher uma tensão de aceleração compatível com os elementos que se quer analisar. É possível conhecer, por meio de cálculos complexos, as quantidades respectivas dos diferentes elementos analisados.

A determinação das porcentagens dos elementos por microanálise de raios X é uma operação possível no microscópio eletrônico. Existem vários métodos para quantificação dos elementos químicos presentes na amostra, sendo o mais simples o método sem padrões. Neste caso, a análise é denominada semi-quantitativa. O princípio consiste em avaliar a área da superfície dos picos que é proporcional à quantidade de átomos que produziu a raia. A quantificação consiste, portanto, em medir a área da superfície dos picos que se tem previamente identificada a ser atribuído um coeficiente e então calcular as porcentagens.

Devido à necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra, alguns elétrons são absorvidos pela amostra que deve conduzi-los para o fio terra, por isso, é preciso que as amostras sejam condutoras. Caso isto não ocorra, é possível torná-la condutora através de vários processos físicos como evaporação ou a deposição metálica. Outro motivo para o recobrimento das amostras, é que as camadas depositadas podem melhorar o nível de emissão de elétrons, pois emitem mais elétrons que o material da amostra, facilitando a construção da imagem [68].

Geralmente o método mais utilizado é o recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro (Au), liga de ouro-paládio (Au-Pd) ou platina (Pt), entre outros. Neste processo, as amostras são colocadas em uma câmara com pressão em torno de 0,1 mbar a 0,05 mbar e o alvo metálico é bombardeado com íons de gás inerte como, por exemplo, argônio. Os átomos do alvo são depositados sobre a amostra.

As máquinas utilizadas para esta finalidade são denominadas "metalizadoras" e oferecem como parâmetros de ajuste: corrente aplicada (em mA), tempo de deposição e altura da amostra em relação ao alvo, a fim de que seja calculada a espessura do metal depositado. No recobrimento a partir da evaporação, normalmente é utilizado o carbono. O revestimento com carbono é usado para recobrir regiões da superfície em que os átomos de ouro não têm cobertura efetiva, uma vez que são átomos maiores; ou ainda, quando não é desejada a incorporação de átomos na superfície como, por exemplo, para análise por raios X para determinação de ouro ou elemento próximo a ele na tabela periódica. O carbono também é recomendado para superfícies com diferenças de altura, pois, pelo método da evaporação, os átomos espalham-se de forma mais uniforme. Fibras de carbono são aquecidas em torno de 2000°C em vácuo e evaporadas sobre a amostra. Para este procedimento utiliza-se a câmara de uma metalizadora a qual é acoplado um sistema para aquecimento das fibras de carbono. Apesar do carbono não ser um bom emissor de elétrons, este elemento pode fornecer um caminho condutor sobre as amostras mesmo em camadas muito finas. O método de impregnação metálica com OsO<sub>4</sub> é também utilizado para evitar estes efeitos. Os recobrimentos metálicos utilizados por estes procedimentos visam apenas tornar as amostras condutoras de modo a gerar imagens com boa resolução no MEV, portanto, é preciso um controle da espessura depositada a fim de evitar artefatos na imagem que podem mascarar a superfície real da amostra. Amostras metálicas podem ser observadas sem recobrimento, desde que a faixa de tensão usada no microscópio seja apropriada para o material em estudo [66].

A morfologia das partículas e a sua composição química foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e analisadas por um microscópio ZEISS EVO 40 com uma magnificação de até 8.000x; com feixe eletrônico de energia de 20 keV e sonda com uma corrente da ordem de 25 µA. As imagens de MEV foram observadas a partir da superfície dos fragmentos das pastilhas de Ca<sub>2</sub>MnReO<sub>6</sub>. O equipamento (Figura 3.8) está vinculado ao Laboratório de Análise de Superfície de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica, no Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo.



Figura 3.1.8 - Microscópio eletrônico de varredura.

### **Análise Cristalográfica**

A difração de alta resolução foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, num comprimento de onda  $\lambda = 1,504404 \text{ \AA}$ , usando um cristal analisador de Ge (111), sob temperatura e pressão ambiente. A varredura do ângulo  $2\theta$  foi feita tomando um passo para esse ângulo de  $0,007^\circ$ .

O procedimento adotado normalmente para avaliar a(s) fase(s) de uma amostra pelo seu padrão de raios X (seu difratograma) é consultar uma base de dados de padrões cristalográficos e comparar o perfil da amostra com os padrões que se suspeita existirem na amostra. O PDF (*Powder Diffraction Files*) é um exemplo de uma dessas bases de dados. Geralmente, organizações científicas se dedicam a coletar, editar, publicar e distribuir dados de difração para identificação de materiais cristalinos, além, é claro, da própria confecção dos padrões utilizados, formando assim os bancos de dados.

A identificação das fases do difratograma da amostra não foi possível de ser feita por comparação de fichas PDF, já que não existe um padrão de difração feito para esse composto ( $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ ) em nenhum banco de dados nem na literatura. Dessa maneira, uma simulação do provável padrão de difração da estrutura da perovskita  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  foi desenvolvido através do programa SPuDS [21]. A idéia básica desse programa é o uso específico do conhecimento cristalográfico para gerar de modo intuitivo um modelo de estrutura cristalina. Ao usuário é permitido criar e manipular a estrutura do cristal de um modo simples, através do conhecimento mínimo de alguns parâmetros cristalográficos e químicos. Então, o programa determina uma estrutura e gera (calcula) um padrão de difração a partir dos dados inseridos. Padrão esse que é utilizado como critério para a qualidade do modelo proposto (ou modificado). Muito freqüentemente, um refinamento cristalográfico preciso através do método de Rietveld requer um modelo de estrutura inicial.

Para gerar um padrão teórico de raios X *a priori* para a dupla perovskita  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  que serviria como entrada para a análise de Rietveld, a estrutura reportada por Kato et al. [17] foi usada como modelo inicial para o refinamento.

Utilizamos como parâmetros no programa SPuDS as posições atômicas do composto  $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$  obtidas a partir da ficha ICCD #55011. Modificações nos parâmetros de rede, distâncias e ângulos das ligações foram seguidas tomando como base alguns dados já publicados na literatura sobre a dupla perovskita título ( $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ ) [17], além, é claro, de promover a substituição atômica  $\text{Sr} \rightarrow \text{Ca}$ . É válido salientar que a modificação de alguns parâmetros, especificamente o ângulo de ligação  $\text{Ca} - \text{O}_3 - \text{Re}$ , destruía a ligação entre esses elementos. Para evitar esse distúrbio deixamos esse parâmetro inalterado. De fato, essa “falta” não carregaria tanto problema consigo já que esses dados gerados pelo SPuDS serviriam apenas como uma análise primeira da estrutura e como entrada de dados para o refinamento Rietveld.

Após a elaboração de um modelo para o  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  uma comparação pode ser feita entre esse modelo teórico e os resultados dos difratogramas feitos no LNLS. Com os dados de alta resolução providos pela luz síncrotron foi possível avaliar a estrutura através de refinamento pelo método de Rietveld.

## Método de Rietveld

A essência do método de Rietveld para a determinação de uma estrutura cristalina é que os dados extraídos da difração de pó podem ser utilizados sem extração da intensidade integrada individual ou o fator de estrutura individual, e todos os parâmetros instrumentais e experimentais podem ser refinados por ajuste de um perfil calculado aos dados observados [69]. Em outras palavras, este método utiliza parâmetros escolhidos com critério para diminuir a diferença entre um padrão experimental (dados observados) e um modelo baseado na estrutura cristalina previamente tomada como hipótese e parâmetros instrumentais (padrão calculado). Um refinamento completo do perfil é computacionalmente intenso e emprega o método dos mínimos quadrados não-linear, o que exige uma aproximação inicial razoável de muitas variáveis livres. Dentre elas, normalmente estão os parâmetros de forma do pico, dimensão da célula unitária e as coordenadas de todos os átomos no modelo do cristal. Um outro sem número de parâmetros pode ser inicialmente suposto e, então, efetivamente refinado. Um sucesso prático no uso desse método (o refinamento Rietveld) envolve a habilidade de se selecionar uma seqüência em que vários grupos de parâmetros são refinados. Além disso, a qualidade excepcional dos dados experimentais é uma exigência na qual não se pode abrir mão. A qualidade de um ajuste é medida por termos (fatores de concordância, fatores de discrepância ou resíduos) denominados de “figuras de mérito”, definidos a partir das diferenças entre as intensidades observadas e calculadas. Dentre os fatores comumente encontrados e usados, pode-se destacar o fator residual do perfil (ou confiabilidade, do inglês *reliability*),  $R_p$  (ou simplesmente fator  $R_p$ ), o fator residual do perfil ponderado,  $R_{wp}$ , o fator de Bragg,  $R_B$ , o fator de estrutura,  $R_F$ , o fator esperado,  $R_{exp}$ , e a qualidade do ajuste,  $\chi^2$  (que é simplesmente a razão  $(R_{wp}/R_{exp})^2$ , isto é, a diferença entre a intensidade observada e a esperada). A definição formal de cada um desses fatores se encontra abaixo. Cada um deles considera um fator como sendo responsável pela qualidade do ajuste. Por exemplo,  $R_B$  depende dos parâmetros estruturais unicamente (somente da posição de cada pico e não

depende do *background*) e, portanto, caracteriza primeiramente a acurácia do modelo de estrutura cristalina. Já o fator de estrutura  $R_F$ , também leva em consideração a intensidade de cada pico, além da intensidade das reflexões de Bragg. Quando o algoritmo usado é estável devemos esperar um decréscimo gradativo desses fatores.

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_i^{obs} - Y_i^{calc}|}{\sum_i Y_i^{obs}} \times 100\%$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})}{\sum_i w_i (Y_i^{obs})^2} \right] \times 100\%$$

$$R_B = \frac{\sum_i |I_j^{obs} - I_j^{calc}|}{\sum_i I_j^{obs}} \times 100\%$$

$$R_F = \frac{\sum_j |(I_j^{obs})^2 - (I_j^{calc})^2|}{\sum_i (I_j^{calc})^2} \times 100\%$$

Nas equações acima,  $Y^{obs}$  e  $Y^{calc}$  são, respectivamente, as intensidades observadas e calculadas de cada ponto  $i$ .  $I^{obs}$  e  $I^{calc}$  são as intensidades integradas “observadas” do  $j$ -ésimo pico de Bragg, que é calculada depois que a intensidade observada de cada ponto no perfil de difração é particionada de acordo com a intensidade calculada das contribuições dos picos de Bragg.

O resíduo  $R_{wp}$  considera ao erro associado a cada valor de intensidade uma função do número de contagens, de forma que o fator de ponderação reduz a contribuição do erro devido ao desajuste na parte superior dos picos. Os valores de  $R_{wp}$  para bons resultados são de 2 – 10%, enquanto que os valores típicos obtidos variam de

10 – 20%. Para avaliar a qualidade final do ajuste compara-se o valor final de  $R_{wp}$  com o valor do erro esperado. O erro esperado é obtido do erro estatístico associado às intensidades medidas:

$$R = \left[ \frac{(N - P)}{\sum_i w_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2}$$

onde  $N$  é o número total de pontos medidos no padrão de difração de pó experimental,  $P$  é o número de parâmetros variáveis e  $w_i$  é o fator de ponderação.  $R_{exp}$  reflete o erro associado à linhas individuais ou linhas sobrepostas. O denominador contém a soma das intensidades observadas, e quanto maior a intensidade no intervalo menor será o resíduo.

Um critério numérico útil é a quantidade  $S$  (note que a definição é equivalente à):

$$S = \left[ \frac{S_y}{(N - P)} \right]^{1/2} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

Segundo Young [70], “um valor de  $S$  entre 1,0 e 1,3 é, geralmente, considerado bastante satisfatório. Um valor de 1,7, por exemplo, é, provavelmente, um alerta para se procurar a razão deste resultado e questionar a adequação do modelo adotado. Por outro lado, um valor de  $S$  pequeno pode querer dizer simplesmente que os erros estatísticos da medida superam em muito os erros do modelo, seja devido a uma baixa contagem ou a um alto valor de *background*”. Em nosso estudo, o refinamento Rietveld foi feito usando o pacote *General Structure Analysis System (GSAS)* [71] com a interface *EXPGUI* [72]. O perfil dos picos foi modelado usando uma convolução da função Thompson–Cox–Hastings–pseudo Voigh (pV - TCH) [73] com a correção da assimetria como descrito por Finger *et al* [74], para corrigir a assimetria devido à divergência axial. Para corrigir a anisotropia na meia altura das reflexões, o modelo bidimensional descrito por Larson e Von Dreele [71] foi usado

para o tamanho do cristalito e, para os vínculos anisotrópicos, o modelo descrito por Stephens [75].

### 3.3. Absorção de Raios X (XAS)

Ao se fazer incidir raios X na matéria, uma parte da radiação é transmitida e outra parte absorvida de acordo com a expressão

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\mu(\lambda)\rho t}$$

Onde,  $I(\lambda)$  é a intensidade da radiação transmitida,  $I_0(\lambda)$  é a intensidade incidente na amostra,  $\mu$  e  $\rho$  são, respectivamente, o coeficiente de absorção e a densidade de massa do elemento e  $t$  é a espessura da amostra.

O gráfico do coeficiente de absorção da matéria em função da energia (descrito como  $\mu(E) = I / I_0$ ) é um espectro de absorção (XAS – *x-ray absorption spectrum*). Um espectro de absorção típico pode ser observado a seguir (Figura 3.9), com destaque para duas regiões de interesse em qualquer estudo desse tipo: a região de XANES (*x-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy*) e de EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy*). A primeira delas (XANES) é a região do espectro que compreende a pré-borda de absorção, a borda propriamente dita e uma região de 50 eV depois da borda. A característica principal dessa região é o pico proeminente; nomeado de *White-line*, que corresponde à maior parte da absorção da radiação pelo material, principalmente quando a absorção se refere às bordas *L*.

A energia de ligação dos elétrons mais internos é característica de cada átomo, o que torna as técnicas de XAFS (*X-Ray Absorption Fine Structure*, Estrutura Fina de Absorção de Raios X) muito seletivas, desde se disponha de uma fonte sintonizável de raios X, como um acelerador síncrotron. Uma característica especial da técnica

de XANES é que ela trata apenas a vizinhança em torno do átomo localizado, isto é, o ordenamento de curto alcance. Pelo seu caráter local, o formalismo de espalhamento da técnica de XANES é aplicável para materiais no estado gasoso ou em matéria condensada, seja no estado líquido, vítreo ou cristalino.

De maneira geral, o estudo da região de XANES tem como objetivos a química de coordenação dos elementos envolvidos, o estado de oxidação (*chemical shift*) e a posição atômica dos vizinhos mais próximos. Na região da EXAFS, que alcança desde 50 eV depois da borda de absorção até 1000 eV, podem-se extrair informações muito precisas da estrutura cristalográfica do composto envolvido. O processo de EXAFS tem sido largamente estudado e utilizado. Usado tanto por químicos, físicos, biólogos ou engenheiros, tem-se tornado, nos dias de hoje, uma ferramenta muito poderosa utilizada para obter informações estruturais e funcionais dos materiais das diversas áreas da ciência onde essa técnica pode ser explorada.

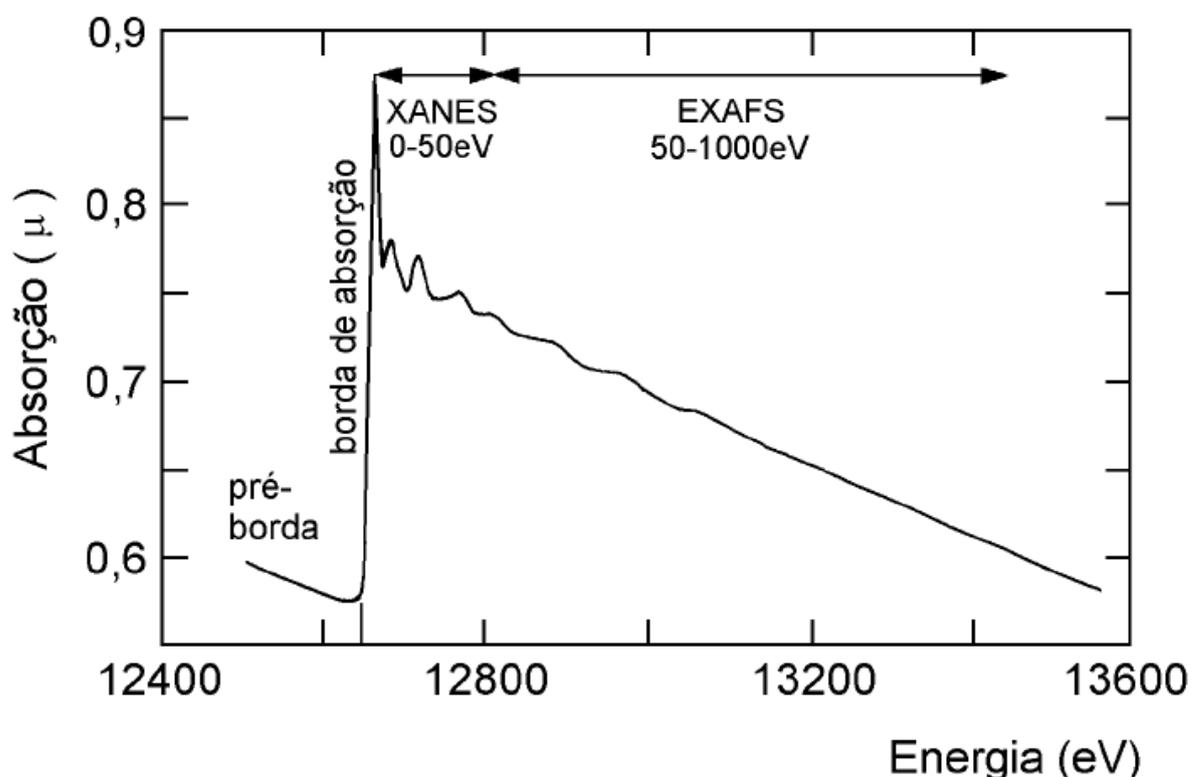


Figura 3.1.9 - Espectro de absorção típico mostrando as regiões de XANES e EXAFS [76].

Os fundamentos matemáticos da XAFS não serão tratados aqui, mas podem ser consultados nas diversas bibliografias existentes hoje (por exemplo [77,78]). Detalhes nas aplicações da técnica e uma abordagem mais sucinta também podem

ser vistas nas referências [79,80]. No presente trabalho estamos apenas interessados em correlacionar o desvio químico no espectro de XAS e o estado de oxidação da dupla perovsquita  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . Assim, utilizaremos o espectro medido do composto título (CMRO) para determinar esses parâmetros (no átomo de Re) através da comparação com padrões pré-estabelecidos. Especificamente o deslocamento de uma borda de absorção atômica para maiores energias, com o aumento do estado de oxidação formal do átomo, é o método mais simples e mais comumente utilizado. Usaremos o  $\text{ReO}_2$  e o  $\text{ReO}_3$  como padrões, já que o comportamento do rênio nesses dois compostos é muito bem conhecido, num procedimento análogo ao adotado por Orlando *et al* em [81] na avaliação da valência do Re neste trabalho. No  $\text{ReO}_2$  ( $5d^3$ ) o Re assume uma valência +4, enquanto que no  $\text{ReO}_3$  ( $5d^1$ ) uma valência +6. A posição da borda de energia do espectro de absorção servirá para avaliar a valência do Re na dupla perovsquita  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . Tomando o valor de energia dos padrões é possível inferir por extrapolação o valor do estado de oxidação do Re no composto.

As medidas de Absorção de raios X foram feitas no LNLS, na linha de absorção de raios X denominada XAFS2. O tempo de máquina foi obtido com base no projeto D08B – XAFS2 # 7635/08. As medidas foram feitas três vezes na borda  $L_{III}$  do Re (10,535 keV) e na borda K do Mn (6,540 keV) em modo de transmissão a temperatura ambiente. O corte de canal no cristal Si (111) ( $2d = 6,271 \text{ \AA}$ ) produziu um feixe monocromático em foco, com 500  $\mu\text{m}$  de diâmetro com resolução de 0,3 eV. A calibração da energia foi realizada usando o primeiro ponto de inflexão do espectro XANES do Mn (borda K = 6,540 keV) e do Pt (borda  $L_{III} = 11,564 \text{ keV}$ ) como referências.

# Capítulo 4

---

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1 - Estequiometria do oxigênio

Quantidades estequiométricas de CaO, MnO<sub>2</sub>, ReO<sub>2</sub> e ReO<sub>3</sub> em forma de pó foram misturadas na razão 2:1:0,9:0,1. A equação estequiométrica é descrita abaixo:



As pastilhas foram embrulhadas com folha de ouro, pesadas em balança de precisão e seladas sob vácuo ( $10^{-2}$  torr) em um tubo de quartzo. A estequiometria do oxigênio foi determinada considerando a variação da massa e da pressão do oxigênio residual, medida no tubo de quartzo em temperatura ambiente após cada tratamento térmico. A estequiometria final do oxigênio foi de  $6,0 \pm 0,1$ .

### 4.2 Resultados das observações em microscopia (MEV)

Uma inspeção visual da imagem de MEV (Figura 4.1) indica que as partículas são quase equiaxiais, com tamanhos variando entre 1 e 3  $\mu\text{m}$ . A análise de EDS no centro da partícula (número 1 na imagem) detectou os elementos Ca, Mn, Re e O. Os mesmos elementos foram encontrados em outros pontos (2, 3 e 4). Não foram

encontrados outros elementos em nenhum dos pontos (1, 2, 3 e 4), considerando a precisão desse sistema de microanálise. A estequiometria  $\text{Ca}_2\text{MnRe}$  foi confirmada pela análise por EDS. A imagem de elétrons retroespalhados indica uma composição química homogênea presente no centro e na periferia das partículas.

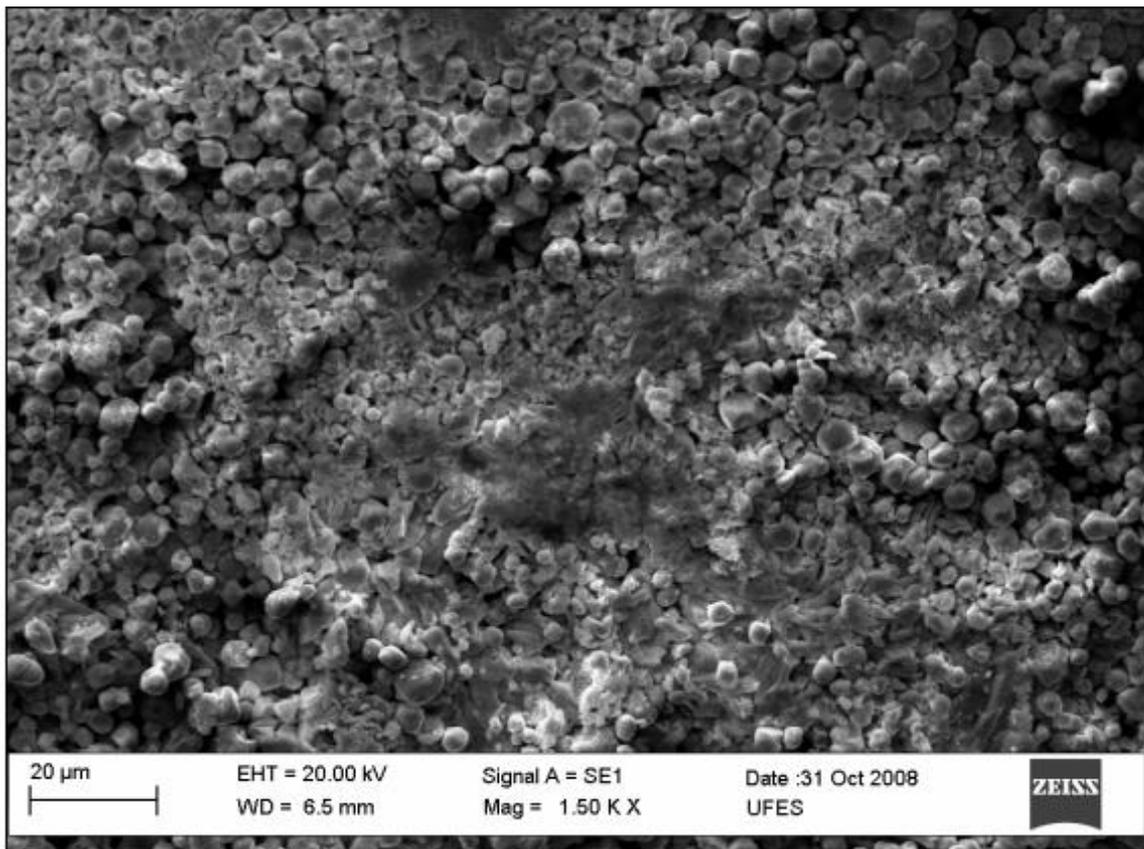


Figura 4.1 - Imagem em SE da amostra produzida

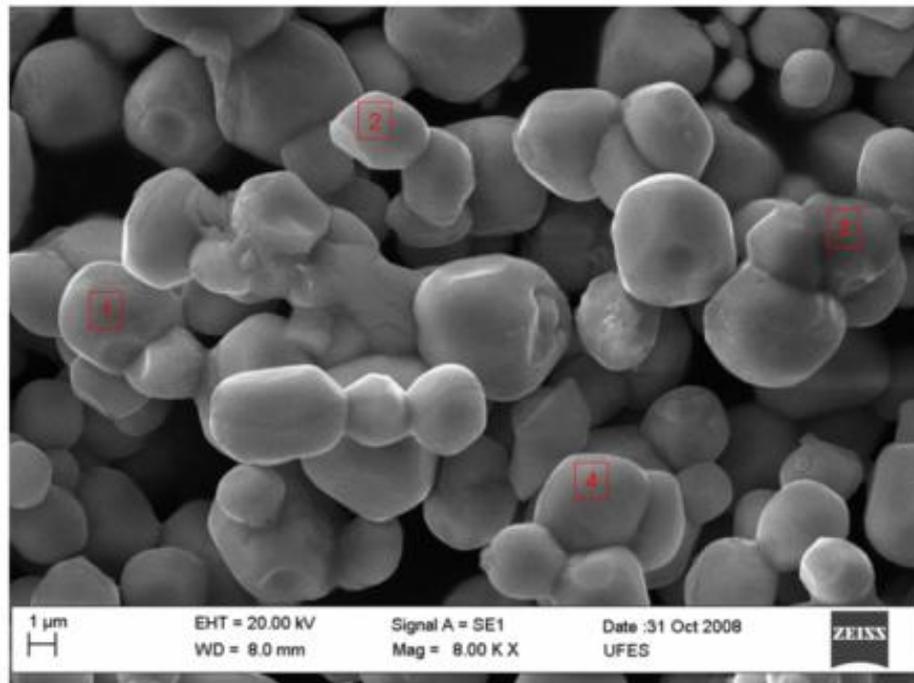


Figura 4.2 - Imagens da amostra  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  utilizando elétrons retroespalhados usando um Zeiss EVO 40. Acima, os números (1, 2, 3, e 4) representam regiões onde a microanálise por espectroscopia de raios X dispersiva (EDS) foi executada.

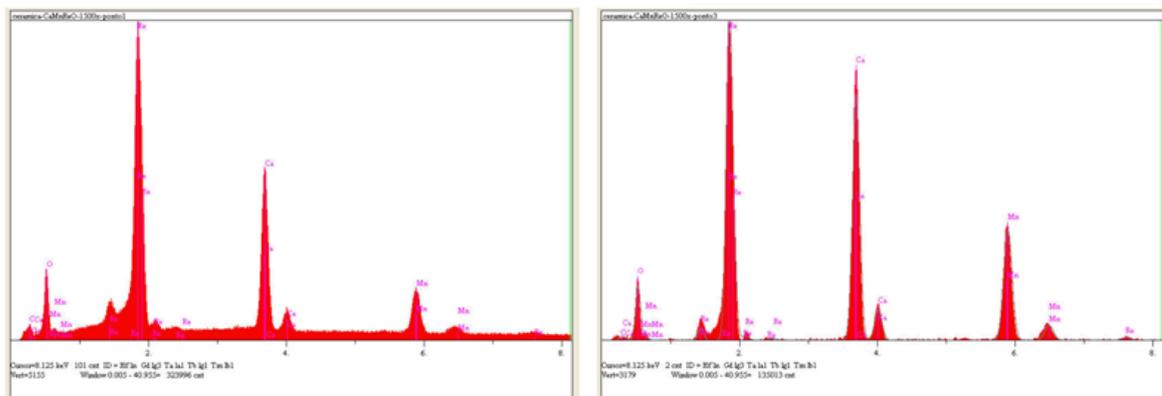


Figura 4.3 – Identificação dos compostos nos pontos 1 e 3. Note que somente os elementos Ca, Mn, Re e O foram detectados.

Imagens de MEV com ampliações de 8000x revelaram uma microestrutura homogênea no que se refere aos tamanhos e formas dos cristalitos (Figura 4.2).

### 4.3 - Resultados da difração de raios X

Uma estrutura monoclinica (grupo espacial  $P2_1/n$ ) foi usada para analisar o padrão de difração. Não foram observadas segundas fases ou impurezas no difratograma; a amostra mostrou ser homogênea, com alta qualidade cristalina, sem nenhum sinal de tensão anisotrópica. Refinamentos nos sítios B e B' indicaram que o ordenamento dos átomos Mn e Re é 98%, portanto a desordem catiônica dentro dos sítios Re/Mn é  $\approx 2\%$ . A maior consequência da distorção é que o ângulo da ligação Mn—O—Re é consideravelmente menor que  $180^\circ$  (no presente caso igual a  $149^\circ$ , aproximadamente). Os parâmetros estruturais refinados são apresentados na Tabela 1 e os comprimentos de ligação e ângulos relevantes são apresentados na Tabela 2.

Tabela 4.1 - Dados Cristalográficos de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  obtidos através de refinamento Rietveld.

$P2_1/n$ $a = 5,44445(2) \text{ \AA}$ $b = 5,63957(3) \text{ \AA}$ $c = 7,77524(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90,18(1)$					
Átomo	x	y	z	Uiso( $\text{\AA}^2$ )	Ocup
Ca	0,4860(5)	0,55429(31)	0,25302(28)	0,0052(5)	1
Mn1	1/2	0	1/2	0,0086(5)	0,977
Re1	1/2	0	0	0,0030(2)	0,977
Re2	1/2	0	1/2	0,0086(5)	0,023
Mn2	1/2	0	0	0,0030(2)	0,023
O1	0,3155(1)	0,2861(11)	0,0496(9)	0,0044(12)	1
O2	0,2138(12)	0,8045(12)	0,0490(9)	0,0044(12)	1
O3	0,5952(10)	0,0407(12)	0,2425(7)	0,0044(12)	1
$R_p = 9,14\%$ $R_{wp} = 11,35\%$ $\chi^2 = 2,568$					

Tabela 4.2 - Comprimentos e ângulos de ligação do  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . Os erros representam o desvio padrão e são estatísticos somente.

$\text{MnO}_6$		$\text{ReO}_6$	
Mn1 – O1(X2)	2,133(6) Å	Re1 – O1(X2)	1,940(6) Å
Mn1 – O2(X2)	2,109(7) Å	Re1 – O2(X2)	1,947(7) Å
Mn1 – O3(X2)	2,082(5) Å	Re1 – O3(X2)	1,967(5) Å
<Mn – O>	2,108(3) Å	<Re – O>	1,951(3) Å
	Mn-O-Re	Mn-O1-Re	148,4(3)°
		Mn-O2-Re	150,2(4)°
		Mn-O3-Re	147,5(3)°

Os resultados do refinamento Rietveld das posições atômicas, na Tabela 1, mostram que cátions Mn ocupam a posição 2d, o Re a posição 2c e o cátion Ca e três ânions oxigênio ocupam diferentes posições 4e. Os resultados do refinamento Rietveld para a amostra de  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  são apresentados na Figura 2 e a estrutura monoclinica com distorções do octaedro está desenhada na Figura 3 (a) e (b).

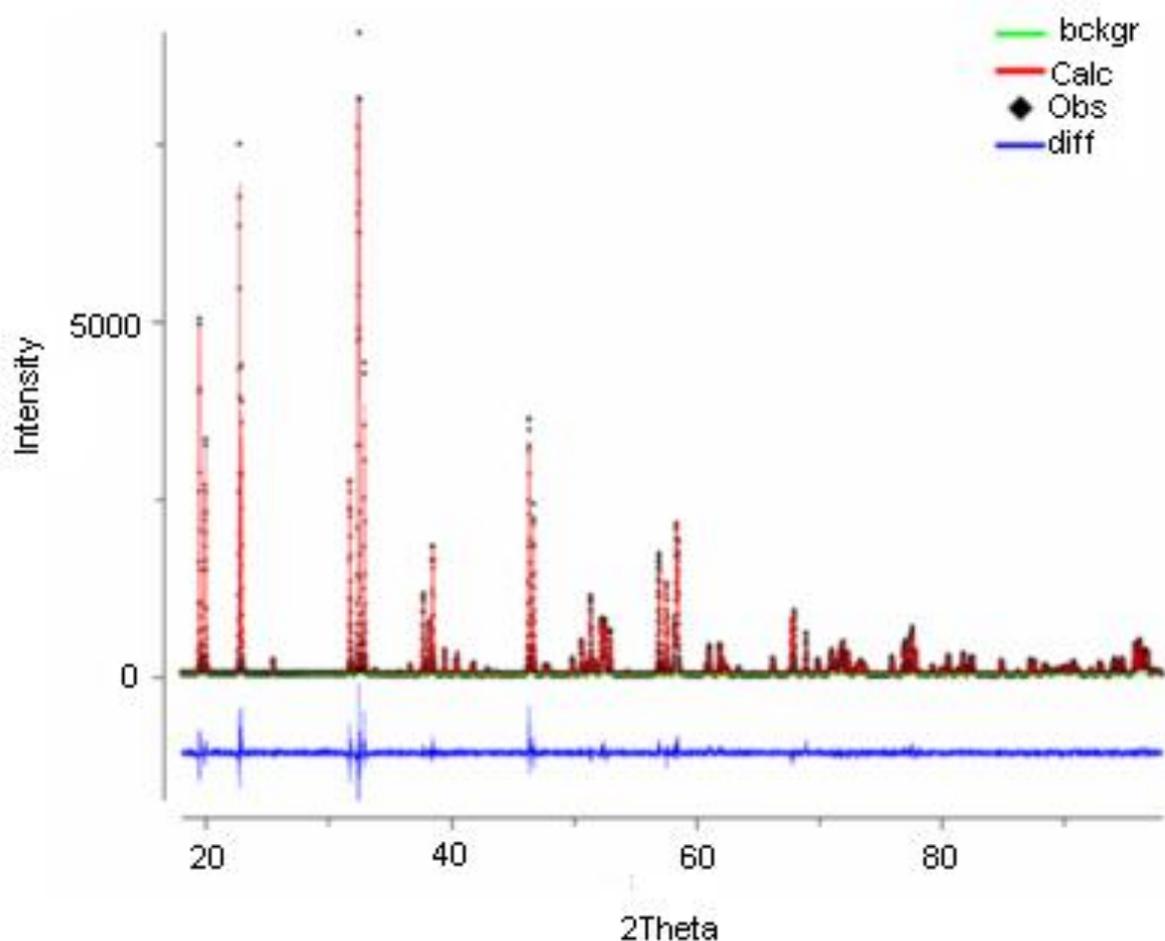


Figura 4.4 – Observado (símbolo -  $\blacklozenge$ ), calculado (linha vermelha), linha de fundo ajustada (linha verde) e diferença (linha de fundo azul). Padrão de difração de raios X de pó da amostra  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  tomado na energia 8048 eV. Os fatores de qualidade do ajuste foram:  $R_{wp} = 0,1093$ ;  $R_p = 0,0877$ ;  $\chi^2 = 2,448$  e  $R_F^2 = 0,0466$ .

De acordo com a notação Glazer, existe uma configuração  $a^-a^+b^+$  ao longo dos eixos pseudo-cúbicos [82]. Um expoente positivo denotaria a inclinação de octaedros vizinhos na mesma direção (em fase) e um expoente negativo, uma inclinação em sentidos opostos (fora de fase). A Figura 4.5(a) mostra, ao longo do eixo pseudo-cúbico a (ou b), rotações do octaedro com sinal oposto e a Figura 4.5(b) apresenta a visão ao longo do eixo cristalográfico c com a rotação em fase do octaedro.

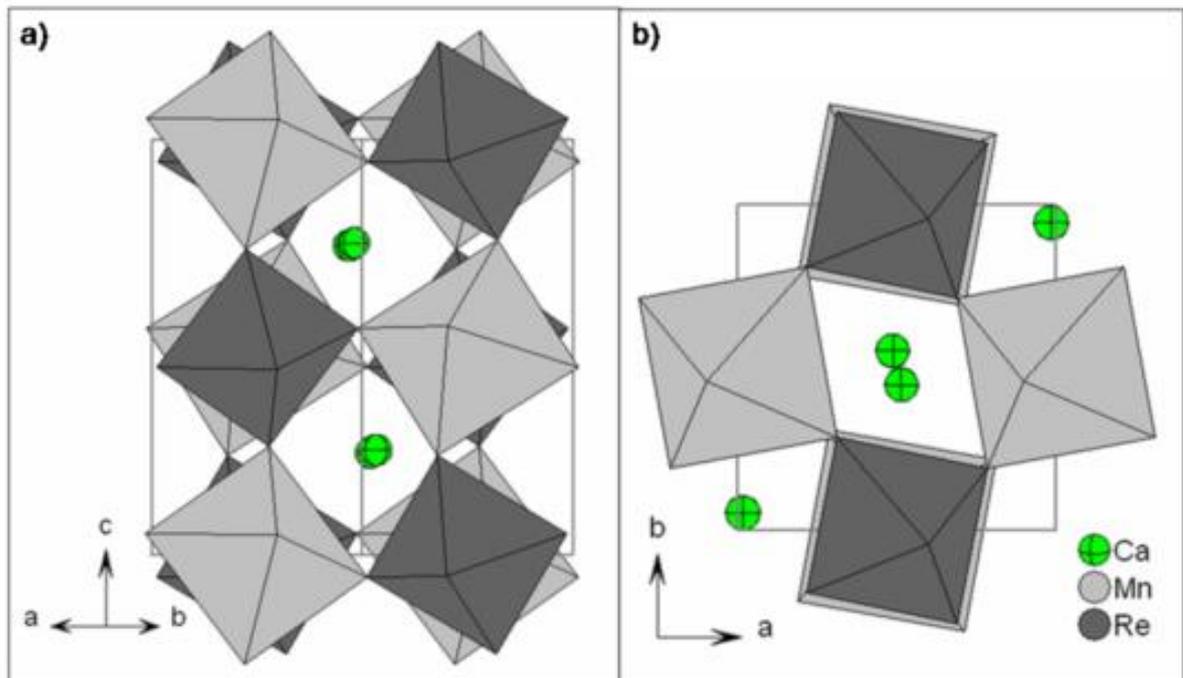


Figura 4.5 – Representação esquemática da estrutura da dupla perovskita  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  : (a) Vista da célula unitária ao longo da direção cristalográfica (110) correspondente aos eixos pseudo-cúbicos a ou b. Os octaedros escuros e claros representam o  $\text{ReO}_6$  e o  $\text{MnO}_6$ , respectivamente; rotações opostas dos octaedros ao longo da direção podem ser vistas. (b) Vista ao longo da direção cristalográfica (001) mostrando as rotações em fase.

Como não há uma ficha de padrão cristalográfico para o composto, a previsão da estrutura cristalina e o valor de  $t$  calculado utilizando a valência da ligação foram obtidos utilizando o software de simulação SPuDS. O arquivo de saída contém uma descrição cristalográfica completa dos compostos, incluindo o grupo espacial, parâmetros de rede, coordenadas atômicas, soma das valências das ligações, valências individuais e distâncias, fator de tolerância, volume da célula unitária, ângulos das distorções octaédricas, ângulos de ligação B—X—B' e instabilidade global. Para calcular as somas da valência das ligações o programa usa o modelo de Brown [83]. Este modelo pressupõe que a valência de um dado cátion é compartilhada entre as ligações químicas da primeira esfera de coordenação. Ele define uma relação fenomenológica entre a valência efetiva de uma ligação e seus comprimentos correspondentes.

Neste caso, os metais Mn e Re podem ter duas configurações possíveis: (i)  $\text{Mn}^{2+}\text{Re}^{6+}$  e (ii)  $\text{Mn}^{3+}\text{Re}^{5+}$ . Portanto, duas estimativas de estrutura cristalina, através

do SPuDS, para as perovskitas  $\text{Ca}_2\text{Mn}^{2+}\text{Re}^{6+}\text{O}_6$  e  $\text{Ca}_2\text{Mn}^{3+}\text{Re}^{5+}\text{O}_6$  (espaço de grupo  $P2_1/n$ ), com configuração  $a^-b^+$  são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 4.3 – SpuDS - parâmetros previstos de rede, posições atômicas com fator de tolerância  $t$ , comprimentos e ângulos de ligação para as perovskitas  $\text{Ca}_2\text{Mn}^{2+}\text{Re}^{6+}\text{O}_6$  e  $\text{Ca}_2\text{Mn}^{3+}\text{Re}^{5+}\text{O}_6$  (grupo espacial  $P2_1/n$ ) apresentando um sistema torcido  $aab^+$ .

Fórmula	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta$ (°)	t	
$\text{Ca}_2\text{Mn}^{2+}\text{Re}^{6+}\text{O}_6$	5,4714	5,7352	7,9095	89,95	0,897	
$\text{Ca}_2\text{Mn}^{3+}\text{Re}^{5+}\text{O}_6$	5,3850	5,5141	7,7031	89,99	0,943	
Fórmula	Ca x	Ca y	Ca z	O1 x	O1 y	O1 z
$\text{Ca}_2\text{Mn}^{2+}\text{Re}^{6+}\text{O}_6$	0,4740	0,5735	0,2480	0,3226	0,2847	0,0555
$\text{Ca}_2\text{Mn}^{3+}\text{Re}^{5+}\text{O}_6$	0,4883	0,5372	0,2495	0,2950	0,2814	0,0389
Fórmula	O2 x	O2 y	O2 z	O3 x	O3 y	O3 z
$\text{Ca}_2\text{Mn}^{2+}\text{Re}^{6+}\text{O}_6$	0,2117	0,8161	0,0554	0,6109	-0,0209	0,2336
$\text{Ca}_2\text{Mn}^{3+}\text{Re}^{5+}\text{O}_6$	0,2171	0,7929	0,0389	0,5779	-0,0113	0,2441
Fórmula	Mn1 – O1	Mn1 – O2	Mn1 – O3	Re1 – O1	Re1 – O1	Re1 – O1
$\text{Ca}_2\text{Mn}^{2+}\text{Re}^{6+}\text{O}_6$	2,1978	2,1952	2,1964	1,9501	1,9479	1,9479
$\text{Ca}_2\text{Mn}^{3+}\text{Re}^{5+}\text{O}_6$	2,0166	2,0163	2,0165	1,9276	1,9273	1,9274
Fórmula	Mn-O1-Re		Mn-O2-Re		Mn-O3-Re	
$\text{Ca}_2\text{Mn}^{2+}\text{Re}^{6+}\text{O}_6$	145,61		146,06		145,14	
$\text{Ca}_2\text{Mn}^{3+}\text{Re}^{5+}\text{O}_6$	155,39		155,48		155,16	

Comparando-se os parâmetros cristalográficos realizados a partir do refinamento Rietveld (Tabela 4.1) com aqueles avaliados pelo SPuDS (Tabela 4.3), observa-se que os resultados do refinamento Rietveld estão entre o maior valor, representado pelo composto  $\text{Ca}_2\text{Mn}^{2+}\text{Re}^{6+}\text{O}_6$ , e o menor valor, representado pelo  $\text{Ca}_2\text{Mn}^{3+}\text{Re}^{5+}\text{O}_6$ .

Já o fator de tolerância  $t$  avaliado para o composto  $\text{Ca}_2\text{Mn}^{3+}\text{Re}^{5+}\text{O}_6$  é maior do que para o  $\text{Ca}_2\text{Mn}^{2+}\text{Re}^{6+}\text{O}_6$ . No entanto, ambos são menores do que 0,97, o que está de acordo com a simetria monoclinica. As posições atômicas avaliadas dos sítios 4e do Ca e do O estão próximas aos resultados do refinamento Rietveld. Além disso, comparando as Tabelas 2 e 3 observa-se que os valores para o ângulo Mn-O-Re e para as distâncias das ligações Mn-O e Re-O estão entre os limites definidos pelos compostos  $\text{Ca}_2\text{Mn}^{2+}\text{Re}^{6+}\text{O}_6$  e  $\text{Ca}_2\text{Mn}^{3+}\text{Re}^{5+}\text{O}_6$ .

Para cada valência ( $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$ ) existem duas possíveis configurações de spin para os cátions: a configuração de “spin baixo” e a configuração de “spin alto”. Estas configurações resultam do desdobramento do campo cristalino em complexos de coordenação de metais de transição, devido à competição entre a força do campo ligante e o campo elétrico cristalino, assim como o campo octaédrico em compostos dupla perovskita. A principal implicação para o sistema como um todo diz respeito às propriedades magnéticas, mas existem algumas consequências estruturais. Da Tabela de Shannon [63], podemos ver que a diferença entre os raios iônicos no  $\text{Mn}^{3+}$ , por exemplo, encontra-se em 10% (64,5 pm para a configuração de alto spin e 58 pm para a de baixo spin). Em compostos dupla perovskita, o sítio B é geralmente ocupado por um átomo magnético; para  $B' = \text{Mn}^{2+}$  o desdobramento é de cerca de 4 eV [84]. A configuração de “spin alto” é devido a energia de campo cristalino (aproximadamente 1 eV) e ocorre na maioria dos casos. Pelo contrário, o sítio B'' é ocupado por um átomo não-magnético e o acoplamento é desprezível, sendo assim a configuração de “spin baixo” prevalece.

Em resumo, considerando a análise comparativa dos parâmetros mostrados nas Tabelas 1, 2 e 3, não é possível determinar a valência exata dos cátions ( $\text{Mn}^{2+}\text{Re}^{6+}$  ou  $\text{Mn}^{3+}\text{Re}^{5+}$ ) no composto estrutural monofásico  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . Medidas magnéticas podem trazer mais informações sobre esta perovskita dupla. No entanto, no nosso ponto de vista, a análise de XANES pode completar a descrição da configuração local Mn-O e Re-O. A fim de investigar a valência do Mn e do Re no composto  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ , foram feitos experimentos de absorção de raios-X.

#### 4.4 - Resultados da absorção de raios X (XAS)

Informações sobre o estado de oxidação dos átomos de Mn e de Re na amostra e a distorção estrutural local em torno destes íons são fornecidas pela investigação do espectro de absorção de raios X. A valência dos átomos é normalmente determinada pelo desvio químico de uma borda de absorção atômica para valores mais altos de energia.

A Figura 4.6 mostra a borda de absorção K do átomo de Mn no composto dupla perovskita ordenada  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  juntamente com os padrões  $\text{MnO}$  ( $\text{Mn}^{2+}$ ),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ),  $\text{MnO}_2$  ( $\text{Mn}^{4+}$ ) e  $\text{KMnO}_4$  ( $\text{Mn}^{6+}$ ). Claramente, a proximidade da borda principal Mn, da perovskita  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ , do padrão  $\text{MnO}$  perto do coeficiente de absorção  $\mu = 1$  (a caixa na Figura 4) é consistente com a atribuição  $\text{Mn}^{2,3+}$ . Além disso, as características indicadas pelas setas sugerem que a coordenação do átomo de Mn na dupla perovskita é bastante semelhante ao padrão  $\text{MnO}$ .

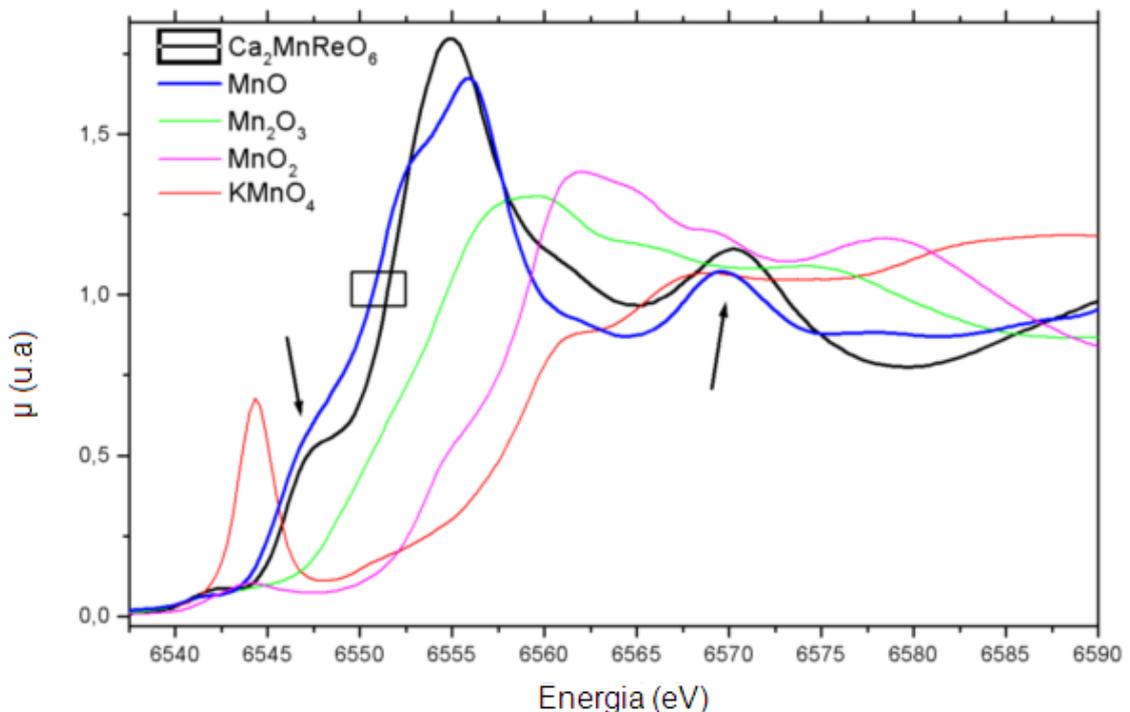


Figura 4.6 – Borda K de absorção do Mn no composto  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  com os padrões. A caixa próxima de  $\mu = 1$  e as setas indicam a semelhança do  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  com a configuração  $\text{MnO}$ .

A figura 4.7 mostra a borda de absorção  $L_{III}$  do átomo de Re na perovsquita  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  juntamente com os padrões  $\text{ReO}_3$  ( $\text{Re}^{+6}$ ) e  $\text{ReO}_2$  ( $\text{Re}^{+5}$ ). Nessa borda, destaca-se as proeminentes *White-lines* (WL) devido às transições para estados finais  $d$ . Quando esses estados são de baixa contagem, isto é, quando existem pouco elétrons populando esses estados, a distorção promovida pelo campo cristalino octaédrico que divide os estados  $d$  nos multipletos  $t_{2g}$  e  $e_g$ , pode ser observada como uma leve separação da WL característica, mostrado pelas setas *A-B* na Figura 4.5. Essa separação *A-B* está relacionada aos estados finais  $t_{2g}/e_g$ , respectivamente, e pode ser usado como uma sonda de ocupância do estado  $d$ , sendo que o aumento da intensidade característica *A* está correlacionada com o decréscimo da ocupância  $d$ .

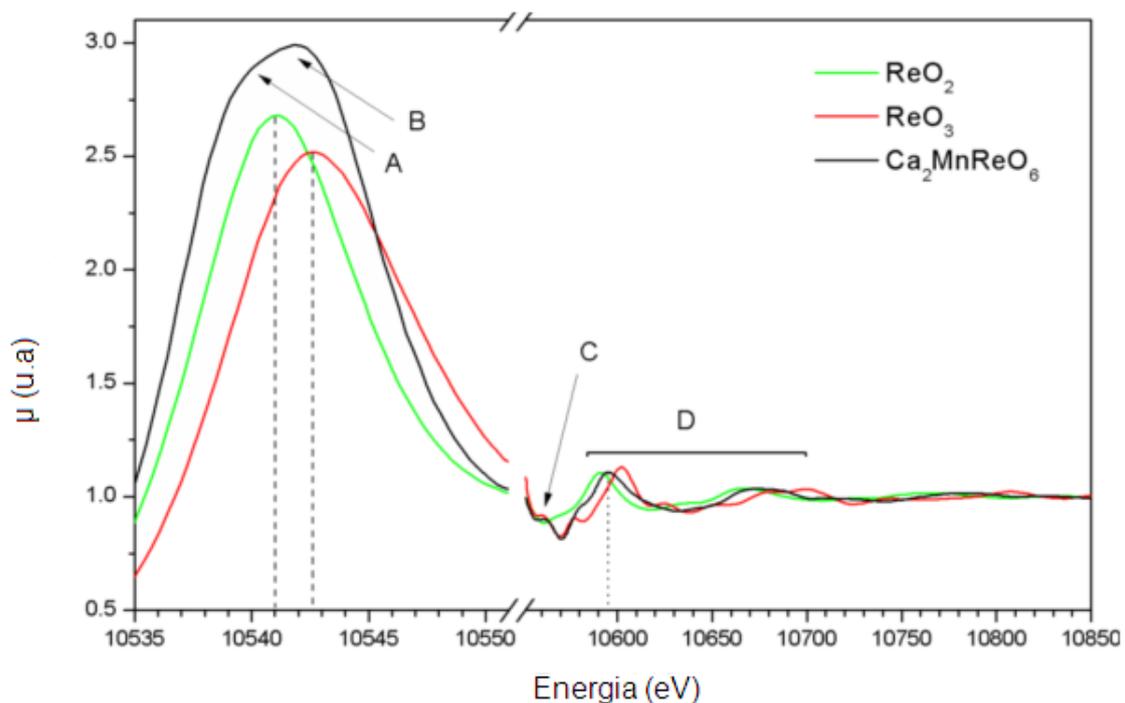


Figura 4.7 - Borda  $L_{III}$  do Rênio no composto  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  plotada em conjunto com os padrões de comparação.

Podemos ver, ainda, pela Figura 4.7 que a coincidência da posição da *WL* e da intensidade da borda  $\text{Re-L}_{III}$  com a dupla perovsquita sugere um estado de oxidação próximo ao  $\text{Re}^{+6}$ :  $d^1$ . No entanto, uma avaliação quantitativa é prejudicada pelo fato de que existe a separação na borda de absorção da dupla perovsquita.

Sendo assim, usamos a noção de *primeiro momento* ( $E_m$ ) da característica da WL (definido a seguir) para estimar o desvio químico:

$$E_m = \left[ \int_{E_L}^{E_H} E\mu(E)dE \right] \times \left[ \int_{E_L}^{E_H} \mu(E)dE \right]^{-1}$$

Este método foi usado pela primeira vez por Alp *et al* [80] para definir as valências do Cu e efeitos de transferência de carga em seu trabalho. Popov *et al.* [16] também aplicou o método para estudar a valência dos íons Mn e Re na série dupla perovsquita a base de MnRe, assim como no nosso caso. O ponto a ser considerado aqui é a escolha dos limites de integração superior e inferior. O limite de integração inferior ( $E_L$  – *low-energy*) foi escolhido como aproximadamente 100 eV abaixo da borda para aproveitar toda a característica da WL.  $E_m$  não sente mudanças se esse limite variar muito já que o processo de subtração da linha de base (*background*) do espectro resulta em  $\mu \sim 0$  nesse intervalo. O limite superior de energia ( $E_H$ ) precisa ser escolhido como sendo grande o suficiente para capturar a maioria das características da WL, mas não tão alto para que não atinja a parte do espectro onde há oscilações da estrutura fina de  $\mu$  (em torno do valor 1,0). Dessa maneira, o limite superior foi escolhido exatamente onde o coeficiente de absorção cai para o valor 1,4 no lado da alta energia da WL, isto é, onde  $\mu(E_H) = 1,4$ .

Tomando como referência os valores  $E_m$  dos padrões, foi encontrado um ponto de ajuste de +5,7 para a valência dos íons Re no composto dupla perovsquita  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . A característica apontada pela seta C na Figura 5 concorda com a simetria similar do íon Re ( $D_{4h}$ ) no padrão  $\text{ReO}_3$ . A região D da Figura 5 pode ser considerada uma região de estrutura fina, e é bem conhecido que o pico proeminente move-se para maiores energias com a diminuição do comprimento da ligação Re-O. Assim, na característica - D, Figura 5, a posição do pico é consistente com o resultado de valência intermediária entre  $\text{Re}^{4+}$  ( $\text{ReO}_2$ ) e  $\text{Re}^{6+}$  ( $\text{ReO}_3$ ) para o íon Re.

## Capítulo 5

---

### 5. Conclusões

Uma estrutura bifásica da dupla perovskita  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  foi sintetizada a partir de uma mistura de  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{ReO}_2$  e  $\text{ReO}_3$ , em forma de pó, na relação estequiométrica nominal 2:1:0,9:0,1 utilizando a técnica do encapsulamento em tubo de quartzo. A relação 0,9:0,1 entre o  $\text{ReO}_2$  e  $\text{ReO}_3$  foi usada para garantir uma pressão parcial de oxigênio no interior do tubo de quartzo em altas temperaturas. Esta pressão de oxigênio revelou ser um parâmetro essencial para a síntese de uma amostra com uma única fase. O parâmetro fator de preenchimento foi definido como sendo  $ff \approx 0,12 \text{ g/cm}^3$ , a fim de obter uma pressão de 3 bar no interior do tubo, em altas temperaturas para o primeiro tratamento térmico.

A análise de EDS confirmou que o produto da síntese contém apenas os elementos Ca, Mn, Re, e O, e as imagens de MEV produzidas por elétrons retroespalhados indicaram uma composição química homogênea correspondente à dupla perovskita  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ .

O refinamento Rietveld indicou uma simetria monoclinica, grupo espacial  $P2_1/n$ , com  $a = 5,44445(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,63957(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,77524(3) \text{ \AA}$  e  $\beta = 90,18(1)^\circ$ , e mostrou baixa desordem catiônica Re/Mn ( $\sim 3\%$ ). O refinamento revelou também que existe apenas uma fase estrutural.

A simulação do programa SPuDS propõe duas configurações possíveis para a valência do cátion, a saber, (i)  $\text{Mn}^{2+}\text{Re}^{6+}$  ou (ii)  $\text{Mn}^{3+}\text{Re}^{5+}$ , para o composto  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . Medidas de XANES indicaram +2,3 para a valência média do Mn (uma mistura de  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$ ) e +5,7 para a valência efetiva do Re (uma valência intermediária entre o  $\text{Re}^{4+}$  e o  $\text{Re}^{6+}$  ( $\text{ReO}_3$ )).

Em resumo, com base nesses experimentos, concluiu-se que há uma configuração de valência mista para os elementos Mn e Re na dupla perovskita  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ , considerando o teor de oxigênio de  $6,0 \pm 0,1$ .

Sugerimos que algumas medidas magnéticas são necessárias para uma descrição completa desse comportamento.

# Referências Bibliográficas

---

- [1] J. Longo, R. Ward. Magnetic Compounds of Hexavalent Rhenium with the Perovskite-type Structure. *Journal of the American Chemical Society*, **83**: 2816, 1961.
- [2] A. W. Sleight, J. Longo, R. Ward. Compounds of Osmium and Rhenium with the Ordered Perovskite Structure. *Inorganic Chemistry*, **1**: 245, 1962.
- [3] J. M. D. Coey, M. Viret, S. von Molnar, *Adv. Phys.* **48**: 167, 1999.
- [4] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrm, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger. Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future. *Science*, **294**: 1488, 2001.
- [5] S. A. Wolf, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger. Spintronics – A Retrospective and Perspective. *IBM Journal of Research And Development*, **50**: 101, 2006.
- [6] S. Parkin, X. Jiang, C. Kaiser, A. Panchula, K. Roche, M. Samant. Magnetically Engineered Spintronic Sensor and Memory. *Proceedings of the IEEE*, **91**: 661, 2003.
- [7] P. Földi, O. Kálmán, M. G. Benedict, F. M. Peeters. Networks of Nanorings: Programmable Spintronic Device. *Nano Letters*, **8**: 2556, 2008.
- [8] M. N. Leuenberger, M. E. Flatté. Teleportation of Electronic Many-Qubit States Encoded in the Electron Spin of Quantum Dots via Single Photons. *Physical Review Letters*, **94**: 10740, 2005.
- [9] S. D. Sarma, J. Fabian, X. Hu, I. Zutic. Spin Electronics and Spin Computation. *Solid State Communications*, **119**: 207, 2001.
- [10] C.-Y. You, S. D. Bader. Voltage Controlled Spintronic Devices for Logic Applications. *Journal of Applied Physics*, **87**: 5215, 2000.
- [11] H. Dery, L. J. Sham, *Phys. Rev. Lett* **98**: 046602, 2007.
- [12] A. Quesada, M. A. García, J. de la Venta, E. F. Pinel, J. M. Merino, A. Hernando. Ferromagnetic Behaviour in Semiconductors: A New Magnetism in Search of Spintronic Materials. *The European Physical Journal B*, **59**: 457, 2007.
- [13] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura. Room temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature*, **395**: 677, 1998.

- [14] Z. Zeng, I. D. Fawcett, M. Greenblatt, M. Croft. Large Magnetoresistance in Double Perovskite  $\text{Sr}_2\text{Cr}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_{6-\delta}$ . *Materials Research Bulletin*, **36**: 705, 2001.
- [15] Z. Fang, K. Terakura, J. Kanamori. Strong Ferromagnetism and Weak Antiferromagnetism in Double Perovskites:  $\text{Sr}_2\text{FeMO}_6$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}, \text{and Re}$ ). *Physical Review B*, **63**: 180407, 2001.
- [16] G. Popov, M. V. Lobanov, E. V. Tsiper, M. Greenblatt, E. N. Caspi, A. Borissov, . Kiryukhin, J. W. Lynn. Crystallographic and Magnetic Structure of the  $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$  Double Perovskite. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **16**: 135, 2004.
- [17] H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, K. Oikawa, T. Kamiyama, Y. Tokura. Structural and Electronic Properties of the Ordered Double Perovskites  $A_2\text{MReO}_6$  ( $A = \text{Sr}, \text{Ca}; M = \text{Mg}, \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ). *Physical Review B*, **69**: 184412, 2004.
- [18] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf, M. S. Brant, J. Simon, T. Walther, W. Mader, D. Topwal, D. D, Sarma, *Phys. Rev B* **68**: 144431, 2003.
- [19] M. W. Lufaso, P. W. Barnes, P. M. Woodward, *Acta Cryst.* **B62**: 397, 2006.
- [20] D. Serrate, J. M. Teresa, M. R. Ibarra. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **19**: 023201, 2007.
- [21] M.W. Lufaso, P.M. Woodward, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **57**: 725, 2001.
- [22] G. Popov, M. Greenblatt, M. Croft, *Phys. Rev. B* **67**: 024406, 2003.
- [23] E. Granado, Q. Huang, J. W. Lynn, J. Gopalakrishnan, R. L. Greene, K. Ramesha, *Phys. Rev. B* **66**: 064409, 2002.
- [24] J. Herrero-Martín, G. Subías, J. Blasco, J. García, M. C. Sánchez, *J. Phys. Cond. Matt.* **17**: 4963, 2005.
- [25] M. Sikora, Cz. Kapusta, M. Borowiec, C. J. Oates, V. Prochazka, D. Rybicki, D. Zajac, J. M. De Teresa, C. Marquina, M. R. Ibarra, *Appl. Phys. Lett.* **89**: 062509, (2005).
- [26] J. M. Michalik, J. M. De Teresa, J. Blasco, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra, Cz

- Kapusta, U. Zeitler J. Phys.: Condens. Matter **19**: 506206, 2007.
- [27] D. S. de Melo. Pigmentos pretos a base de Cobaltitas e Lantânio. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.
- [28] C. Zener. Interaction between the d-shells in transition metals: II. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physical Review*, **82**: 403, 1951.
- [29] A. J. Millis, P. B. Littlewood, B.I. Shraiman. Double Exchange alone does not explain the resistivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . *Physical Review Letters*, **74**: 5144, 1995.
- [30] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura. Metal-insulator transitions. *Reviews of Modern Physics*, **70**: 1039, 1998.
- [31] The Royal Swedish Academy of Science (Org.). The Nobel Prize in Physics 2007: "For the Discovery of Giant Magnetoresistance". Information for the public. Disponível em: <<http://nobelprize.org>>. Acesso em: 26/06/2010.
- [32] S. A. Wolf, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger. Spintronics – A Retrospective and Perspective. *IBM J. Res. & Dev.*, **50**: 101, 2006.
- [33] G. A. PRINZ. Magnetoelectronics. *Science*, **282**: 1660, 1998.
- [34] M. S. R. JUNIOR. Não-Extensividade Magnética em Manganitas. 2003. Tese (Doutorado) – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2003.
- [35] G. H. Jonker and J. H. van Santen. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. *Physica*, **16**: 337, 1950.
- [36] G. H. Jonker. Magnetic compounds with perovskite structure IV. *Physica*, **22**: 707, 1956.
- [37] A. W. Sleight, J. F. Weiher. Magnetic and Electrical Properties of  $\text{Ba}_2\text{MReO}_6$  Ordered Perovskites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **33**: 679, 1972.
- [38] F. K. Petterson, C. W. Moeller, R. Ward. Magnetic Oxides of Molybdenum (V) and Tungsten (V) with Ordered Perovskite Structure. *Inorganic Chemistry*, **2**: 196, 1963.
- [39] V. M. Loktev, Y. G. Pogorelov. Peculiar physical properties and the colossal magnetoresistance of manganites (Review). *Low Temperature Physics*, **26**: 171, 2000.
- [40] J. G. Bednorz, K. A. Muller. Possible High-TC Superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter*, **64**: 189, 1986.
- [41] N. E. Brese, M. O'Keefe. Bond – Valence Parameters for Solids. *Acta Crystallographica, Section B: Structure Science*, **47**: 192, 1991.

- [42] J. D. LEE. Química Inorgânica não tão Concisa. 5 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.
- [43] I. B. Bersuker. Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds: Introduction to the Theory. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- [44] Disponível em <<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hydwf.html>>. Acesso em: 17 de abril de 2010.
- [45] Disponível em <<http://www.infoescola.com/fisico-quimica/subniveis-de-energia/>>. Acesso em 8 de maio de 2010.
- [46] A. WERNER. New Ideas On Inorganic Chemistry. London, New York: Longmans, Green And Co, 1911.
- [47] Y. Tokura. Contribution to Colossal Magnetoresistance Oxides. Gordon & Breach, London, 1999.
- [48] K. Yoshida. Theory of Magnetism. Springer, Berlin, 1998.
- [49] E. Dagotto, T. Hotta e A. Moreo. *Phys. Rep.* **344**: 1, 2001
- [50] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, T. Arima, Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **75**: 109, 1995.
- [51] A. J. Millis, B. I. Shraiman, R. Mueller. *Phys. Rev. Lett.* **77**: 175, 1996.
- [52] A. Machida, Y. Moritomo, A. Nakamura. *Phys. Rev. B* **58**: R4281, 1994.
- [53] M. Quijada, J. Cerne, J. R. Simpson, H. D. Drew, K. H. Ahn, A. J. Millis, R. Shreekala, R. Ramesh, M. Rajeswari, T. Venkatesan. *Phys. Rev. B* **58**: 16093, 1998.
- [54] S. Satpathy, Z. S. Popovic, F. R. Vukajlovic. *Phys. Rev. Lett.* **76**: 960, 1996.
- [55] M. T. Hutchings. Solid State Physics (Academic Press, New York, 1964).
- [56] A. Abragam, B. Bleaney. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions (Dover Publications, New York, 1970).
- [57] H. A. Jahn, E. Teller. *Proc. Roy. Soc. London A* 161 (1937) 220.
- [58] E. Dagotto. Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance: The physics of manganites and related compounds. (Springer-Verlag, Heidelberg, 2003).
- [59] Y. M. Chiang, Birnie III, W. D. Kingery. Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering. New York: John Wiley & Sons, INC., 1997.
- [60] O. A. G. PÉREZ. Estudos Estruturais a Baixas Temperaturas em Compostos com Estrutura Perovskita. Tese de Doutorado – Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

- [61] D. O. Souza. Caracterização estrutural, morfológica e magnética da dupla perovskita  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.
- [62] V. M. Goldshmidt. Geochemische Verteilungsgesetze der Element VII, VIII, *Physica*, 1927/28.
- [63] F. S. Galasso. Structure, Properties and Preparation of Perovskites-Type Compounds. London: Pergamon, 1969.
- [64] R. D. Shanon. *Acta Crystallographica Section A*, **32**: 751, 1976.
- [65] H. Kastembach, W. J. Botta Filho. Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1994.
- [66] B. A. Dedavid, C. I. Gomes, G. Machado. Microscopia eletrônica de varredura Aplicações e preparação de amostras Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores Edição do CEMM - Centro de Microscopia e Microanálises do IDÉIAPUCRS - Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento. Porto Alegre: EDIPUCRS, p. 11-13, 2007.
- [67] T. Nagatani, S. Saito, M. Sato, M. Yamada. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. *Scanning Microscopy*, **11**: 901, 1987.
- [68] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, ECHIL P; Joy DC; Romig Jr AD; Lyman CE; Fiori C; Lifshin E. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. New York: Plenum Press; 1992.
- [69] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. New York: Springer, 2003.
- [70] R. A. Young. The Rietveld Method. London: Oxford University Press, 1993.
- [71] A. C. Larson, B. Von Dreele. General Structure Analysis System (GSAS). Report LAUR 86-748. Los Alamos (New Mexico): Los Alamos National Laboratory, 2000.
- [72] B. H. Toby. EXPGUI, A Graphical User Interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, **34**: 210, 2001.
- [73] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings. Rietveld Refinement of Debye – Scherrer Synchrotron R – Ray Data from  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Journal of Applied Crystallography*, **20**: 19, 1987.
- [74] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. A. Jephcoat. Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry Due to Axial Divergence. *Journal of Applied Crystallography*, **27**: 892, 1994.

- [75] P. W. Stephens. Phenomenological Model of Anisotropic Peak Broadening in Powder Diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, **32**: 281, 1999.
- [76] I. O. Mazali. EXAFS como Técnica de Caracterização Estrutural de Materiais: Fundamentos Teóricos e Aplicações. Monografia – Instituto de Química, Unicamp, 1998.
- [77] D. C. Koningsberger, R. Prins (Ed). X – Ray Absorption: Principles, Applications, Techiques of EXAFS, SEXAFS, XANES, Chemical Analysis. New York: John Wiley & Sons, 1988.
- [78] J. J. REHR, R. C. ALBERS. Theoretical Approaches to X- Ray Absorption Fine Structure. *Reviews of Modern Physics*, **72**: 621, 2000.
- [79] J. Kawai. Absorption Thecnique in X- Ray Spectrometry. In: MEYERS, R. A. (Ed.). Encyclopedia of Analytical Chemistry, p. 13288 – 13315. Chichester: John Wiley & Sons, 2000.
- [80] M. Newville. Fundamentals of XAFS. Chicago: Consortium for Advanced Radiation Sources (University of Chicago), 2008.
- [81] M. T. D’A. Orlando, C. A. C. Passos, J. L. Passamai JR., E. F. Medeiros, C. G. P. Orlando, R. V. Sampaio, H. S. P. Correa, F. C. L. de Melo, L. G. Martinez, J. L. Rossi. Distortion of  $\text{ReO}_6$  octahedron in the  $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ . *Physica C*, **434**: 53, 2005.
- [82] A.M. Glazer, *Acta Crystallogr. B* **28** (1972) 3384.
- [83] I. D. Brown, in M. O’Keefe, A. Navrotsky (eds): Structure and Bonding in Crystals, Vol **2**, p. 1, Academic Press, New York (1981).
- [84] H. WU. Electronic Structure Study of Double Perovskite  $\text{A}_2\text{FeReO}_6$  ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ) and  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) by LSDA and LSDA + U. *Physical Review B*, **64**, 125126, 2001.
- [85] E. E. Alp, G. L. Goodman, L. Soderholm, S. M. Mini, M. Ramanathan, G. K. Shenoy, A. S. Bommannavar. A New Approach to Determining the Charge Distribution in Copper Compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **1**: 6463, 1989.