

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

JANAINA BASTOS DEPIANTI

ESTUDO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS EM COMPOSTOS DE
 $\text{Ca}_{(2-x)}\text{A}_{(x)}\text{MnReO}_6$ COM A = Y, Ce

VITÓRIA
2013

JANAINA BASTOS DEPIANTI

ESTUDO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS EM COMPOSTOS DE
 $\text{Ca}_{(2-x)}\text{A}_{(x)}\text{MnReO}_6$ COM A = Y, Ce

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Física.

Orientador: Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando.

VITÓRIA
2013

Dedicatória

Dedico esta tese a todos os leitores.

Agradecimentos

Quero agradecer à Capes e à FAPES, pelo financiamento deste trabalho. Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e ao Laboratório de Caracterização dos Materiais (LCSM) pelo uso de suas instalações.

Gostaria de agradecer especialmente:

Ao Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando pela orientação e incentivo.

Ao Dr. José Luís Passamai Júnior por sua contribuição com a pesquisa.

Ao Dr. Hamilton Corrêa por sua colaboração com o trabalho.

Aos colegas do PRESLAB Arthur Cavichini, Valdi Antônio Rodrigues e Erika Oliveira pelo trabalho em equipe.

A minha grande amiga Priscilla Mendes Arruda por estar sempre comigo nas horas em que precisei durante toda a minha trajetória acadêmica.

Aos meus familiares por seu apoio e compreensão da minha ausência durante essa jornada.

Gostaria de agradecer também aos membros da banca por terem aceitado o convite para a apresentação dessa tese.

“O spin frustrado é como um filho de pais separados, ele não sabe se fica do lado do pai ou da mãe.”

Janaina Bastos Depianti

Resumo

Foi realizado um estudo sobre os efeitos da pressão química e da pressão externa hidrostática sobre as propriedades estruturais e magnéticas em compostos de $\text{Ca}_{(2-x)}\text{A}_{(x)}\text{MnReO}_6$ com $\text{A} = \text{Y}, \text{Ce}$. A pressão química foi realizada através da dopagem desse composto com cério e ítrio por meio de reação no estado sólido utilizando a técnica do tubo de quartzo encapsulado. A caracterização estrutural por meio da análise de Rietveld do padrão de difração de raios X mostrou que as amostras obtidas são monofásicas com 5% de cério, 5% e 15% de ítrio. A análise estrutural também mostrou que a cela unitária sofre uma expansão com a dopagem sem que haja mudança na simetria. Os espectros de absorção de raios X na borda K do Mn e L_3 do Re mostraram que o Mn e Re assumem valência mista em todas as amostras. Nas medidas de XANES sob pressão não foi observada nenhuma variação na valência para o Mn. No entanto, foi observado um deslocamento da borda L_3 do Re para alta energia em função da pressão aplicada para a amostra dopada com cério. Na amostra com ítrio o deslocamento da borda de absorção L_3 do Re ocorreu para baixas energias. A temperatura de frustração do composto diminuiu de 119,44 K para 113,57 K quando a dopagem é feita com cério. No entanto, quando a dopagem é feita com 15% de ítrio, a temperatura de frustração aumenta de 119,44 K para 141,77 K. A temperatura de frustração aumentou para todas as amostras com a aplicação da pressão hidrostática, porém esse aumento foi em média de 2,6 K. A principal conclusão foi que a pressão química não exerce o mesmo efeito que a pressão hidrostática externa nos compostos de $\text{Ca}_{(2-x)}\text{A}_{(x)}\text{MnReO}_6$ com $\text{A} = \text{Y}$ e Ce , haja vista a evolução da derivada da temperatura de frustração com a dopagem, quando comparado com o efeito da pressão hidrostática.

Palavras-chave: perovskita dupla. pressão química. pressão hidrostática. temperatura de frustração.

Abstract

It was investigated the effect of chemical pressure and external hydrostatic pressure on structural and magnetical properties in $\text{Ca}_{(2-x)}\text{A}_{(x)}\text{MnReO}_6$ with $\text{A} = \text{Y}, \text{Ce}$. The chemical pressure was performed by doping with cerium and yttrium by solid state reaction using the encapsulated quartz tube technique. Structural characterization was studied using Rietveld analysis of the diffraction pattern. The refinement showed that samples are monophasic with 5% Cerium, 5% and 15% yttrium. Structural analysis also showed that the unit cell undergoes an expansion with the doping, however there is no change in the crystallographic symmetry. The X-ray absorption spectra of the K -Mn edge and L_3 -Re edge showed that Mn and Re assume a mixed valence in all samples. In XANES measurements under pressure it was not observed any change in valence for the Mn. However, it was noted a shift of the L_3 -Re edge to high energy in the sample doped with cerium. The doped yttrium sample presented a shift of absorption edge to low energy. The frustration temperature decreased of 119.44 K to 113.57 K in the compound with cerium doped and increased of 119.44 K to 141.77 K, when the doping is performed with 15% yttrium. The frustration temperature increased for all samples with the application of hydrostatic pressure, however this increase was on average 2.6 K. Our main conclusion was that chemical pressure has not presented the same physical behavior that external hydrostatic pressure in $\text{Ca}_{(2-x)}\text{A}_{(x)}\text{MnReO}_6$ compounds, taken into account the improvement of derivative of frustration temperature with chemical doping as compared with the hydrostatic pressure effect.

Key-words: double perovskite. chemical pressure. hydrostatic pressure. frustration temperature.

Lista de Figuras

<i>Figura 2.1 – Simetria da perovskita ideal; (a) mostrando o arranjo BO_6; (b) representada pelo titanato de estrôncio.</i>	5
<i>Figura 2.2 - Projeção de duas células unitárias ao longo do eixo c representando os sistemas de rotação $a^- b^+ a^-$ e $a^0 a^0 c^+$.</i>	6
<i>Figura 2.3 - Estrutura do tipo perovskita dupla com os possíveis arranjos dos sítios B e B'.</i>	7
<i>Figura 2.4 - Classificação dos 12 grupos espaciais possíveis para as perovskitas duplas derivados a partir da inclinação dos octaedros. As linhas tracejadas representam transições de fase de segunda ordem [19].</i>	9
<i>Figura 2.5 - Projeção espacial dos orbitais do subnível d. Modificada de: http://zeus.qui.ufmg.br. Acesso em 11/01/2013.</i>	10
<i>Figura 2.6 Distribuição espacial dos orbitais d de um metal com coordenação octaédrica. Fonte: MIT OpenCourseWare. Disponível em: http://ocw.mit.edu acesso em 11/01/2013.</i>	13
<i>Figura 2.7 - Ação do campo cristalino de 6 ligantes sobre os orbitais d do metal em um complexo octaédrico [27].</i>	14
<i>Figura 2.8 - Configuração eletrônica para um sistema d^4. (a) Configuração de spin baixo. (b) configuração de spin alto.</i>	15
<i>Figura 2.9 - Confirmação do spin em sistemas d^n.</i>	16
<i>Figura 2.10 - Estados fundamentais d^n degenerados e não degenerados.</i>	17
<i>Figura 2.11 - Distorção tetragonal - Efeito Jahn Teller [27].</i>	18
<i>Figura 2.12 - Diagrama de orbital molecular para um complexo octaédrico (Oh) formado de ligantes doadores σ [27].</i>	19
<i>Figura 2.13 - Diagrama de orbital molecular para um complexo octaédrico (Oh) formado de ligantes doadores σ e π [27].</i>	20
<i>Figura 2.14 - Dependência da susceptibilidade χ para diferentes valores de campo molecular H_m levando em consideração uma constante de Curie C fixa. Adaptada de [34].</i>	27
<i>Figura 2.15 - Redes frustradas. (a) rede quadrada com energia de interação diferente entre os primeiros e segundos vizinhos mais próximos; (b) triângulo equilátero; (c) tetraedro e (d) rede quadrada frustrada. Adaptada de [37].</i>	31
<i>Figura 2.16 - Rede cúbica de face centrada formada por B e os diferentes caminhos de troca J_{nn} e J_{nnn}. [14].</i>	34
<i>Figura 3.1 - Interação do feixe de elétrons incidente com a amostra.</i>	40

<i>Figura 3.2 - Absorção do feixe de raios X de intensidade I_0 em uma amostra de espessura x.</i>	41
<i>Figura 3.3 - Espectro de absorção de raios X. (a) Coeficiente de absorção em função da energia. (b) Região de XANES e EXAFS [58].</i>	42
<i>Figura 3.4 - Espectro de EXAFS. (a) Espectro total; (b) Espectro normalizado. Modificada da referência [59].</i>	46
<i>Figura 3.5 - Espectro de EXAFS. (a) Sinal após remover a região de XANES. (b) Transformada de Fourier do sinal total de EXAFS. Modificada da referência [59].</i>	46
<i>Figura 3.6 - Espectro de EXAFS. (a) Transformada de Fourier Inversa; (b) Ajuste do sinal. Modificada da referência [59].</i>	47
<i>Figura 3.7 - Esquema da medida de absorção de raios X. Nas medidas sob pressão a amostra é colocada dentro da célula de pressão e alinhada na posição da amostra na figura.</i>	48
<i>Figura 3.8 - Subtração da pré-borda.</i>	49
<i>Figura 3.9 - Espectro de absorção de raios X normalizado.</i>	49
<i>Figura 3.10 - Esquema do suscetômetro AC.</i>	50
<i>Figura 3.11 - Vista esquemática da célula de pressão. Modificada de [63].</i>	52
<i>Figura 4.1 - Padrão de difração de raios X para a amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ feito para reconhecimento de fase durante o processo de síntese.</i>	55
<i>Figura 4.2 - Padrão de difração de raios X para a amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ feito para reconhecimento de fase durante o processo de síntese.</i>	56
<i>Figura 4.3 - Padrão de difração de raios X para a amostra $\text{Ca}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnReO}_6$ feito para reconhecimento de fase durante o processo de síntese.</i>	57
<i>Figura 4.4 - Padrão de difração de raios X para a amostra $\text{Ca}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnReO}_6$ feito para reconhecimento de fase durante o processo de síntese.</i>	58
<i>Figura 4.5 - Padrão de difração de raios X para a amostra $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ feito para reconhecimento de fase durante o processo de síntese.</i>	59
<i>Figura 4.6 - Padrão de difração de raios X para a amostra $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ feito para reconhecimento de fase durante o processo de síntese.</i>	60
<i>Figura 4.7 Padrão de difração de raios X para a amostra $\text{Ca}_{1,7}\text{Y}_{0,3}\text{MnReO}_6$ feito para reconhecimento de fase durante o processo de síntese.</i>	61
<i>Figura 5.1 - Análise de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$.</i>	63
<i>Figura 5.2 - Estrutura da amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$. (a) Vista do plano ab. (b) Vista ao longo do eixo cristalográfico c.</i>	65

<i>Figura 5.3 - Análise de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$.</i>	66
<i>Figura 5.4 - Estrutura da amostra $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$. (a) Vista do plano ab. (b) Vista ao longo do eixo cristalográfico c.</i>	68
<i>Figura 5.5 - Análise de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$.</i>	70
<i>Figura 5.6 - Estrutura da amostra $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$. (a) Vista do plano ab. (b) Vista ao longo do eixo cristalográfico c.</i>	71
<i>Figura 5.7 - Análise de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra $Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6$.</i>	72
<i>Figura 5.8 - Estrutura da amostra $Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6$. (a) Vista do plano ab. (b) Vista ao longo do eixo cristalográfico c.</i>	74
<i>Figura 5.9 - Comparação entre os parâmetros a e b de rede do composto Ca_2MnReO_6 em função da dopagem com cério e ítrio.</i>	75
<i>Figura 5.10 - Comparação entre o parâmetros c e o volume do composto Ca_2MnReO_6 em função da dopagem com cério e ítrio.</i>	76
<i>Figura 5.11 - Comparação entre o ângulo beta do composto Ca_2MnReO_6 em função da dopagem com cério e ítrio.</i>	77
<i>Figura 5.12 - Padrão de difração de raios X da amostra $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$ sob pressão.</i>	78
<i>Figura 5.13 - Padrão de difração de raios X da amostra $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$ sob pressão.</i>	79
<i>Figura 5.14 - Mudança no padrão de difração de raios X nos picos (110) e (002) da amostra $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$.</i>	80
<i>Figura 5.15 - Mudança no padrão de difração de raios X nos picos (110) e (002) da amostra $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$.</i>	80
<i>Figura 5.16 - Estrutura da amostra $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$ mostrando os planos (110) e (002).</i>	81
<i>Figura 5.17 - Micrografia de elétrons secundários da amostra Ca_2MnReO_6.</i>	82
<i>Figura 5.18 - Micrografia de elétrons secundários da amostra $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$.</i>	82
<i>Figura 5.19 - Micrografia de elétrons secundários da amostra $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$.</i>	83
<i>Figura 5.20 - Micrografia de elétrons secundários da amostra $Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6$.</i>	83
<i>Figura 5.21 - Espectro de absorção das amostras Ca_2MnReO_6 e $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$ na região de XANES plotado junto com os padrões.</i>	85
<i>Figura 5.22 - Espectro de absorção das amostras Ca_2MnReO_6, $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$ e $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$ e dos padrões ReO_2 e ReO_3 na borda L_3 do rênio.</i>	86

<i>Figura 5.23 - Espectro de absorção de raios X na borda K-Mn da amostra $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$ sob pressão.</i>	87
<i>Figura 5.24 - Espectro de absorção da amostra $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$ na borda L_3 do rênio sob pressão.</i>	88
<i>Figura 5.25 - Espectro de absorção da amostra $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$ na borda L_3 do rênio sob pressão.</i>	89
<i>Figura 5.26 - Borda de absorção correspondendo a soma de uma função arco tangente (em vermelho) e duas Lorentzianas (azul e rosa).</i>	90
<i>Figura 5.27 - Segunda derivada para a amostra Ca_2MnReO_6.</i>	91
<i>Figura 5.28 - Segunda derivada para a amostra $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$.</i>	92
<i>Figura 5.29 - Segunda derivada para a amostra $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$.</i>	92
<i>Figura 5.30- Ilustração do desdobramento dos níveis de energia para os diferentes dopantes.</i>	94
<i>Figura 5.31 - Comportamento do desdobramento dos níveis e_g e t_{2g} quando as amostras são submetidas a pressão.</i>	94
<i>Figura 5.32 - Susceptibilidade magnética AC em função da temperatura. O inserto mostra a temperatura de frustração em função da dopagem.</i>	96
<i>Figura 5.33 - Comportamento da temperatura de frustração em função da pressão.</i>	97

Lista de tabelas

<i>Tabela 2.1 - Correlação entre o fator de tolerância e a estrutura cristalina para perovskitas duplas [22].</i>	10
<i>Tabela 2.2 - Configurações eletrônicas que seguem ou não a primeira regra de Hund.</i>	15
<i>Tabela 2.3 - Simetria dos orbitais no metal e no ligante doador σ.</i>	19
<i>Tabela 2.4 - Simetria dos orbitais no metal e no ligante doador σ e π</i>	20
<i>Tabela 4.1 - Fator de tolerância calculado com o programa SPUDS.</i>	62
<i>Tabela 4.2 - Dados estruturais da amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$.</i>	64
<i>Tabela 4.3 - Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico.</i>	64
<i>Tabela 4.4 - Comprimentos de ligação nos octaedros BO_6 e $\text{B}'\text{O}_6$ e ângulos de ligação Mn-O-Re.</i>	64
<i>Tabela 4.5 - Dados estruturais da amostra $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$.</i>	67
<i>Tabela 4.6 - Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico da amostra $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$.</i>	67
<i>Tabela 4.7 - Comprimentos de ligação nos octaedros BO_6 e $\text{B}'\text{O}_6$ e ângulos de ligação Mn-O-Re na amostra $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$.</i>	68
<i>Tabela 4.8- Dados estruturais da amostra $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$.</i>	69
<i>Tabela 4.9 - Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico da amostra $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$.</i>	70
<i>Tabela 4.10 - Comprimentos de ligação nos octaedros BO_6 e $\text{B}'\text{O}_6$ e ângulos de ligação Mn-O-Re na amostra $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$.</i>	71
<i>Tabela 4.11- Dados estruturais da amostra $\text{Ca}_{1,7}\text{Y}_{0,3}\text{MnReO}_6$.</i>	73
<i>Tabela 4.12 - Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico da amostra $\text{Ca}_{1,7}\text{Y}_{0,3}\text{MnReO}_6$.</i>	73
<i>Tabela 4.13 - Comprimentos de ligação nos octaedros BO_6 e $\text{B}'\text{O}_6$ e ângulos de ligação Mn-O-Re na amostra $\text{Ca}_{1,7}\text{Y}_{0,3}\text{MnReO}_6$.</i>	74
<i>Tabela 4.14- Valores da energia dos níveis t_{2g} e e_g.</i>	93

Sumário

Resumo	vi
Abstract	vii
Lista de Figuras	viii
Lista de tabelas	xii
Sumário	xiii
1. Introdução	1
2. Fundamentação teórica	4
2.1. Estrutura perovskita dupla	4
2.2. Teoria do campo cristalino e teoria do orbital molecular	10
2.2.1. Teoria do campo cristalino	11
2.2.1.1. O campo cristalino em compostos octaédricos (O_h)	12
2.2.2. Teoria do orbital molecular	18
2.3. Magnetismo nos sólidos	21
2.3.1. Sólidos de íons com subníveis completamente preenchidos – diamagnetismo	22
2.3.2. Sólidos de íons com subníveis parcialmente preenchidos - paramagnetismo	23
2.3.3. Ferromagnetismo e antiferromagnetismo	25
2.3.4. Forças de interação magnética	27
2.3.5. Frustração magnética	30
2.3.6. Interações magnéticas nas perovskitas duplas – estrutura e configuração eletrônica	32
3. Técnicas experimentais	35
3.1. Difração de raios X	35
3.2. Método de Rietveld	36
3.3. Microscopia eletrônica de varredura	39
3.4. XAS - XANES e EXAFS	41
3.4.1. Região de XANES	43
3.4.2. Região de EXAFS	44
3.5. Medidas de susceptibilidade magnética	50
3.6. Medidas sob pressão hidrostática	51
4. Síntese das amostras	54
4.1. Ca_2MnReO_6	55
4.2. $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$	56
4.3. $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$	58

4.4. $\text{Ca}_{1,7}\text{Y}_{0,3}\text{MnReO}_6$	60
5. <i>Resultados</i>	62
6. <i>Conclusão</i>	98
7. <i>Trabalhos futuros</i>	99
<i>Referências</i>	100

1. Introdução

Os compostos com estrutura perovskita dupla $A_2BB'O_6$ onde, o sítio A é ocupado por um metal alcalino ou alcalino terroso (geralmente Ba , Sr ou Ca) e os sítios B e B' ocupados por metais de transição ou lantanídeos, são conhecidos desde 1960. Recentemente esses materiais têm sido bastante estudados, pois apresentam várias propriedades físicas interessantes como a frustração de spin em sistemas com ordenamento antiferromagnético, interações ferromagnéticas, transições metal-isolante, entre outras.

O interesse por esses compostos surgiu principalmente devido à descoberta da magnetorresistência à temperatura ambiente no composto Sr_2FeMoO_6 [1] e pelo fato de que algumas perovskitas de caráter metálico e ordenamento ferromagnético com T_C acima de 625 K possuem bandas que conduzem spin altamente polarizado. Por essas e outras propriedades, a aplicação desses materiais é bastante promissora no campo da eletrônica de spin [2,3] na construção de dispositivos como junções com tunelamento magnético, sensores magnetoresistivos em campos baixos e dispositivos de injeção de spin [4].

A principal tarefa em relação ao estudo desses compostos é entender as interações magnéticas, os diferentes tipos de magnetismo e sua correlação com a estrutura, a configuração eletrônica e as propriedades de magneto transporte.

A maior riqueza do composto $A_2BB'O_6$ está na grande flexibilidade de variação dos íons B e B' , que podem ser ou não magnéticos e no tamanho do cátion A [5], bem como dopagens eletrônicas que podem ser feitas tanto no sítio A quanto nos sítios B e B' . Assim, esses compostos oferecem um grande número de possibilidades que influenciam suas propriedades estruturais e magnéticas. Dessa forma pode-se escolher uma composição que resulte nas propriedades desejadas. De maneira geral:

- O cátion bivalente A pode ser parcialmente substituído por um cátion tri ou tetravalente – dopagem eletrônica;
- Semi-metais podem ser obtidos escolhendo ambos os íons magnéticos para B e B' [6];
- O sítio A pode ser ocupado por metais alcalinos terrosos com diferentes raios iônicos. A diferença no tamanho desses íons pode causar distorções na estrutura e/ou uma mudança nos ângulos de ligação entre os íons modificando assim as interações magnéticas;

- O sítio B pode ser ocupado por um íon magnético que pode ser um metal de transição de configuração $3d$ ou $4d$ ou um lantanídeo de configuração $4f$ com elétrons localizados e o sítio B' pode ser ocupado por um íon não magnético com elétrons não localizados (ex: Mo^{5+} , Re^{+5} , Re^{+6}), com configuração de gás nobre ou com as camadas $3d$ ou $4d$ completamente preenchidas [5].

Uma classe de perovskita dupla bastante estudada é a que possui como base o átomo de rênio. Essas perovskitas exibem uma variedade de propriedades magnéticas dependendo dos cátions A e B . Por exemplo: o composto $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$ [7] é um isolante, enquanto que o composto $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ tem caráter metálico [8] mudando apenas o cátion B .

Não existem muitas pesquisas sobre as perovskitas dupla com composição $A_2\text{MnReO}_6$ ($A = \text{Ba}$, Sr e Ca). O composto com Ba foi sintetizado por Sleight et al [9]. Eles descreveram que o $\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$ pertence ao grupo espacial $Fm3m$ e é um ferromagnético com natureza isolante. Em 3003, Popov *et al.* [10] reportaram um ordenamento ferrimagnético, com $T_N \sim 120$ K para o mesmo composto. Quando o cátion A é o átomo de Sr a estrutura muda para uma simetria $P 2_1/n$, também com $T_N \sim 120$ K, nesse caso Popov et al. reportaram que esse composto possui frustração de spin [11].

São menores ainda os dados referentes a essa composição quando o átomo A é o Ca . Kato et al. [8] encontrou que o $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$, possui características de um isolante ferromagnético com simetria $P 2_1/n$ e $T_C \sim 110$ K. A partir da análise da irreversibilidade magnética field cooled (FC) e zero field cooled (ZFC) Souza, [12] propôs que essa perovskita possui um comportamento de vidro de spin para uma temperatura de 120 K.

A proposta dessa tese foi analisar os efeitos da pressão hidrostática e química na perovskita dupla $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$. Esse estudo foi feito a partir da substituição parcial do Ca^{2+} pelos íons de terras raras Y^{3+} (5 e 15%) e Ce^{4+} (10%).

A caracterização dos compostos obtidos foram feitas com base em medidas de difração e absorção de raios X sob pressão, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e susceptibilidade magnética AC sob pressão.

A seguir no capítulo 2 são abordados alguns conceitos teóricos necessários para o entendimento das propriedades apresentadas por compostos com estrutura perovskita dupla.

A descrição das técnicas experimentais utilizadas na caracterização das amostras é feita no capítulo 3.

O capítulo 4 traz o processo de preparação das amostras de forma detalhada para cada dopagem realizada.

O capítulo 5 é dedicado aos resultados das análises das medidas experimentais com foco na caracterização estrutural.

Por fim, o capítulo 6 encontra-se a conclusão dessa tese, bem como sugestões para a continuação da pesquisa.

2. Fundamentação teórica

2.1. Estrutura perovskita dupla

Para entender a estrutura perovskita dupla (DP – *double perovskite* em inglês), deve-se primeiro compreender a estrutura da perovskita simples, pois a estrutura DP nada mais é do que uma superestrutura ordenada variante da estrutura perovskita.

O perovskita, como mineral, foi descrita pela primeira vez por G. Rose, em 1839, e recebeu esse nome em homenagem ao mineralogista russo A. von Perovskji [13]. A estrutura perovskita possui estequiometria ABX_3 , onde A e B são cátions, com A geralmente maior do que B ; e X o ânion, sendo geralmente o oxigênio, representando assim um óxido com estrutura perovskita ABO_3 .

Para entender essa estrutura basta imaginar um cubo onde A encontra-se nos vértices, B no centro e, ao redor deste, os oxigênios situados nos centros de cada face em um arranjo octaédrico BO_6 , como na Figura 2.1 (a).

Analisando a estrutura por outro ângulo o cátion A está cercado por 12 oxigênios em um arranjo cuboctaédrico [14]. Assim, a simetria da perovskita ideal é descrita pelo grupo espacial $Pm\bar{3}m$, representada pela estrutura do $SrTiO_3$ (titanato de estrôncio) como na Figura 2.1 (b).

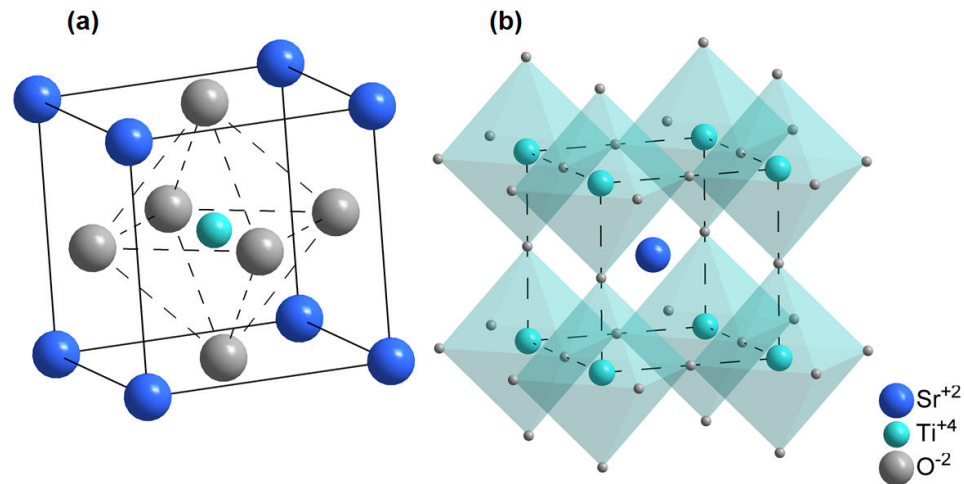


Figura 2.1 – Simetria da perovskita ideal; (a) mostrando o arranjo BO_6 ; (b) representada pelo titanato de estrôncio.

As maiorias das perovskitas se cristalizam em uma estrutura de simetria mais baixa, desviando-se da simetria ideal. A distorção na estrutura perovskita ideal pode ser atribuída a três fatores:

1. Distorção dos comprimentos de ligação do octaedro BO_6 ;
2. Substituições no cátion do sítio B ;
3. Inclinação do octaedro BO_6 .

Os dois primeiros ocorrem devido à instabilidade eletrônica do íon no sítio octaédrico – O efeito Jahn-Teller é um exemplo de instabilidade eletrônica que causa esse tipo de distorção.

O terceiro fator é mais frequente em estruturas do tipo perovskita e se trata da inclinação rígida do octaedro de modo que o compartilhamento de seus vértices seja preservado. Esse tipo de distorção ocorre quando o tamanho do cátion A é pequeno. O resultado é um encurtamento da distância $A-O$ sem causar qualquer tipo de mudança na primeira esfera de coordenação de B (ocorre apenas uma pequena mudança nos ângulos $B-O-B$) [15].

Todas essas mudanças ocorrem porque as ligações dos cátions A e B devem ocorrer de modo com que a estrutura tenha a menor energia possível. Dessa forma, essas mudanças podem ser previstas com base nas características dos cátions A e B . O desvio da estrutura cúbica ideal pode ser obtido através de um fator empírico, chamado fator de tolerância f . Esse fator foi proposto por Goldschmidt (em seu artigo ele chama esse fator de α) levando em consideração um empacotamento fechado de esferas rígidas [16]. O fator de tolerância pode ser calculado de acordo com a equação 2.1.

$$f = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.1)$$

onde:

r_A é o raio do cátion A

r_B é o raio do cátion B

r_O é o raio do oxigênio

O fator de tolerância $f=1$ para uma estrutura cúbica ideal requer um comprimento de ligação $B-O$ menor que o da ligação $A-O$ por um fator de $1/\sqrt{2}$. Quanto mais f se afastar de 1, mais distorcida será a estrutura.

Com a distorção da estrutura, os octaedros sofrem uma inclinação consideravelmente rígida, ou seja, a distância dos comprimentos de ligação $B-O$ no octaedro não muda, mesmo se a distância do comprimento de ligação entre o cátion A com os 12 oxigênios mudar.

A inclinação dos octaedros é descrita pela notação de Glazer [17] que indica a inclinação do octaedro ao longo dos eixos ortogonais do cubo ($[100]$, $[010]$ e $[001]$) usando a seguinte simbologia: a , b , e c representam a magnitude da inclinação, mesma letra indica mesma magnitude. Sobrescritos a elas os símbolos $+$, $-$ ou 0 indicam se a rotação dos octaedros nos eixos ocorrem para dentro do plano – em fase ($+$), para fora do plano – fora de fase ($-$) ou se são ausentes (0). Dois exemplos encontram-se na Figura 2.2.

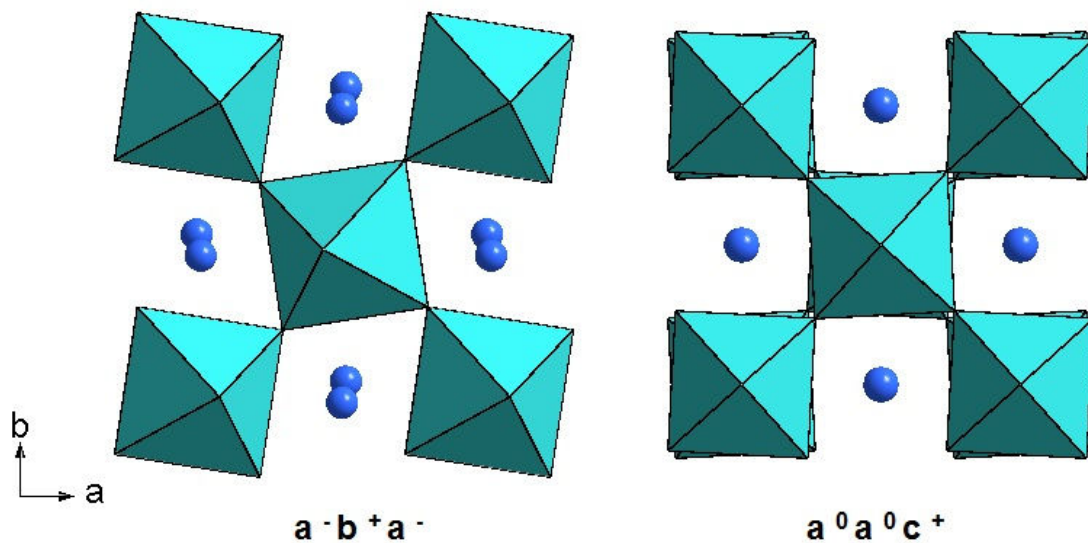
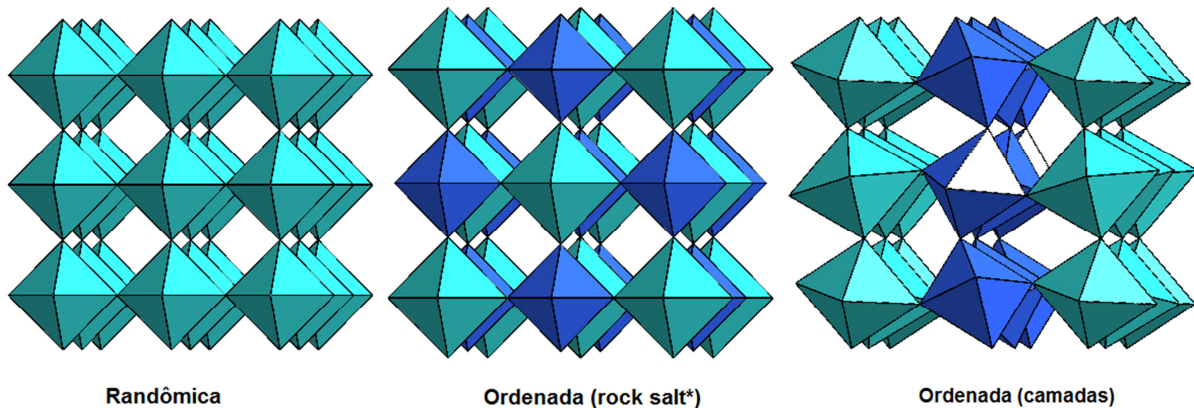


Figura 2.2 - Projeção de duas células unitárias ao longo do eixo c representando os sistemas de rotação $a^- b^+ a^-$ e $a^0 a^0 c^+$.

Outra classe de perovskitas pode ser formada quando os sítios A ou B são ocupados por dois ou mais cátions que podem ser arranjados de maneira ordenada (parcialmente ordenada) ou randômica na estrutura, conforme mostra a Figura 2.3.



*O termo em inglês significa que nessa estrutura os cátions B e B' estão arranjados de maneira similar ao Na e o Cl na halita.

Figura 2.3 - Estrutura do tipo perovskita dupla com os possíveis arranjos dos sítios B e B' .

A perovskita dupla é obtida se o sítio B for ocupado por dois cátions (B e B') de forma ordenada (parcialmente ordenada) resultando em uma estequiometria $A_2BB'O_6$. Como já foi dito anteriormente, o sítio A é ocupado por um cátion bivalente ou trivalente e o sítio $B(B')$ por metais de transição. Dependendo do tipo e valência nominal dos átomos B e B' o arranjo pode ocorrer de duas maneiras: em um arranjo do tipo *rock salt*, bastante comum nas perovskitas duplas ou em um arranjo em camadas (Figura 2.3) do qual são conhecidos poucos exemplos [18].

O ordenamento pode ser determinado de maneira empírica. Se a diferença entre as cargas de B e B' for < 2 e entre seus raios iônicos for $< 0,2 \text{ \AA}$, há uma preferência por um arranjo randômico. Se a diferença na valência for ≥ 2 o arranjo preferido é o *rock salt*. O arranjo em camadas ocorre raramente, quando as diferenças de valências e dos raios iônicos estiverem na fronteira que determina os dois arranjos anteriores.

O que ocorre de fato é que as perovskitas duplas ordenadas, na realidade são parcialmente ordenadas. Certa quantidade de B e B' pode estar misturada, ou seja, o cátion B pode ocupar alguns sítios do cátion B' e vice versa.

Para determinar o desvio da perovskita dupla de sua simetria ideal, é necessário introduzir um parâmetro que descreva o grau de desordem nos sítios B e B' . Esse fator é chamado de desordem local α e é definido pela expressão 2.2.

$$\alpha = \frac{R}{F} \quad (2.2)$$

onde:

R é a ocupância mixta refinada

F é a ocupância total

$$A_2(B_{1-\alpha}B'_\alpha)(B'_{1-\alpha}B_\alpha)O_6$$

O valor de R pode ser obtido facilmente através do refinamento pelo método de Rietveld. A perovskita totalmente ordenada é obtida se $\alpha = 0$ e um arranjo desordenado deve ser obtido se $\alpha = 0,5$.

Pelo fato de não existirem sítios B distintos, o ordenamento de B e B' implicará em uma mudança na simetria e a estrutura cúbica ideal será descrita pelo grupo espacial $Fm\bar{3}m$, com parâmetros de cela duplicados ($2a_p \times 2a_p \times 2a_p$; a_p = parâmetro da cela da perovskita ideal) refletindo a estrutura perovskita. As distorções que levam a estrutura a uma simetria mais baixa ocorrem devido aos mesmos fatores que distorcem a perovskita simples.

As perovskitas duplas com baixa simetria estrutural podem ser submetidas a várias transições de fase para atingirem uma simetria mais alta pelo aumento da temperatura e/ou aumento do cátion no sítio A . Assim, em alguns casos, como mudanças no sítio A , não ocorre apenas a inclinação do octaedro. É importante também saber em quais grupos a perovskita dupla se cristaliza.

A partir de análises teóricas Howard *et al.* [19] relataram 12 grupos espaciais possíveis para perovskitas duplas, considerando apenas a inclinação dos octaedros para determinar o desvio da estrutura cúbica. Os grupos e subgrupos dispostos na Figura 2.4 estão relacionados mediante transições de fase de primeira e segunda ordem segundo os critérios da teoria de Landau.

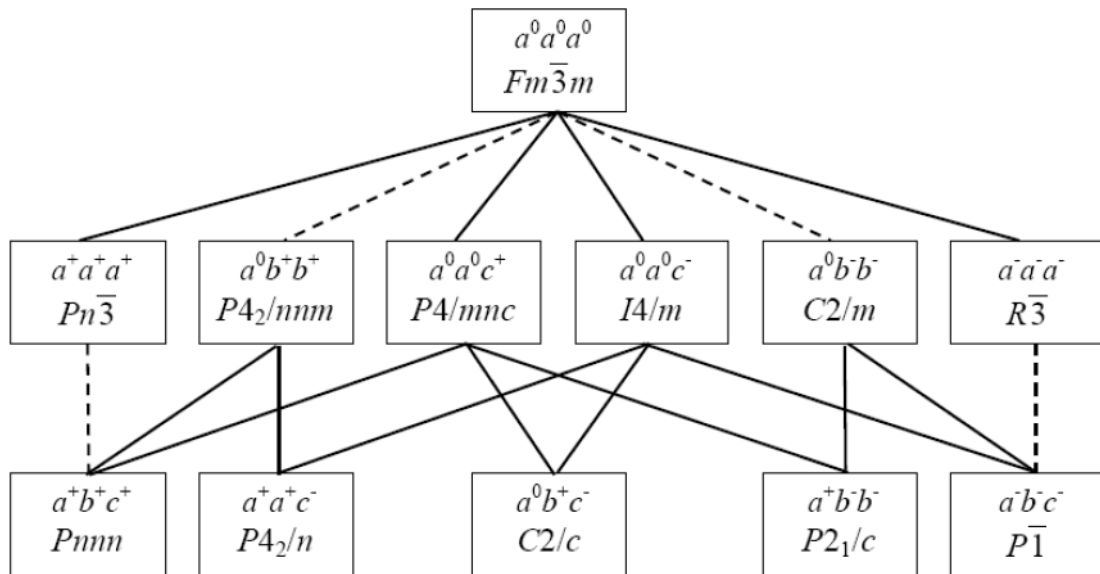


Figura 2.4 - Classificação dos 12 grupos espaciais possíveis para as perovskitas duplas derivados a partir da inclinação dos octaedros. As linhas tracejadas representam transições de fase de segunda ordem [19].

A transição entre diferentes simetrias se dá, usualmente por saltos, produzindo-se uma reestruturação súbita da rede cristalina. Esse tipo de transição de fase é de primeira ordem. Outro tipo de transição entre simetrias diferentes em que as propriedades do corpo variam continuamente também pode ocorrer. Esse tipo de transições são as chamadas transições de fase de segunda ordem e só ocorrem se uma das fases possuir simetria mais elevada que a outra. Assim, é impossível uma transição de segunda ordem entre um sistema hexagonal e um cúbico [20].

Por fim o fator de tolerância pode ser adaptado para as perovskitas duplas. De maneira geral, para uma perovskita dupla com sítio A misto $A_{2-x}A'_xBB'O_6$, o fator de tolerância pode ser obtido de acordo com a equação 2.3 [10]

$$f = \frac{\left(1 - \frac{x}{2}\right)r_A + \frac{x}{2}r_{A'} + r_O}{\sqrt{2}\left(\frac{r_B}{2} + \frac{r_{B'}}{2} + r_O\right)} \quad (2.3)$$

onde r_A , $r_{A'}$, r_B , $r_{B'}$ são os raios iônicos dos cátions e r_O é o raio do oxigênio

Em geral o fator de tolerância é calculado a partir dos valores dos raios iônicos publicados por Shannon [21] e a partir do seu valor pode-se prever o tipo de estrutura cristalina de acordo com os valores da Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Correlação entre o fator de tolerância e a estrutura cristalina para perovskitas duplas [22].

Fator de tolerância f	Estrutura cristalina
$> 1,05$	hexagonal
$1,05 - 1,00$	cúbica
$1,00 - 0,97$	tetragonal
$< 0,97$	monoclínica ou ortorrômbica

Existem programas que preveem a ordem e desordem na estrutura perovskita dupla. Um software bastante utilizado para fazer previsões dessa estrutura é o SPuDS [23]. Esse software fornece informações a respeito do sistema cristalino, que é previsto pelo fator de tolerância, distorções na inclinação dos octaedros, grupo espacial, possíveis posições dos sítios atômicos, distorção Jahn-Teller, etc. Esse programa é bastante utilizado em cristalografia, pois fornece parâmetros iniciais da estrutura que podem ser tomados como ponto de partida em refinamentos através do método de Rietveld, quando a estrutura for desconhecida.

2.2. Teoria do campo cristalino e teoria do orbital molecular

Os metais de transição são caracterizados por possuírem os orbitais do subnível d incompletos. Esses orbitais encontram-se espacialmente orientados como mostra a Figura 2.5.

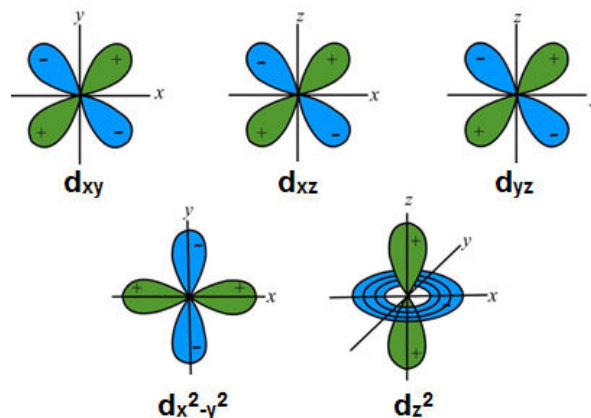


Figura 2.5 - Projeção espacial dos orbitais do subnível d . Modificada de: <http://zeus.qui.ufmg.br>. Acesso em 11/01/2013.

A importância de se conhecer a forma desses orbitais se dá pelo fato de que as interações entre os átomos dos metais de transição com qualquer outro íon ocorrerá por meio dos elétrons que estão situados nos orbitais incompletos da camada mais externa, que nesse caso é a camada *d*.

2.2.1. Teoria do campo cristalino

O campo cristalino é o campo eletrostático que a rede cria sobre os íons. Esse campo gera consequências para as propriedades magnéticas dos materiais e seus efeitos estão diretamente relacionados à simetria da rede cristalina.

Os íons, quando estão separados uns dos outros, se comportam como entidades atômicas. Quando esses se encontram em um sólido, além dos efeitos que ocorrem para um átomo livre, tem-se um desdobramento do campo cristalino e, no caso de íons de metais de transição, um “quenching” do momento angular orbital.

A teoria do campo cristalino é baseada em um sólido iônico onde cada átomo doa ou recebe elétrons de maneira a atingir uma configuração mais estável. O íon central (M) é rodeado por íons de cargas opostas, chamados de ligantes (L). Que por sua vez, produzem uma energia eletrostática $eV(r_i, \theta_i, \phi_i)$ sobre o íon central. Incluindo essa energia na Hamiltoniana do íon central tem-se [24]:

$$H = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{p_i^2}{2m} \right) - \frac{e^2 Z}{r_i} \right] + \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \sum_{i=1}^n eV(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad (2.4)$$

que pode ser escrita da seguinte forma:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{so} + H_{cc}$$

onde

$$H_0 = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{p_i^2}{2m} \right) - \frac{e^2 Z}{r_i} \right] \text{ é a Hamiltoniana para o átomo livre;}$$

$$H_{ee} = \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \text{ é a interação elétron-elétron;}$$

$$H_{so} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \text{ é a interação spin-órbita e;}$$

$$H_{cc} = \sum_{i=1}^n eV(r_i, \theta_i, \phi_i) \text{ é a interação do campo cristalino.}$$
(2.5)

Dependendo das magnitudes relativas do campo cristalino e a interação spin-órbita o campo cristalino pode ser classificado como:

- Campo cristalino forte – separa o acoplamento L - S dos elétrons atômicos. O momento angular orbital é bloqueado pela força do campo cristalino. Ocorre principalmente em metais de transição cujas camadas $3d$ são incompletas.
- Campo cristalino médio – o campo cristalino possui magnitude comparável à interação spin-órbita, bloqueando parcialmente o momento angular orbital. Um bom exemplo desse caso são os metais Co^{2+} e Ni^{2+} .
- Campo cristalino fraco – quando o campo cristalino é pequeno se comparado à interação spin-órbita. É comum nos íons terras raras, pois a camada $4f$ interage diretamente com os elétrons dos íons a sua volta.

O potencial cristalino pode ser encontrado somando-se o potencial de cargas pontuais dos primeiros vizinhos, segundo vizinhos, etc. Dessa forma, o potencial cristalino não exibe simetria esférica e sim, a simetria da rede cristalina [25].

2.2.1.1. O campo cristalino em compostos octaédricos (O_h)

Em uma coordenação octaédrica o metal está cercado por seis ligantes (íons negativos) formando um octaedro. Para entender o efeito da aproximação desses seis ligantes negativos sobre a energia dos orbitais d do metal, deve-se conhecer a forma e tipo dos orbitais d

mostrados na Figura 2.5 e observar como esses orbitais estão distribuídos no octaedro. Os orbitais d estão distribuídos espacialmente de acordo com a Figura 2.6.

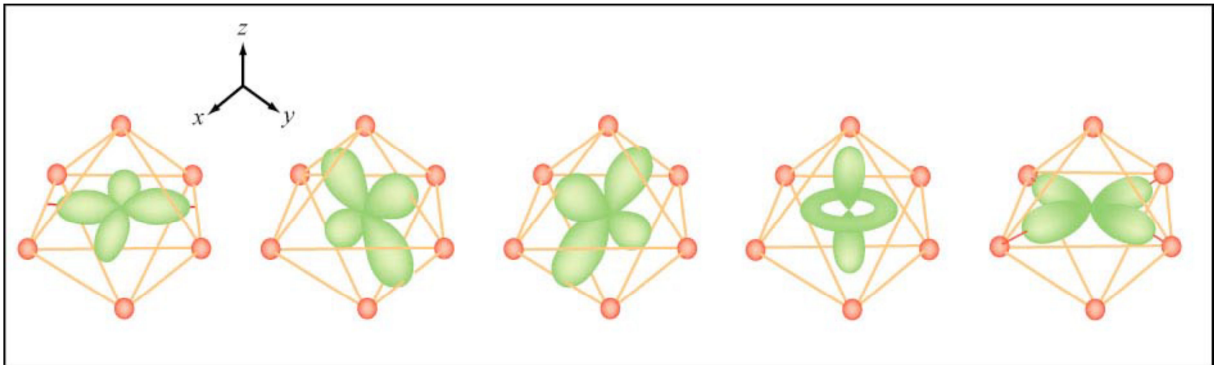


Figura 2.6 Distribuição espacial dos orbitais d de um metal com coordenação octaédrica. Fonte: MIT OpenCourseWare. Disponível em: <http://ocw.mit.edu> acesso em 11/01/2013.

As cargas pontuais do ligante (L) estão direcionadas para os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ do metal (M^{n+}) resultando em uma grande repulsão. Essa repulsão causa uma desestabilização de igual modo nesses orbitais de forma com que eles sejam degenerados.

Os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} estão distribuídos entre as cargas pontuais do ligante fazendo com que a repulsão seja menor tornando esses orbitais mais estabilizados em relação aos orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$. Os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} são degenerados, pois se estabilizam da mesma maneira [26].

Dessa forma o conjunto de orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ denominados e_g se diferencia energeticamente do conjunto de orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} denominados t_{2g} . Os orbitais e_g possuem maior energia e formam ligações do tipo σ no complexo octaédrico. Já os orbitais t_{2g} têm sua energia diminuída e forma ligações do tipo π . É essa diferença de energia entre esses conjuntos de orbitais que é chamada de parâmetro do campo cristalino e é igual a $10 Dq$.

Cada elétron no metal situado em um orbital t_{2g} estabilizará o complexo em $-4 Dq$ enquanto cada elétron em um orbital e_g desestabilizará o complexo em $+6 Dq$ conforme mostrado na Figura 2.7 [27].

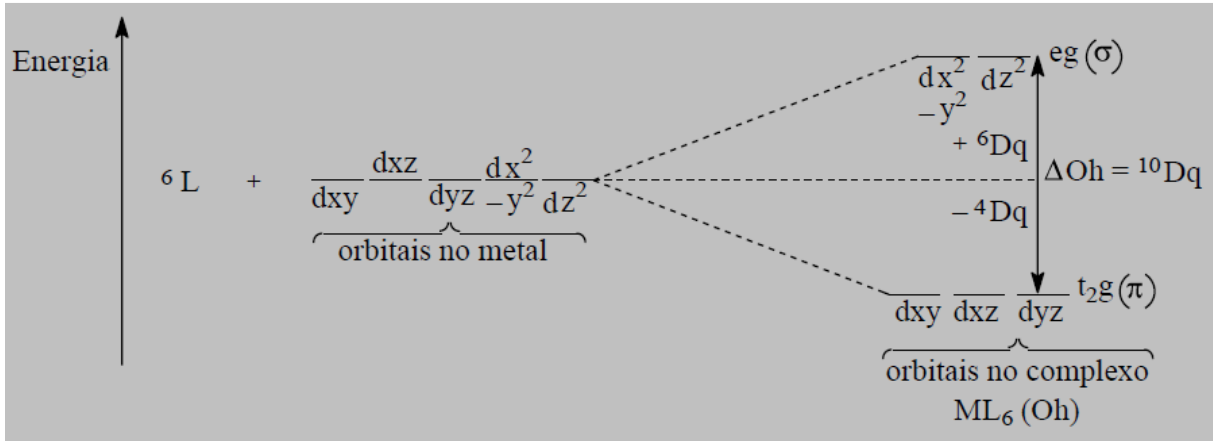


Figura 2.7 - Ação do campo cristalino de 6 ligantes sobre os orbitais d do metal em um complexo octaédrico [27].

O parâmetro do campo cristalino pode ser determinado através da equação 2.6 [28]

$$Dq = \frac{1}{6} \frac{Z_{eff} e^2 \langle r^4 \rangle_d}{(4\pi\epsilon_0) R^5} \quad (\text{no SI}) \quad (2.6)$$

onde:

Z_{eff} é a carga efetiva do ligante;

e é a carga do elétron;

r é o raio médio dos elétrons no orbital d do metal e;

R é a distância do metal ao ligante.

A energia de estabilização do campo cristalino (EECC) pode ser calculada com base na configuração eletrônica do metal e do campo eletrostático exercido pelos ligantes no complexo.

Metais com configuração d^1 , d^2 e d^3 formam complexos octaédricos estáveis, preenchendo os orbitais t_{2g} de menor energia. Para um metal com configuração d^4 têm-se duas opções para o preenchimento dos orbitais (Figura 2.8). O quarto elétron pode ou não seguir a primeira regra de Hund¹ preenchendo um orbital e_g . O elétron nessa configuração, contribui para a desestabilização do complexo aumentando a repulsão P. Dessa forma, dependendo da distribuição dos elétrons nos orbitais e_g e t_{2g} teremos uma configuração de spin baixo, relacionada a um valor grande de $10 Dq$ ou Δ , ou de spin alto, relacionada a um baixo valor de $10 Dq$.

¹ As regras de Hund serão discutidas posteriormente.

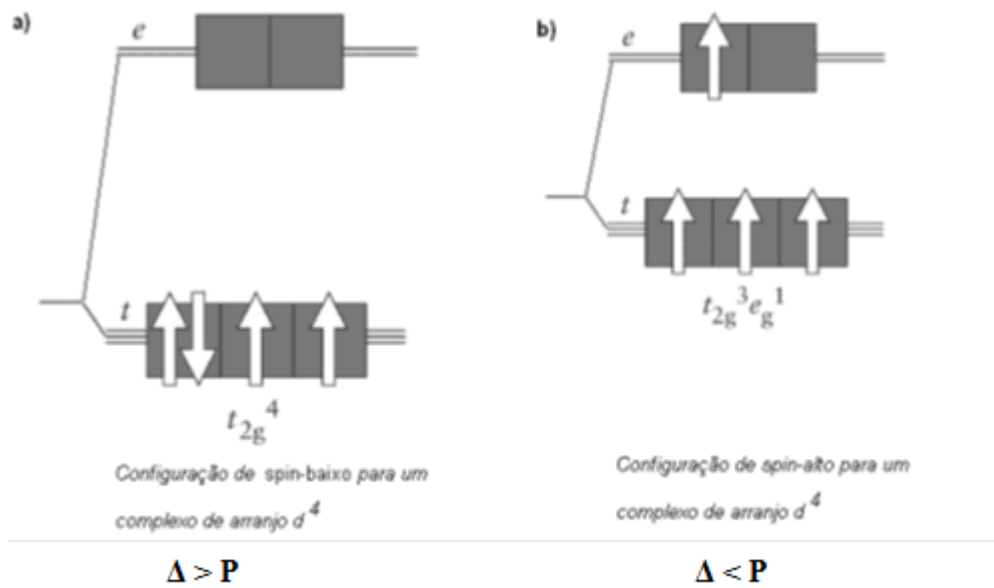


Figura 2.8 - Configuração eletrônica para um sistema d^4 . (a) Configuração de spin baixo. (b) configuração de spin alto.

A distribuição dos elétrons nos orbitais poderá ou não seguir a primeira regra de Hund. A Tabela 2.2 mostra um panorama geral de quando essa regra deve ser seguida e Figura 2.9 mostra as possíveis configurações de spin.

O parâmetro do campo cristalino dependerá de alguns fatores como, simetria do campo (número de ligantes), número de oxidação do metal, identidade do metal (acoplamento spin-órbita baixo ou alto) e da natureza do ligante.

Tabela 2.2 - Configurações eletrônicas que seguem ou não a primeira regra de Hund.

Configuração	Natureza do metal e ligante	Distribuição eletrônica
d^1, d^2, d^3, d^8, d^9 e d^{10}	independe	Segue a regra de Hund
d^4, d^5, d^6 e d^7	metal spin alto + ligante de campo fraco	Segue a regra de Hund
d^4, d^5, d^6 e d^7	Metal de spin baixo + ligante de campo forte	Não segue a regra de Hund

e_g	$\underline{\quad}$ $\underline{\quad}$	$\underline{\quad}$ $\underline{\quad}$	$\underline{\quad}$ $\underline{\quad}$	$\underline{\quad}$ \uparrow	$\underline{\quad}$ $\underline{\quad}$	$\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$	$\underline{\quad}$ $\underline{\quad}$
t_{2g}	$\underline{\quad}$ $\underline{\quad}$ \uparrow	$\underline{\quad}$ $\underline{\quad}$ \uparrow	$\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$	$\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$	$\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$	$\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$	$\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$
	d^1	d^2	d^3	d^4 spin alto	d^4 spin baixo	d^5 spin alto	d^5 spin baixo
e_g	$\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$	$\underline{\quad}$ $\underline{\quad}$	$\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$	$\underline{\quad}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$	$\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$	$\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$	$\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$
t_{2g}	$\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$	$\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$	$\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$	$\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$	$\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$	$\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$	$\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$ $\frac{1}{\underline{\quad}}$
	d^6 spin alto	d^6 spin baixo	d^7 spin alto	d^7 spin baixo	d^8	d^9	d^{10}

Figura 2.9 - Confiração do spin em sistemas d^n .

Até agora a abordagem referiu-se apenas a complexos octaédricos com simetria O_h . Nessa simetria, a distância do metal aos seis ligantes é a mesma, ou seja, o octaedro é perfeito. Em algumas situações esse octaedro pode sofrer distorções. Por exemplo: ligação do metal com o ligante pode ser maior em uma direção do que nas outras duas.

Supondo o caso em que as duas ligações na direção z sofra um aumento. Isso resultaria em uma interação menor dos ligantes com o orbital d_z^2 , induzindo um encurtamento nas quatro ligações no plano xy causando um aumento da interação dos ligantes com o orbital $d_{x^2-y^2}$. O caso oposto aconteceria se as duas ligações na direção z encurtassem.

Essa mudança nos comprimentos das ligações na direção z é conhecida como distorção tetragonal D_{4h} da estrutura octaédrica, que por sua vez, faz com que o octaedro perca simetria, mas, preservando seu centro de inversão. Isso faz com que o conjunto de orbitais e_g e t_{2g} degenerados perca a degenerescência. A quebra da degenerescência nesses orbitais é conhecida como efeito Jahn Teller [27].

O efeito considera que uma estrutura onde os orbitais são degenerados é instável, existindo outra possibilidade de estrutura com simetria mais baixa, que remove a degenerescência minimizando a energia de modo a estabilizar a estrutura [29].

As distorções tetraédricas serão mais pronunciadas em configurações duplamente degeneradas com desequilíbrio no preenchimento dos orbitais e_g . Pode ocorrer de maneira menos pronunciada para configurações triplamente degeneradas devido às orientações dos orbitais t_{2g} e a efeitos de blindagem. Apenas os estados degenerados estão sujeitos ao efeito Jahn Teller. A Figura 2.10 mostra a degenerescência para várias configurações para sistemas d^n .

Degenerescência	d^n Configuração	$t_{2g}e_g$ Configuração
triplamente degenerados	d^1	t_{2g}^1
	d^2	t_{2g}^2
	d^4 spin baixo	t_{2g}^4
	d^5 spin baixo	t_{2g}^5
	d^6 spin alto	$t_{2g}^4 e_g^2$
	d^7 spin alto	$t_{2g}^5 e_g^2$
duplamente degenerados	d^4 spin alto	$t_{2g}^3 e_g^1$
	d^7 spin baixo	$t_{2g}^6 e_g^1$
	d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$
Não degenerados	d^3	t_{2g}^3
	d^6 spin alto	$t_{2g}^3 e_g^2$
	d^6 spin baixo	t_{2g}^6
	d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$
	d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$

Figura 2.10 - Estados fundamentais d^n degenerados e não degenerados.

De acordo com o tipo de distorção ocorrida no octaedro podemos ter valores altos ou baixos para Dq . A Figura 2.11 mostra a distorção tetragonal quando há um encurtamento ou alongamento do eixo z .

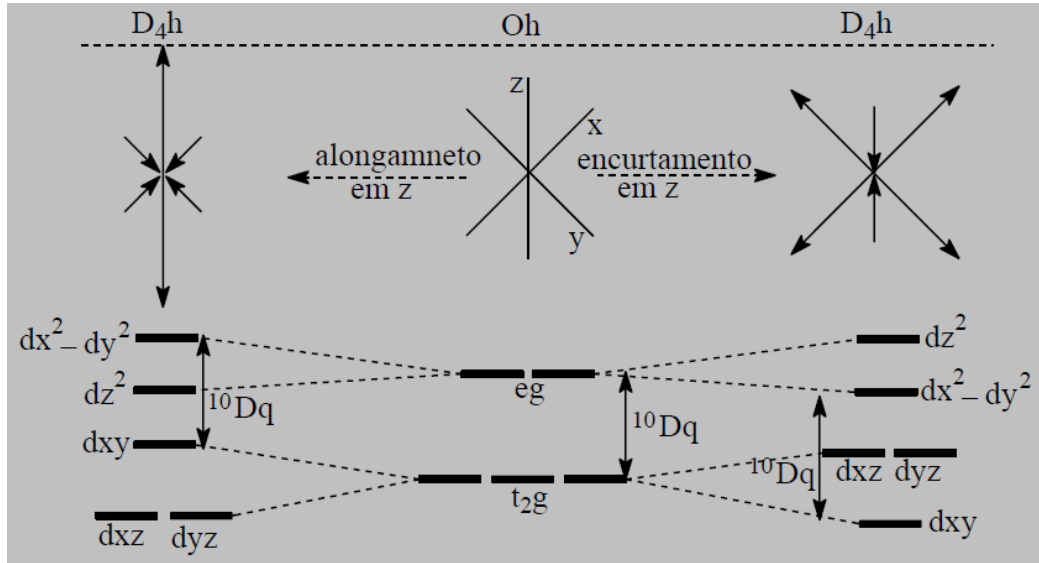


Figura 2.11 - Distorção tetragonal - Efeito Jahn Teller [27].

2.2.2. Teoria do orbital molecular

A abordagem relativa à teoria do orbital molecular será feita de maneira qualitativa e aplicada apenas para complexos octaédricos.

Na teoria do orbital molecular a ligação entre o metal e o ligante é descrita em termos de um único orbital [30]. À medida que os orbitais do metal e do ligante se aproximam ocorre uma sobreposição dos orbitais formando assim, um orbital molecular. Os elétrons situados em orbitais moleculares ligantes ocupam o espaço entre os dois núcleos e as forças eletrostáticas entre os elétrons e os núcleos unem a estrutura.

Existem três condições necessárias para a sobreposição dos orbitais resulte em uma ligação:

- A simetria dos orbitais deve permitir que regiões com o mesmo sinal de ψ se sobreponham;
- As energias dos orbitais atômicos devem ser próximas;
- A distância entre os átomos deve permitir a sobreposição de maneira que não haja repulsão entre os elétrons e entre os núcleos [31].

Em uma coordenação em torno de um metal, os ligantes podem ser classificados em três categorias de acordo com suas características: (1) apenas doadores σ ; (2) doadores σ e π e; (3) doadores σ e receptores π^* .

1. Ligantes doadores σ

Em um complexo octaédrico, a simetria dos orbitais do metal e do ligante está disposta na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Simetria dos orbitais no metal e no ligante doador σ .

Orbitais do metal	Orbitais do ligante
s..... a_{1g}	a_{1g}
p_x, p_y, p_z t_{1u}	t_{1u}
d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} t_{2g}	e_g
$d_z^2, d_x^2 - y^2$ e_g	

Orbitais do metal aptos a formar a ligação σ são: a_{1g} , t_{1u} e e_g e nesse caso os orbitais t_{2g} não serão ligantes. Os orbitais de mesma simetria irão se combinar para formar um orbital molecular de acordo com a Figura 2.12.

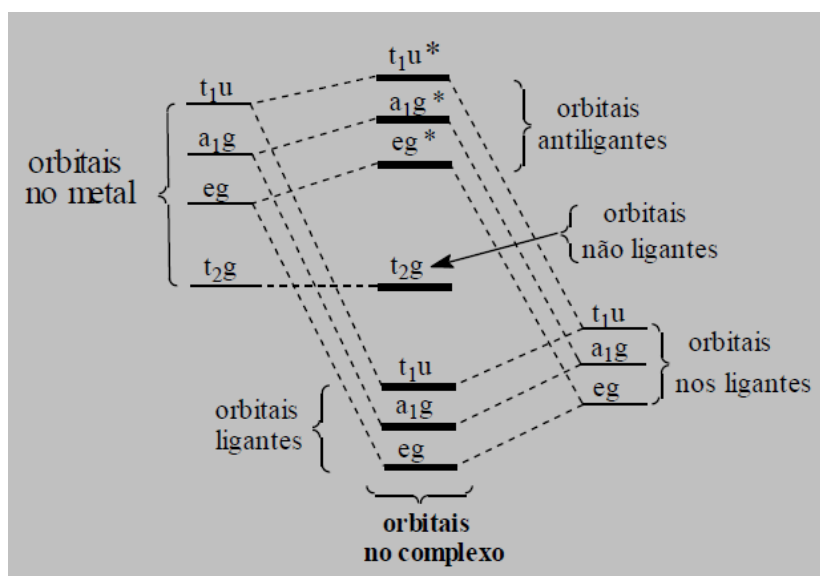


Figura 2.12 - Diagrama de orbital molecular para um complexo octaédrico (O_h) formado de ligantes doadores σ [27].

2. Ligantes doadores σ e π

Nesse caso os orbitais de simetria π nos ligantes irão fazer combinações lineares com os orbitais de simetria π (t_{2g}) no metal. Os orbitais s e p_z dos ligantes fazem ligações σ com os orbitais do metal enquanto que os orbitais p_x e p_y fazem ligações π . A simetria dos orbitais do metal e do ligante doador σ e π está disposta na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Simetria dos orbitais no metal e no ligante doador σ e π

Orbitais do metal	Orbitais do ligante
s a_{1g}	s $a_{1g}; t_{1u}; e_g$ (σ)
p_x, p_y, p_z t_{1u}	p_z $a_{1g}; t_{1u}; e_g$ (σ)
d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} t_{2g}	$p_x; p_y$ $t_{1g}; t_{2g}; t_{1u}; t_{2u}$ (π)
$d_z^2, d_x^2-y^2$ e_g	

Os orbitais de mesma simetria irão se combinar para formar os orbitais moleculares conforme mostra a Figura 2.13.

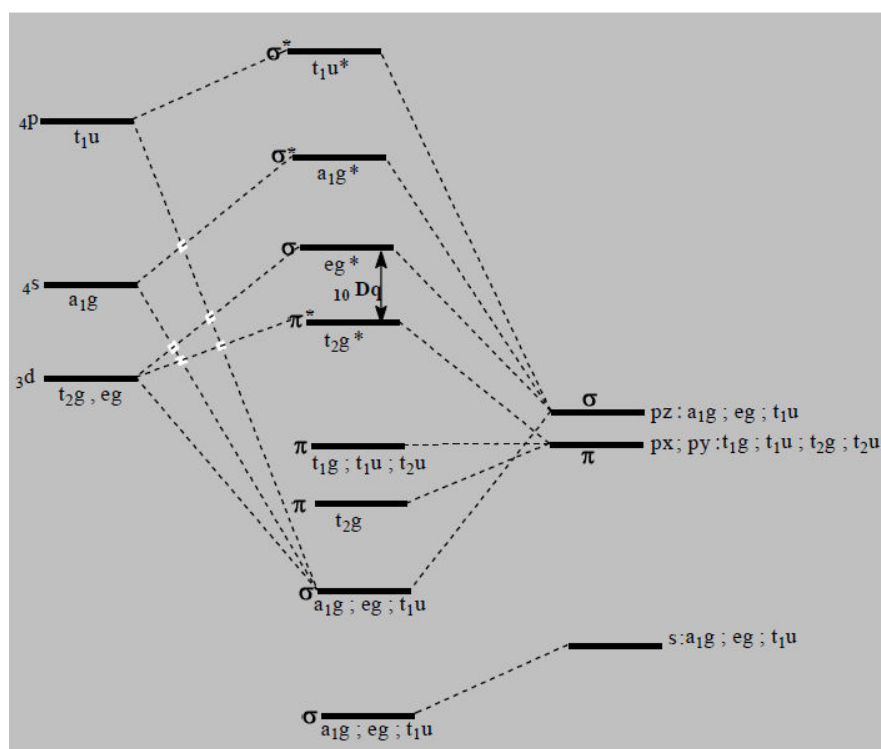


Figura 2.13 - Diagrama de orbital molecular para um complexo octaédrico (O_h) formado de ligantes doadores σ e π [27].

3. Ligantes doadores σ e aceptores π^*

Ligantes desse tipo possuem orbitais vazios com energia mais alta do que os orbitais do metal. Dessa forma, há uma retro doação dos elétrons do metal para esse orbital vazio. O ligante faz uma doação σ ao metal que fica com excesso de elétrons. Esse excesso de elétrons por sua vez é devolvido ao ligante através do orbital π^* . Esse mecanismo contribui para fortalecer a ligação química no complexo [27].

Observações a serem feitas sobre a teoria do orbital molecular:

- O preenchimento dos orbitais moleculares será feito com base no princípio de Pauli e as regras de Hund;
- Na teoria do orbital molecular os níveis t_{2g} e e_g^* correspondem aos níveis t_{2g} e e_g da teoria do campo cristalino;
- O desdobramento dos níveis de energia tem razões diferentes entre a teoria do orbital molecular e a teoria do campo cristalino. Na primeira ocorre em consequência da formação dos orbitais moleculares enquanto que na segunda ocorre devido à repulsão eletrostática [32].

2.3. Magnetismo nos sólidos

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

Em um átomo, nas camadas eletrônicas completamente preenchidas os momentos dos elétrons são cancelados, mas nas camadas parcialmente preenchidas a soma dos momentos dos elétrons pode não ser nula fazendo com que esse átomo adquira um momento magnético.

Em um sólido os momentos magnéticos dos átomos podem interagir entre si produzindo diferentes estados ordenados dependendo do tipo de interação magnética entre eles. O comportamento magnético desses sólidos pode ser determinado através da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um campo magnético externo aplicado.

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

$$M = \chi H \quad (2.7)$$

onde:

M é a magnetização adquirida;

χ é a susceptibilidade magnética e;

H é o campo magnético aplicado.

Assim, determinando o comportamento da susceptibilidade magnética do material pode-se inferir como deve ser sua resposta a um campo magnético aplicado, ou seja, determinar qual é o ordenamento magnético que o material possui.

2.3.1. Sólidos de íons com subníveis completamente preenchidos – diamagnetismo

Como foi dito anteriormente, o magnetismo surge devido às camadas incompletas do átomo. O caso mais simples é o de um sólido composto por íons com todos os subníveis eletrônicos preenchidos. Nesse caso, os íons possuem momento angular e de spin nulo em seu estado fundamental.

A susceptibilidade para esse tipo de sólido resulta em um valor negativo. Quando isso ocorre dizemos que esse material é diamagnético e o campo induzido por ele é oposto ao campo magnético externo aplicado – a magnetização é contrária ao campo aplicado.

Os cálculos para susceptibilidade magnética em sólidos desse tipo não serão explicitados aqui, pois as amostras estudadas nessa tese não apresentam diamagnetismo.

2.3.2. Sólidos de íons com subníveis parcialmente preenchidos - paramagnetismo

O preenchimento dos orbitais atômicos já foi discutido para formação de complexos de spin alto e spin baixo, mas não de maneira abrangente. Agora será feita uma discussão mais ampla a respeito desse preenchimento para íons no estado fundamental.

Considere o caso em que os íons no sólido possuem todos os subníveis preenchidos exceto um, resultando em um momento angular e momento eletrônico de spin não nulo.

Se os elétrons nesse íon não interagissem entre si, poderíamos colocar esses elétrons em n níveis e o estado fundamental desse íon seria degenerado. Mas, a degenerescência é quebrada devido à interação Coulombiana entre os elétrons e ao acoplamento spin-órbita. Com exceção dos átomos pesados (acoplamento spin-órbita elevado), podemos preencher esses orbitais de acordo com as regras descritas a seguir:

- **Acoplamento de Russel - Saunders ($\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$)** - A configuração eletrônica do íon pode ser descrita pelos números quânticos L , L_z , S , S_z , J e J_z .
- **Primeira regra de Hund** - O elétron que ocupa o menor nível de energia tem maior valor de S .
- **Segunda regra de Hund** - O acoplamento spin-órbita favorece um valor máximo de J se a camada estiver com mais da metade da camada preenchida e, favorece um valor mínimo de J se a camada tiver menos da metade preenchida [33].

Nos materiais em que os íons possuem um subnível incompleto, os momentos magnéticos orbital e de spin não se cancelam completamente fazendo com que o material tenha momentos magnéticos microscópios permanentes. Na ausência de campo magnético externo, esses momentos apontam aleatoriamente de modo a se cancelarem fazendo com a magnetização seja nula.

Quando um campo magnético é aplicado, os momentos atômicos se alinham na direção do campo resultando em uma magnetização positiva, ou seja, em um valor positivo para a susceptibilidade magnética. Se não houver forças de oposição, os momentos tendem a se alinhar totalmente. Mas, a agitação térmica se opõe a essa tendência fazendo com que os momentos se alinhem ao acaso. Assim, quando maior for a temperatura, maior será a

tendência dos momentos se alinharem aleatoriamente e, como resultado, uma diminuição da susceptibilidade magnética.

As primeiras medidas de susceptibilidade em função da temperatura foram feitas por Pierre Curie (apud [34]). Ele descobriu que a susceptibilidade para materiais paramagnéticos varia com o inverso da temperatura podendo ser escrita de acordo com a equação (2.8) que é conhecida como Lei de Curie

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.8)$$

onde:

χ é a susceptibilidade;
 C é a constante de Curie e;
 T é a temperatura.

Essa equação pode ser escrita de maneira mais geral na forma da equação 2.9

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.9)$$

Onde θ é uma constante dada em unidade de temperatura.

A equação 2.9 é conhecida como Lei de Curie-Weiss, e recai na Lei de Curie quando θ é zero. Para sólidos paramagnéticos podemos escrever a Lei de Curie como:

$$\chi = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2 p^2}{K_B T} \quad (2.10)$$

onde:

N é o número de átomos;
 V é o volume;
 μ_B é o magneton de Bohr;
 k_B é a constante de Boltzmann e;
 p é o número de magneton efetivo de Bohr.

O número de magneton efetivo de Bohr é dado por:

$$p = g(JLS)[J(J+1)]^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

onde g é o fator de Landé.

O valor de p pode ser calculado pelo coeficiente $1/T$ na susceptibilidade medida [33].

2.3.3. Ferromagnetismo e antiferromagnetismo

A Lei de Curie dada pela equação 2.8 leva em consideração que o alinhamento dos momentos magnéticos dos íons é influenciado apenas pela temperatura e pelo campo magnético aplicado. Muitos paramagnetos não obedecem a essa lei, mas sim o caso mais geral - a Lei de Curie-Weiss dada pela equação 2.9.

Essa adaptação da lei de Curie, proposta por P. Weiss e surge pelo fato de que os momentos elementares interagem uns com os outros. Ele sugeriu que essa interação poderia ser expressa através de um campo, ao qual ele denominou campo molecular (também conhecido como campo médio), proporcional à magnetização:

$$H_m = \gamma M \quad (2.12)$$

onde:

H_m é o campo molecular e;

γ é a constante de campo molecular.

O campo que age no material é então:

$$H_t = H_m + H \quad (2.13)$$

A Lei de Curie será escrita de maneira

$$\chi = \frac{M}{\rho H} = \frac{C}{T}$$

Substituindo H por H_t

$$\chi = \frac{M}{\rho(H + \lambda M)} = \frac{C}{T}$$

Resolvendo para M

$$M = \frac{\rho CH}{T - \rho C \gamma}$$

Temos,

$$\chi = \frac{M}{\rho H} = \frac{C}{T - \rho C \gamma} = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.14)$$

Dessa maneira $\theta = \rho C \gamma$ representa a força de interação devido ao campo de constante molecular γ .

O valor de θ é muito importante, porque ele nos fornece o tipo de interação (J) que está ocorrendo entre os íons. Seu valor pode ser obtido facilmente através da curva de $1/\chi$ em função de T . De acordo com θ a interação pode ser:

- Ferromagnética - $\theta > 0$ - O campo molecular age no mesmo sentido do campo aplicado de forma a alinhar os momentos magnéticos elementares na direção desse campo e paralelos uns aos outros aumentando a susceptibilidade.
- Antiferromagnética - $\theta < 0$ - O campo molecular age de maneira oposta ao campo aplicado diminuindo a susceptibilidade. Nesse ordenamento, os momentos magnéticos são alinhados em pares com sentido inverso uns com os outros.

A curva característica de $1/\chi$ em função de T e de χ em função de T para $\theta = 0$, $\theta > 0$ e $\theta < 0$ pode ser visualizada na Figura 2.14. É válido ressaltar também que a temperatura crítica acima da qual o ordenamento magnético se desfaz em um ferromagneto T_C é chamado de temperatura de Curie e em um antiferromagneto é chamado de temperatura de Neel T_N .

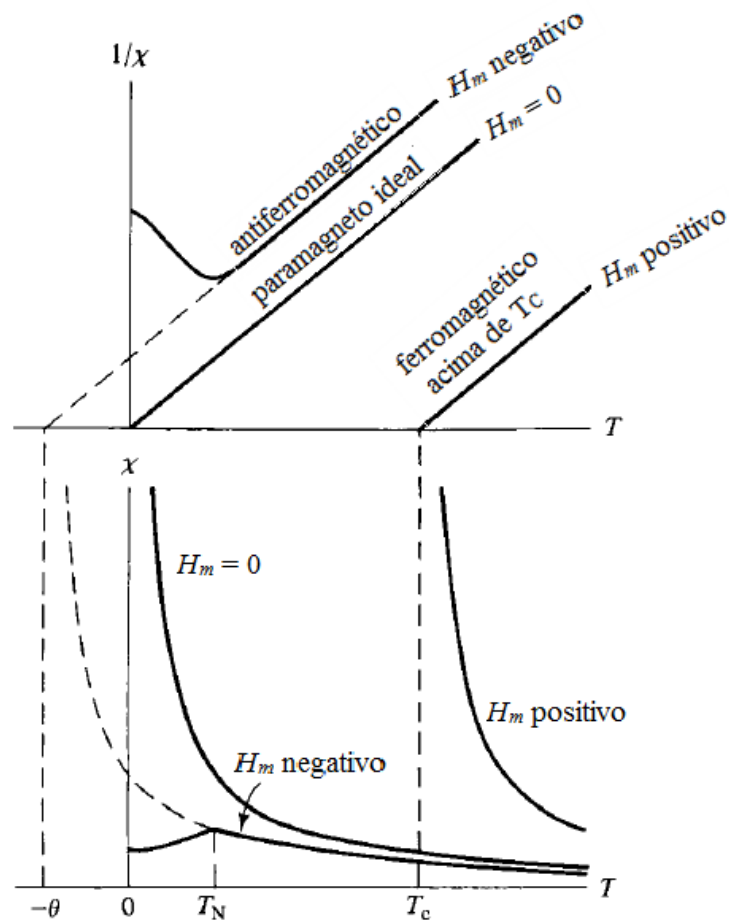


Figura 2.14 - Dependência da susceptibilidade χ para diferentes valores de campo molecular H_m levando em consideração uma constante de Curie C fixa. Adaptada de [34].

2.3.4. Forças de interação magnética

A teoria do campo molecular introduz um campo efetivo que interage com os momentos magnéticos elementares, mas não revela a natureza da interação entre os spins.

Apesar de existirem interações dipolo-dipolo e também devido ao acoplamento spin-orbita. O mecanismo de interação magnética mais importante é a interação eletrostática elétron-elétron.

Uma interação magnética bipolar entre dois dipolos magnéticos \mathbf{m}_1 e \mathbf{m}_2 separados por uma distância \mathbf{r} é escrita como:

$$U = \frac{1}{r^3} [\bar{\mathbf{m}}_1 \cdot \bar{\mathbf{m}}_2 - 3(\bar{\mathbf{m}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\bar{\mathbf{m}}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}})] \quad (2.15)$$

Nos sólidos magnéticos, os momentos encontram-se afastados por uma distância em torno de 2 Å e, portanto U não é maior que 10^{-4} eV. Esse valor é muito pequeno, quando comparado às interações de origem eletrostática [33].

A natureza das interações é baseada na mecânica quântica e é conhecida como interação de troca, que por sua vez é responsável pelo ordenamento dos spins. Essa energia surge da combinação de interações eletrostáticas e têm como razão o Princípio da Exclusão de Pauli.

Para entender a interação, pode-se imaginar um sistema de dois elétrons com spin S . Considerando apenas as interações eletrostáticas entre eles, a função de onda total φ_{tot} para esse sistema pode ser escrita como um produto da função de onda do orbital molecular φ_O (combinação linear das funções de onda para os orbitais de cada elétron) pela função de spin χ de modo:

$$\varphi_{tot} = \varphi_O \chi \quad (2.16)$$

Função de onda total = função de onda espacial x função de onda devido ao spin

O termo eletrostático da Hamiltoniana H_{ee} age apenas sobre φ_O resultando em duas soluções que dependem da combinação linear do φ_i de cada elétron (em ambos os casos φ_O está normalizada). O princípio da exclusão de Pauli será respeitado se, φ_O , quando multiplicado por χ resultar em uma φ_{tot} antissimétrica. As possíveis combinações para a função espacial e de spin são:

$$\varphi_O(\textit{simétrica}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) + \varphi_2(r_1)\varphi_1(r_2)] \quad (2.17)$$

$$\varphi_O(\textit{antissimétrica}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) - \varphi_2(r_1)\varphi_1(r_2)] \quad (2.18)$$

$$\chi_T(\textit{simétrica}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\begin{array}{c} |\uparrow\uparrow\rangle \\ (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{array} \right) \quad (\textit{triplete}) \quad (2.19)$$

$$\chi_S(\textit{antissimétrica}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left((|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \right) \quad (\textit{singleto}) \quad (2.20)$$

Para que φ_{tot} resulte em uma função antissimétrica deve-se ter φ_O (simétrico) x χ_S (antissimétrico) ou φ_O (antissimétrico) x χ_T (simétrico).

Em um estado singleto, os spins são antiparalelos, enquanto que em um estado tripleto os spins são todos paralelos. Os elétrons em um estado tripleto se comportam como se repelissessem uns aos outros. Em um estado singleto os elétrons têm um comportamento contrário. Os elétrons se comportam como se seu movimento fosse influenciado por uma força cujo sinal depende da orientação relativa de seus spins [35].

Em termos da energia pode-se escrever:

$$\begin{aligned}
 E_T &= E_C - J \text{ para um estado tripleto e} \\
 E_S &= E_C + J \text{ para um estado singleto} \\
 \text{onde:} \\
 E_C &= \int [\varphi_1^*(r_1)\varphi_2^*(r_2)H_{ee}\varphi_2(r_1)\varphi_1(r_2)] \text{ é a integral Coulombiana} \\
 J &= \int [\varphi_1^*(r_1)\varphi_2^*(r_2)H_{ee}\varphi_1(r_2)\varphi_2(r_1)] \text{ é chamada de integral de troca} \\
 \text{Assim: } E_S - E_T &= 2J
 \end{aligned} \tag{2.21}$$

O Hamiltoniano pode ser escrito em termos do spin como:

$$\hat{H} = E_C - \frac{1}{2}J - 2JS_1S_2 \tag{2.22}$$

Apenas o terceiro termo na equação 2.22 é necessário e de modo mais geral temos

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= -2 \sum_{i(\neq j)=1}^N J_{ij}S_iS_j \\
 \hat{H} &= -2J \sum_{i=1}^N S_iS_{i+1}
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

A equação 2.23 nada mais é do que a interação dipolo-dipolo, que na realidade é uma consequência de interações eletrostáticas e do princípio da exclusão de Pauli. Essa interação Magnética é chamada de troca direta, pois surge devido à interação de Coulomb entre os elétrons dos dois íons.

Quando os íons magnéticos têm sua interação mediada por um íon não magnético, a interação é chamada de supertroca. Existe também uma interação que pode ocorrer entre os subníveis f parcialmente preenchidos nos íons terras raras. Nesses casos, além da troca direta os elétrons f se acoplam mediante os elétrons de condução, esse mecanismo é conhecido como troca indireta.

Nos metais, os próprios elétrons de condução sofrem algum tipo de troca que geralmente são chamadas de permuta itinerantes.

A energia de troca devido à orientação dos spins é equivalente à energia potencial de um átomo sujeito a um campo molecular. Dessa forma, podemos relacionar a energia de troca com o θ que aparece na lei de Curie-Weiss como:

$$J = \frac{3k_B\theta}{2zS(S+1)} \quad (2.24)$$

2.3.5. Frustração magnética

A frustração magnética surge, quando uma grande fração dos sítios magnéticos da rede está sujeita a competições (ferromagnéticas e antiferromagnéticas). Quando a frustração surge devido a competições ferro e antiferromagnética esse tipo de frustração é chamado de vidro de spin (spin glass). Se frustração decorrer puramente da geometria ou topologia da rede, ela é chamada de frustração é geométrica [36]. Como exemplo, pode-se considerar que as interações dadas pela Hamiltoniana da equação 2.23 favorecem um alinhamento antiparalelo dos spins ($J < 0$). Em uma rede quadrada com os spins situados nos vértices, apenas um tipo de configuração de spin de longo alcance satisfaz todas as interações simultaneamente como mostra a Figura 2.15-a.

Uma rede tipicamente frustrada é baseada em um triângulo equilátero onde os primeiros vizinhos possuem mesma energia de troca, J . Dois, dos três spins alinham-se antiferromagneticamente de modo a minimizar a energia entre eles. O terceiro spin será frustrado, pois não consegue minimizar sua energia de troca com os outros dois spins simultaneamente (Figura 2.15-b).

Um caso onde também ocorre a frustração seria um tetraedro com os spins situados sobre seus vértices (Figura 2.15-c). Nesses dois últimos exemplos, a energia de troca J_{nn} é aproximadamente a mesma para todos os vizinhos mais próximos. Se no caso da rede quadrada a energia de interação entre os primeiros e segundos vizinhos mais próximos for aproximadamente a mesma ($J_{nn} \sim J_{nmm}$) ela também se tornará frustrada (Figura 2.15-d) [37].

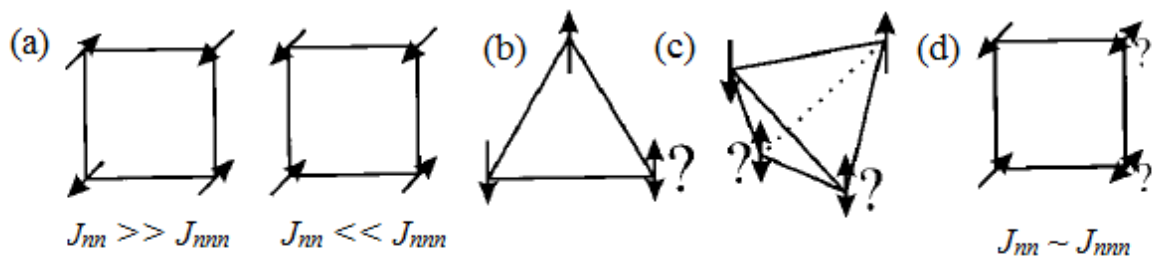


Figura 2.15 - Redes frustradas.(a) rede quadrada com energia de interação diferente entre os primeiros e segundos vizinhos mais próximos; (b) triângulo equilátero; (c) tetraedro e (d) rede quadrada frustrada. Adaptada de [37].

A energia de troca pode ser medida experimentalmente através da constante θ que aparece na lei de Curie-Weiss (equação 1.9) e obtida pela teoria do campo molecular como mostra a equação 2.24.

A presença da frustração pode ser determinada pela razão $|\theta|/T$. Para um ordenamento ferromagnético $|\theta|/T \sim 1$ e o ordenamento de longo alcance ocorre para uma temperatura abaixo de T . Em um ordenamento antiferromagnético é difícil definir um valor específico para essa razão. Em sistemas não frustrados valores de $|\theta|/T$ entre 2-5 podem ser encontrados [38]. Shiffer [39] estabeleceu que sistemas com alto grau de frustração devem ter $|\theta|/T > 10$.

Outras observações experimentais também evidenciam a frustração magnética:

- A medida de susceptibilidade AC a baixo campo e baixa frequência apresenta um pico acentuado na temperatura de frustração (T_F), a forma desse pico é bastante sensível ao campo magnético se tornando mais arredondado;
- As medidas de magnetização e de susceptibilidade no resfriamento ZFC e FC se diferenciam;
- Na susceptibilidade DC para temperaturas $T \gg T_F$ começa a se desviar da lei de Curie-Weiss;
- Abaixo de T_F não são observados ordenamentos de longo alcance;
- Não se observa mudanças no calor específico [40].

2.3.6. Interações magnéticas nas perovskitas duplas – estrutura e configuração eletrônica

O modelo de troca direta (interação dipolo-dipolo) da equação 2.23 é adequado, quando ocorre uma superposição direta das funções de onda. Em sólidos com óxidos de metais de transição, como é o caso da perovskita dupla a sobreposição dos orbitais d é rara de ocorrer. A conexão entre os orbitais d dos metais B e B' ocorre via orbital p do oxigênio.

Como o ordenamento magnético na estrutura perovskita dupla está diretamente ligado às propriedades estruturais e eletrônicas, podem ocorrer vários tipos de interação magnética entre os íons desse sistema. Algumas dessas interações são bastante complexas e muitas vezes seu mecanismo ainda não é muito compreendido.

Por exemplo: em perovskitas duplas isolantes (geralmente que possuem baixa simetria) a interação de troca mais comum é a supertroca, onde, a interação entre os íons magnéticos é mediada por um íon não magnético resultando em um ordenamento antiferromagnético colinear ou não colinear [41]. Já em perovskitas duplas ferromagnéticas que possuem T_C acima da temperatura ambiente, com comportamento metálico ou isolante, outro tipo de interação, chamada de orientação cinética “troca itinerante” (forma mais aprimorada da interação de dupla troca) é observada [5]. Esse tipo de interação também foi previsto como sendo a principal causa do antiferromagnetismo na perovskita Sr_2FeMoO_6 (ferromagnética com T_C acima da temperatura ambiente) dopada com Lantânio [42]. Por hora só interessa a interação de supertroca.

Na interação de supertroca os elétrons saltam de um íon para o outro via orbital p do oxigênio de forma que a Hamiltoniana que descreva esse tipo de interação deva conter dois parâmetros, um para descrever o salto que o elétron realiza e outro para descrever a repulsão eletrostática elétron-elétron. Em geral essa Hamiltoniana é escrita utilizando o modelo de bandas de Hubbard e sua forma não é simples, pois dependendo dos tipos de íons envolvidos, parâmetros de desdobramento do campo cristalino, bem como o acoplamento J para os elétrons devem ser incluídos na Hamiltoniana.

Ao invés de investigar as interações magnéticas a partir de uma Hamiltoniana muitas vezes complexas, estimam-se os tipos de interação e o ordenamento magnético utilizando as regras

de GKA. Essas regras foram propostas por Goodenough [24;43], Kanamori [44] e Anderson [45] e são baseadas no ângulo de ligação entre $B-O-B'$:

- A interação entre orbitais semipreenchidos formando um ângulo de 180° é relativamente forte e antiferromagnética;
- Quando a interação de troca é devida à superposição de orbitais ocupados e vazios, formando um ângulo de 180° , o ordenamento é relativamente fraco e ferromagnético;
- A interação entre orbitais semipreenchidos formando um ângulo de 90° é relativamente fraca e ferromagnética.

Essas regras não preveem exatamente o tipo de interação em compostos reais, mas com alguns argumentos e considerações adicionais elas podem ser aplicadas. Goodenough criou uma tabela com diferentes combinações do número de elétrons d para diferentes configurações de spin (spin alto e baixo). Dessa forma pode ser feita uma comparação entre a estrutura magnética experimental encontrada com os dados da tabela. Em outro trabalho, Goodenough propôs que o antiferromagnetismo em perovskitas duplas poderia ser descrito em termos dos principais caminhos de troca (interações entre os vizinhos mais próximos) [46].

Como já foi dito anteriormente, os íons B e B' formam uma rede cúbica de face centrada que dependendo da simetria do sistema apresenta distorções. Essa rede apresenta vários caminhos de troca como mostrado na Figura 2.16.

Como exemplo, considere que em algum momento o cátion B possui as camadas e_g e t_{2g} preenchidas, enquanto que B' possui seus orbitais d vazios. Como isso acontece em algum instante, essa suposição não é ruim se os elétrons nesse caso ocupassem apenas os orbitais t_{2g} de mais baixa energia (spin baixo).

Nesse sistema, ocorrem sobreposições entre os orbitais p do oxigênio e os orbitais d dos íons B e B' . Os orbitais t_{2g} se sobrepõem com o orbital p do oxigênio formando ligações π e com os orbitais e_g formando ligações σ .

Se considerarmos que ocorre uma interação de supertroca nesse sistema, fica fácil visualizar que existem os dois caminhos de troca diferentes. Tomando o íon B (1) na Figura 2.16 como referência, ele faz um ângulo de 180° com o segundo vizinho mais próximo (nnn) e nesse caso temos uma interação $\sigma B-O-B'-O-B$ (interação entre o orbital e_g de B através da vacância no orbital e_g de B') que conecta B (1) aos três íons B (2, 3 e 4) nos centros das faces

do cubo. Esses quatro íons formam um tetraedro antiferromagnético que apresenta frustração de spin.

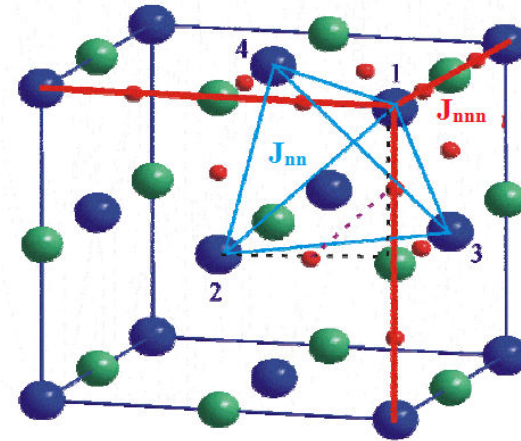


Figura 2.16 - Rede cúbica de face centrada formada por B e os diferentes caminhos de troca J_{nn} e J_{nnn} . [14].

A hipótese dos tipos de interação pode ser feita, desde que se conheça a simetria do cristal, configuração eletrônica dos cátions B e B' e o ângulo entre eles.

3. Técnicas experimentais

3.1. Difração de raios X

A difratometria de raios X corresponde a uma das técnicas mais importantes na caracterização microestrutural de materiais. A equação mais importante na teoria da difração é a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.1)$$

Essa equação relaciona o comprimento de onda do feixe incidente λ , o ângulo entre o vetor de propagação do feixe de onda incidente/refletida e o plano de espalhamento (θ). A distância entre os planos paralelos d_{hkl} no espaço real é definida para os sistemas cristalinos cúbico, tetragonal e ortorrômbico como:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

onde h, k, l são os índices de Miller e a, b, c são as constantes cristalográficas da rede no espaço real. Devido à estrutura periódica do cristal, pode-se limitar as considerações sobre a origem do padrão de difração a célula unitária. Assim, a distribuição espacial dos átomos na célula unitária faz com que a onda incidente seja espalhada emergindo do cristal com várias fases diferentes. A interferência construtiva dessas ondas dependerá da diferença de fase entre elas.

Os fótons do feixe de raios X incidente interagem com a nuvem eletrônica, que cerca o núcleo dos átomos. A seção transversal dessa interação é proporcional ao número atômico Z . Dessa forma, não é possível determinar estruturas compostas por átomos leves com boa precisão. E pelo mesmo motivo a posição exata de alguns átomos não pode ser resolvida.

A amplitude de espalhamento da onda é dada por:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp\{2\pi(u_j h + v_j k + w_j l)\} \quad (3.3)$$

onde j é o índice do átomo na célula unitária com coordenadas atômicas u_j , v_j , w_j e f_j é a amplitude de espalhamento do átomo.

Se o experimento for feito com a amostra na forma de pó, os picos de difração com intensidade proporcional a $|F_{hkl}|^2$ para um ângulo (2θ) serão observados somente se a condição de Bragg for satisfeita. O fator de forma f é o poder de espalhamento do átomo e, depende diretamente do número atômico. O poder de espalhamento atômico é fortemente reduzido à medida que o ângulo 2θ aumenta. Isso ocorre porque o tamanho da nuvem eletrônica de espalhamento é da ordem de 1 Å [47].

Nesse trabalho, a difração de raios X foi utilizada para acompanhar o processo de síntese e para determinar a estrutura cristalina e pureza de cada amostra. As medidas foram feitas em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV, goniômetro de 185 mm de raio na configuração Bragg-Bretano com comprimento de onda do cobre ($\lambda = 1,5418$ Å).

Também foram realizadas medidas de difração de raios X de pó de alta resolução na linha XRD1 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Foram tomadas medidas sob pressão e à pressão ambiente utilizando um comprimento de onda $\lambda = 1,20368$ Å. Os parâmetros instrumentais foram obtidos a partir do padrão de difração do composto Al_2O_3 produzido pelo NIST [48].

Todas as medidas de difração de raios X para a análise pelo método de Rietveld foram feitas com pó de granulometria entre 38 e 53 μm . O ângulo de varredura 2θ foi de 15 a 140° com um passo de 0,01°. O tempo de contagem para cada ponto foi determinado com base na intensidade do maior pico.

3.2. Método de Rietveld

O método de Rietveld [49] é usado para refinar estruturas cristalinas utilizando dados de difração de raios X ou nêutrons por pó. O processo de refinamento consiste em fazer com que o padrão de difração calculado com base na estrutura cristalina se aproxime do padrão de difração observado.

Vários softwares utilizados para a determinação da estrutura cristalina utilizam esse tipo de refinamento. No refinamento de Rietveld dos dados, a quantidade

$$S = \sum_i w_i (Y_{i(obs)} - Y_{i(calc)})^2 \quad (3.4)$$

dada pela diferença ponderada entre o padrão de difração observado e calculado, é minimizada pelo método dos mínimos quadrados e o padrão de difração calculado é obtido a partir

$$Y_{i(calc)}(x) = I_0 \left[\sum_k k_h F_h^2 m_h L_h P_h(x) + I_b \right] \quad (3.5)$$

onde I_0 é a intensidade incidente, k_h é o fator de escala para uma fase particular (se houver apenas uma fase $h = 1$), F_h^2 é o fator de estrutura para uma reflexão particular, m_h é a multiplicidade para dada reflexão, L_h é o fator de correção da intensidade, $P(\Delta_h)$ é a função de forma do pico e I_b é a contribuição do background.

A contribuição do background é modelada de maneira empírica a partir de uma função, que é geralmente polinomial, com parâmetros refináveis. A função de forma do pico é usada para modelar a forma dos picos de Bragg do padrão calculado. Essa função pode ter várias formas, sendo a pseudo-Voigt a mais apropriada para um padrão obtido por difração de raios X.

A função pseudo-Voigt é uma mistura de uma Lorentziana (L) e uma Gaussiana (G):

$$G(x) = \frac{2}{\Gamma} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[-\frac{4 \ln 2}{\Gamma^2} x^2 \right] \quad (3.6)$$

$$L(x) = \frac{2}{\pi \Gamma} \frac{1}{1 + (4/\Gamma^2)x^2} \quad (3.7)$$

$$P(\Delta_h) = \eta L + (1 - \eta) G \quad (3.8)$$

onde a contribuição da parte Lorentziana e Gaussiana é dada por η . Γ é a largura a meia altura (FWHM).

Devido à divergência do feixe em baixos ângulos, um fator adicional deve ser colocado na função de forma do pico para que a assimetria dos picos situados a baixo ângulo seja corrigida (a espessura da amostra também pode influenciar essa assimetria) [50]. A correção da largura

a meia altura Γ em função de 2θ deve ser feita separadamente para a contribuição Lorentziana e Gaussiana:

$$\Gamma_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (3.9)$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + Y / \cos \theta \quad (3.10)$$

Assim, os parâmetros U , V , W , X e Y são refináveis.

A qualidade do ajuste pode ser determinada através de três parâmetros:

- Média ponderada da função de perfil

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i (Y_{i(obs)} - Y_{i(calc)})^2}{\sum_i w_i (Y_{i(obs)})^2} \right\} \quad (3.11)$$

- Qualidade do ajuste

$$\chi^2 = R_{wp} / R_{exp} \quad (3.12)$$

- Intensidade de Bragg

$$R_{Bragg} = \left\{ \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl(obs)} - I_{hkl(calc)}|}{\sum_i w_i |I_{hkl(obs)}|} \right\} \quad (3.13)$$

sendo, $I_{hkl} = m \cdot F_{hkl}^2$ onde m é a multiplicidade do pico e F é dado pela equação 3.3

A qualidade do refinamento pode ser estimada verificando o quanto R_{wp} se aproxima de R_{exp} . O erro esperado R_{exp} é obtido do erro estatístico associado às intensidades medidas (reflete a qualidade da medida). Então, em um bom ajuste χ^2 deve se aproximar de 1. O valor de R_{Bragg} está diretamente relacionado a uma melhora no modelo estrutural durante o ajuste. Uma discussão mais detalhada sobre os valores desses parâmetros em um bom ajuste pode ser obtida na referência [51] e maiores detalhes sobre o método podem ser encontrados na referência [52].

Nessa tese os dados de difração foram analisados através do software GSAS [53] utilizando a plataforma EXPGUI [54]. Para iniciar o processo de refinamento, deve-se fornecer ao programa o grupo espacial, os valores dos parâmetros de rede e das posições atômicas. Com esses dados o padrão de difração teórico é calculado e, a partir da escolha do background e da

função de perfil os parâmetros podem ser refinados. Os dados de entrada para o refinamento estrutural das amostras sintetizadas nesse trabalho foram retirados da referência [55].

3.3. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que fornece dados sobre a microestrutura das amostras. Informações como tamanho, geometria e “empacotamento” dos grãos são essenciais para entender as propriedades de transporte do composto. Além disso, alguns microscópios possuem um detector de raios X que permite investigar também a composição química.

No microscópio eletrônico de varredura, a amostra é irradiada por um feixe de elétrons de alta energia (geralmente de 1 a 50 kV). Em amostras não condutoras, a superfície deve ser coberta por uma camada, geralmente de ouro ou carbono, para que haja a dissipação da carga elétrica e do calor introduzido pelo feixe de elétrons. Além disso, a amostra deve ser fixada no porta amostras com uma fita condutora para que as cargas fluam para fora dela. O ponto focal do feixe e a resolução espacial do microscópio dependem da voltagem de aceleração, da corrente ($10^{-12} - 10^{-6}$ A) e da distância de trabalho.

No modo de varredura, o feixe de elétrons é movido através da amostra por um conjunto de lentes eletromagnéticas. Esse feixe pode penetrar poucos micrometros na amostra dependendo da sua voltagem e da composição da amostra. Os elétrons incidentes podem interagir de diversas formas com amostra, como mostra a Figura 3.1. Para medir cada tipo de interação é necessário utilizar um detector específico.

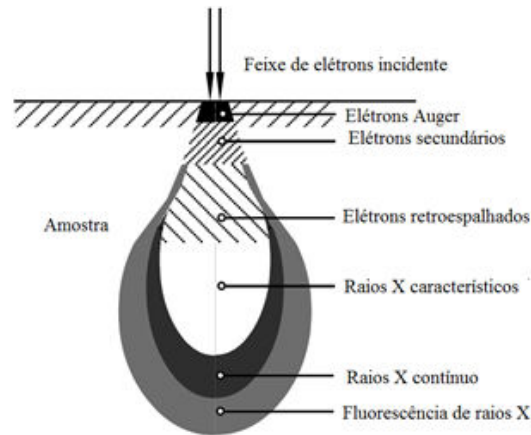


Figura 3.1 - Interação do feixe de elétrons incidente com a amostra.

Os elétrons secundários (SE) resultam da interação do feixe eletrônico com os elétrons fracamente ligados da amostra. A formação desses elétrons é bem próxima da superfície e o contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra.

Os elétrons retroespalhados (BSE) são aqueles que sofreram espalhamento elástico. A quantidade e direção desses elétrons dependem da composição, do relevo da superfície, da cristalinidade e magnetismo da amostra. O sinal desses elétrons é de bastante utilidade, pois o contraste produzido depende do número atômico. Em geral a imagem gerada por esses elétrons possui uma resolução espacial pior do que a dos elétrons secundários, pois o volume de interação desses elétrons com a amostra é maior [56].

Os raios X característicos são emitidos quando o átomo é excitado pela criação de vacâncias em suas camadas eletrônicas mais profundas e retorna ao seu estado fundamental emitindo raios X com energia característica da configuração eletrônica do átomo. A resolução espacial nesse caso é pior que a dos elétrons retroespalhados, mas com essa técnica (espectroscopia de energia dispersiva) é possível obter informações sobre a composição química da amostra [57].

Os experimentos de microscopia eletrônica de varredura foram feitos no Laboratório de Caracterização de Superfície de Materiais (LCSM) da Universidade Federal do Espírito Santo utilizando um microscópio marca Zeiss, modelo EVO 40, voltagem de 20 kV. Todas as amostras precisaram ser metalizadas com uma camada de Au-Pt e fixadas no porta amostras com uma fita de carbono para dissipar a carga elétrica.

3.4. XAS - XANES e EXAFS

Em experimentos de absorção de raios X, a interação dos fótons com a amostra é medida através da absorção do feixe incidente em função da energia $E = h\nu$. No caso da absorção de raios X, o coeficiente de absorção dado pela equação 3.14 pode ser determinado considerando a diminuição da intensidade do feixe incidente com a distância dx como mostra a Figura 3.2:

$$\mu(E) = -\frac{d}{dx} \ln \frac{I}{I_0} \quad (3.14)$$

que é uma consequência direta da lei da absorção:

$$I = I_0 e^{-\mu(E)x} \quad (3.15)$$

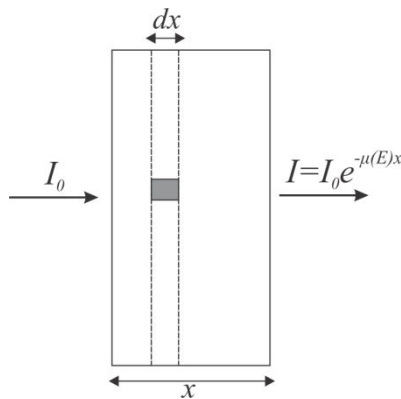


Figura 3.2 - Absorção do feixe de raios X de intensidade I_0 em uma amostra de espessura x .

Dependendo da energia do feixe incidente ele pode interagir com a amostra causando diversos efeitos e a partir deles pode-se inferir várias propriedades do material. Entre eles tem-se:

- Para energias inferiores a 100 keV o processo dominante é o efeito fotoelétrico;
- Diminuição do coeficiente de absorção com o aumento da energia;
- Quando um fóton possui energia suficiente para ionizar uma ou mais camadas profundas do átomo, ocorre um aumento acentuado da absorção para essa energia específica e essa região do espectro é chamada de borda de absorção (Figura 3.3-a). Nessa região os elétrons transicionam para estados não ocupados acima da energia de Fermi na escala de energia.
- Após a borda de absorção, ocorrem oscilações que nos fornece informações a respeito da vizinhança do átomo absorvedor.

A vantagem em um experimento de absorção é possibilidade de escolher um espécime atômico em particular do composto, pois cada elemento possui uma borda de absorção específica. Dessa forma, escolhendo um elemento absorvedor, pode-se estudar suas propriedades como o seu estado de oxidação e tipo de coordenação. Escolhendo-se diversos elementos absorvedores do material, é possível obter várias informações da estrutura local desse material.

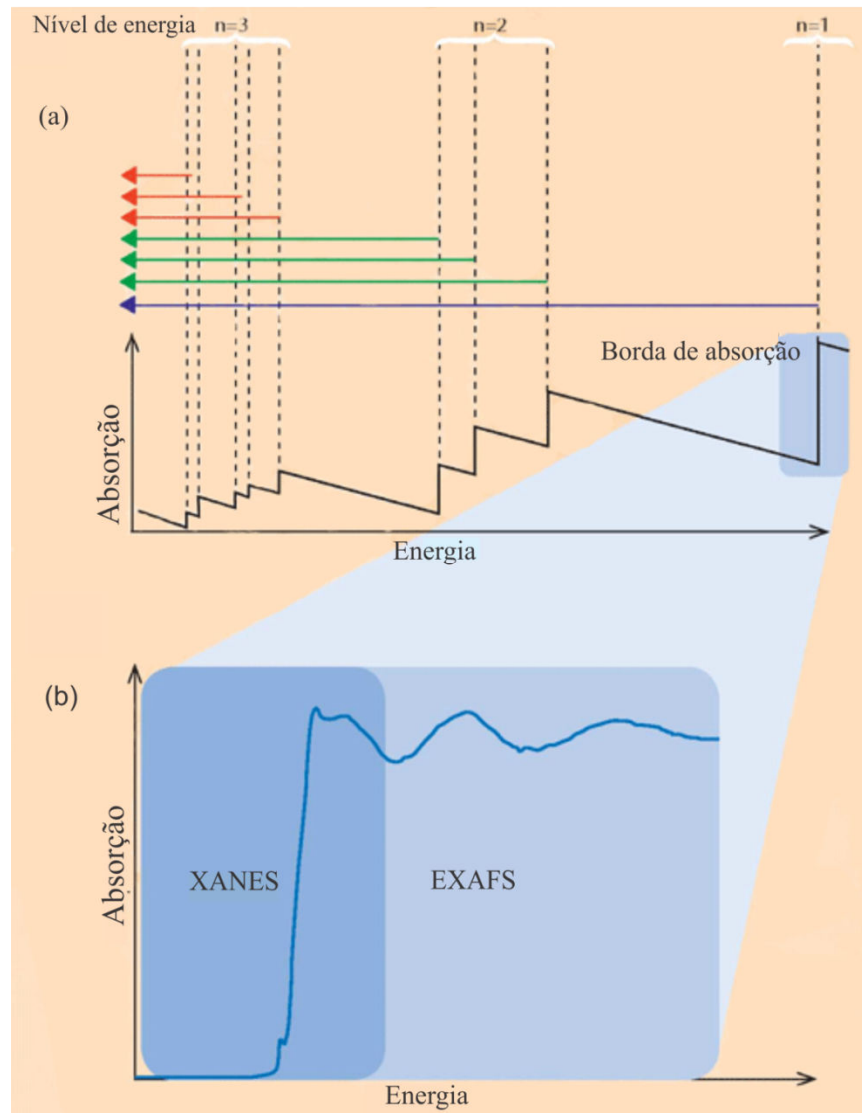


Figura 3.3 - Espectro de absorção de raios X. (a) Coeficiente de absorção em função da energia. (b) Região de XANES e EXAFS [58].

Em átomos com número atômico alto é bastante comum a realização de experimentos nas bordas de absorção L_2 ou L_3 , pois a energia para excitar um elétron da camada K desses átomos é muito alta. Outro fator que se deve levar em consideração é o tipo de informação que se quer obter. Por exemplo, em metais de transição as propriedades estão diretamente

relacionadas aos orbitais d , logo uma medida na borda de absorção L seria interessante nesse caso.

O espectro de absorção é dividido em duas regiões nas quais a interpretação física é diferente (Figura 3.3-b). A região próxima à borda de absorção (até 30 a 50 keV acima da borda) é conhecida como XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) e a região que apresenta pequenas oscilações (energias mais altas) é chamada de EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

3.4.1. Região de XANES

Na análise do espectro de XANES, a região da pré-borda, a posição e a forma do pico de absorção são examinados. A borda de absorção define o grau de ionização próximo ao estado contínuo e sua posição na escala de energia fornece o estado de valência do átomo absorvedor.

A localização da borda de absorção pode ser feita de duas maneiras: pelo máximo da primeira derivada $\frac{d}{dE}\mu(E)$, que é o ponto de inflexão do espectro de absorção ou pode ser determinada, quando o valor do coeficiente de absorção for metade de seu valor máximo.

A borda de absorção se desloca para altas energias com o aumento do estado de oxidação e geralmente o deslocamento varia linearmente com o estado de oxidação do átomo absorvedor. Se um gráfico do coeficiente de absorção em função da energia for plotado para o material em estudo juntamente com compostos de referência pode-se determinar o estado do átomo investigado no material.

A forma da pré-borda e da borda de absorção, são causadas pelas transições eletrônicas para estados ligados vazios e contêm detalhes da simetria local, estado de valência e ocupância dos orbitais eletrônicos. A probabilidade das transições é dada pelas regras de seleção. Em geral temos:

- Em um metal o espectro de XANES é o reflexo da sua banda de condução;
- Se os íons absorvedores possuem simetria octaédrica a forma da borda apresenta duas proeminências bastante sutis na pré-borda que estão associadas a transições eletrônicas dos elétrons $1s$ dos orbitais antiligantes com a simetria octaédrica;

- Em uma configuração tetraédrica a vizinhança mais próxima do átomo absorvedor com centro de simetria produz um pico na pré-borda bastante intenso devido à transição permitida do elétron $1s$ para o orbital antiligante desocupado t_{2g}^* .

A característica da borda de absorção é determinada por espalhamentos múltiplos dos fotoelétrons com baixa energia cinética.

O pico referente à borda de absorção observado no espectro é conhecido como linha branca (White-Line). A forma desse pico, ou mais precisamente, a área abaixo dele fornece algumas informações bastante importantes, como a ocupação dos orbitais eletrônicos. Com isso é possível determinar a ocupação desses orbitais com relação às dopagens realizadas nas amostras e também com a influência da pressão. A ocupação dos orbitais pode ser calculada de maneira mais eficiente a partir do ajuste de Lorentzianas para a segunda derivada da borda de absorção.

3.4.2. Região de EXAFS

As oscilações no espectro de absorção ocorrem devido a outros átomos próximos do átomo absorvedor. A explicação desse fenômeno se dá a partir do comportamento ondulatório dos elétrons. A absorção do fóton de raios X causa a emissão de um fotoelétron com energia cinética igual à diferença de energia entre o fóton incidente E e a energia do fotoelétron na camada da qual foi ejetado E_0 . O vetor de onda associado ao fotoelétron k ($k = 2\pi/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda de de Broglie) é igual a:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar}(E - E_0)} \quad (3.16)$$

As oscilações na região de EXAFS ocorrem devido à interferência entre a onda emitida pelo átomo absorvedor e a onda retroespalhada pelo átomo vizinho que pode ser considerado como uma nova fonte de ondas esféricas [57]. Como a energia dos raios X muda o mesmo ocorre com o vetor k . Essa mudança pode resultar em interferências construtivas ou destrutivas. O sinal total do espectro de EXAFS é dado pela soma de todas as oscilações $\chi(k)$ produzida pelas diferentes camadas atômicas em torno do átomo absorvedor onde:

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} \quad (3.17)$$

onde:

μ_0 é a absorção do átomo absorvedor isolado;

μ é o coeficiente de absorção atômico para uma energia E ;

k é o vetor de onda do fotoelétron.

Muitas são as variáveis envolvidas nesse processo e, portanto, devem ser consideradas no cálculo de $\chi(k)$:

$$\chi(k) = -\sum_i \frac{N_i}{kR_i^2} |f_i(\pi, k)| \sin(2kR_i + \Psi) \cdot e^{-2\sigma_i^2 \cdot k^2} \cdot e^{-\frac{2R_i}{\lambda_i(k)}} \quad (3.18)$$

Na equação Ψ é a defasagem total produzida no processo de retroespalhamento, R é a distância do átomo absorvedor ao átomo retroespalhador, $f(\pi, k)$ é a amplitude de retroespalhamento, N é o número de átomos vizinhos. Os argumentos das exponenciais são fatores de amortecimento que correspondem à limitação do livre caminho médio do fotoelétron na matéria (λ) e o outro é o fator de Debye-Waller, onde σ^2 é a variação quadrática da posição relativa entre o átomo absorvedor e retroespalhador. Essa variação pode ser devido a desordens estruturais ou a vibrações térmicas.

Dessa forma, o espectro de EXAFS carrega informações a respeito da vizinhança do átomo absorvedor como número de coordenação e distância entre os átomos vizinhos. A equação é baseada na aproximação por ondas planas e considera também que o fotoelétron sofre um único espalhamento pelos átomos vizinhos. Sendo assim, o EXAFS não fornece a relação entre três ou mais átomos como, por exemplo, o ângulo de ligação entre eles. Dessa maneira, não é possível diferenciar um arranjo tetraédrico de um quadrado planar a não ser que as distâncias das ligações apresente uma diferença significativa. Já o espectro de XANES é como uma impressão digital da estrutura tridimensional local do átomo absorvedor.

O sinal de EXAFS é interpretado a partir dos dados normalizados em termos de $\mu d(E)$ (d é a espessura da amostra) eliminando o sinal da linha de base $\mu_0 d(k)$ acima da borda, obtendo-se assim, as oscilações de EXAFS em termos de $\chi(k)$ como na Figura 3.4.

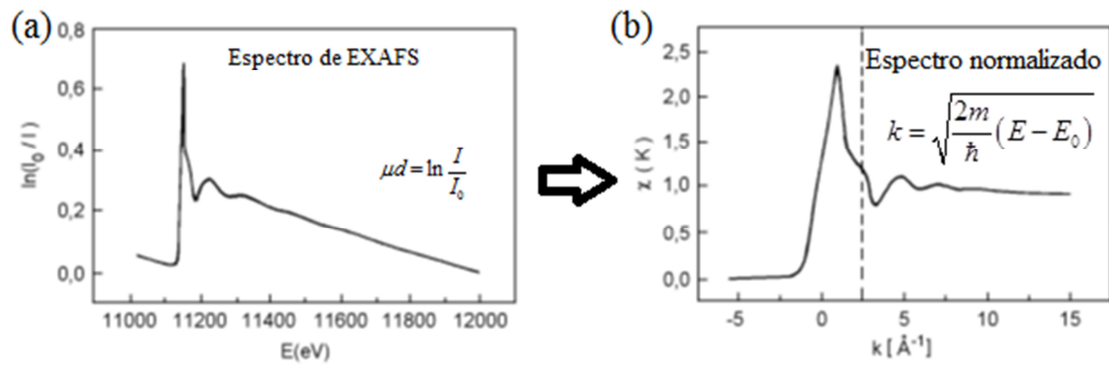


Figura 3.4 - Espectro de EXAFS. (a) Espectro total; (b) Espectro normalizado. Modificada da referência [59].

Então, o $\chi(k)$ correspondente à região de EXAFS é isolado como na Figura 3.5-a e transformado para o espaço real através de uma transformada de Fourier dando lugar a uma função de distribuição radial (RDF) como mostra a Figura 3.5-b.

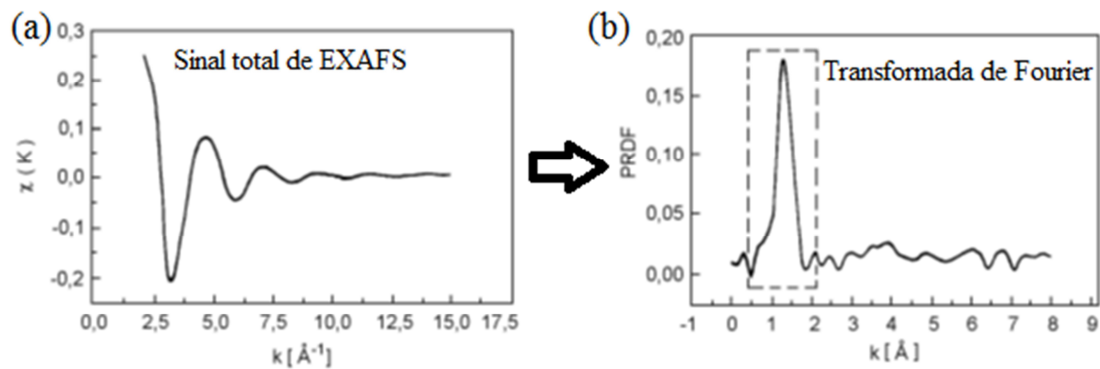


Figura 3.5 - Espectro de EXAFS. (a) Sinal após remover a região de XANES. (b) Transformada de Fourier do sinal total de EXAFS. Modificada da referência [59].

A contribuição de uma determinada camada atômica pode ser feita isolando-se o pico correspondente na RFD e calculando a transformada de Fourier inversa como na Figura 3.6-a. Um ajuste dos parâmetros da equação 3.18 para o sinal filtrado obtido para esse pico (Figura 3.6-b) nos fornece informações sobre o número e natureza dos vizinhos na camada, comprimento das ligações atômicas, quantidade de desordem e livre caminho médio do fotoelétron [59].

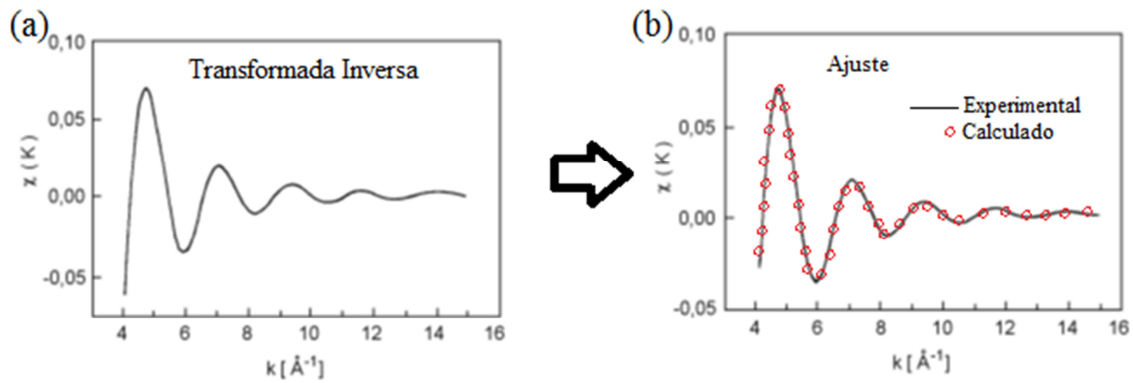


Figura 3.6 - Espectro de EXAFS. (a) Transformada de Fourier Inversa; (b) Ajuste do sinal. Modificada da referência [59].

As medidas de absorção de raios X foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha de luz XAFS1 [60] no modo transmissão. Nesta linha de luz são realizados experimentos de absorção de raios X. O intervalo de energia é de 4 KeV a 24 KeV e sua resolução em energia é da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} . O monocromador utilizado é um cristal de silício (111) ou (220) dependendo do intervalo de energia desejado. A intensidade do feixe é medida através câmaras de ionização.

Nessa tese, foram feitas medidas nas bordas de absorção K do manganês (K-Mn) no intervalo de energia de 6.400 a 6.620 eV e na borda L_3 do rênio (L_3 -Re) no intervalo de energia de 10.400 a 11.190 eV utilizando o monocromador de silício (111). A energia do feixe para o manganês foi calibrada com o Mn metálico e a do rênio com o óxido ReO_3 .

Para investigar o estado de valência desses átomos em função da dopagem e por meio da aplicação de pressão hidrostática, foram utilizados como padrões os compostos MnO (Mn^{+2}), Mn_2O_3 (Mn^{+3}), MnO_2 (Mn^{+4}), ReO_2 (Re^{+4}) e ReO_3 (Re^{+6}). Para determinar o estado de valência a posição da borda de absorção é comparada à desses compostos cuja valência é conhecida. O esquema da medida encontra-se na Figura 3.7.

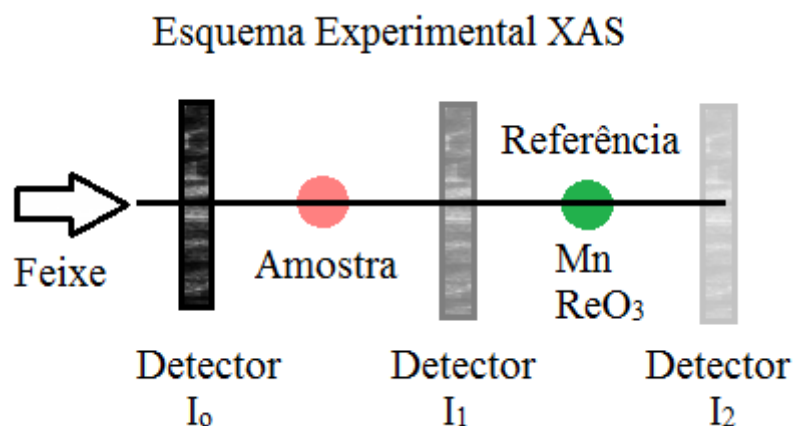


Figura 3.7 - Esquema da medida de absorção de raios X. Nas medidas sob pressão a amostra é colocada dentro da célula de pressão e alinhada na posição da amostra na figura.

Todas as medidas foram feitas com uma referência para verificar se houve deslocamento da energia entre as medidas.

Para a análise dos dados os espectros foram normalizados utilizando o programa Athena que vem junto com pacote de softwares desenvolvidos para a análise de espectros de absorção de raios X. Este pacote é chamado de FEFF e foi desenvolvido por Bruce Ravel e seus colegas na Universidade de Washington [61].

O primeiro passo é a subtração da pré-borda. A pré-borda é comparada a uma função linear com intervalo definido no programa por “pré” 1 e “pré 2” como mostra a Figura 3.8. Esses valores podem ser tanto escolhidos pelo usuário como pelo próprio programa.

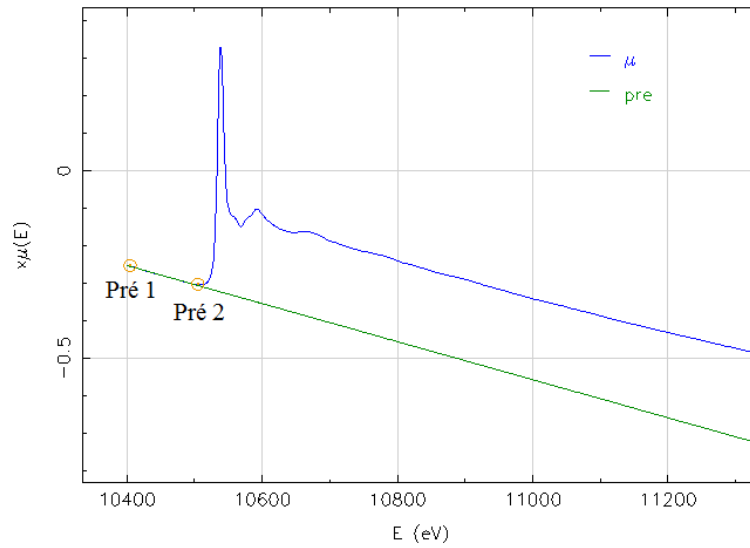


Figura 3.8 - Subtração da pré-borda.

O próximo passo é encontrar a energia E_0 da borda de absorção que é o máximo da primeira derivada $\partial\mu(E)/\partial E$. A escolha de E_0 pode ser tanto manual como automática. Para normalizar o espectro é ajustada uma função quadrática na pós-borda. A diferença entre a função quadrática ajustada para a pós-borda e a função linear ajustada na pré-borda para um valor de energia E_0 é chamada de passo da borda ($\Delta\mu(E_0)$). O espectro é normalizado para $\Delta\mu(E_0) = 1$ como é mostrado na Figura 3.9.

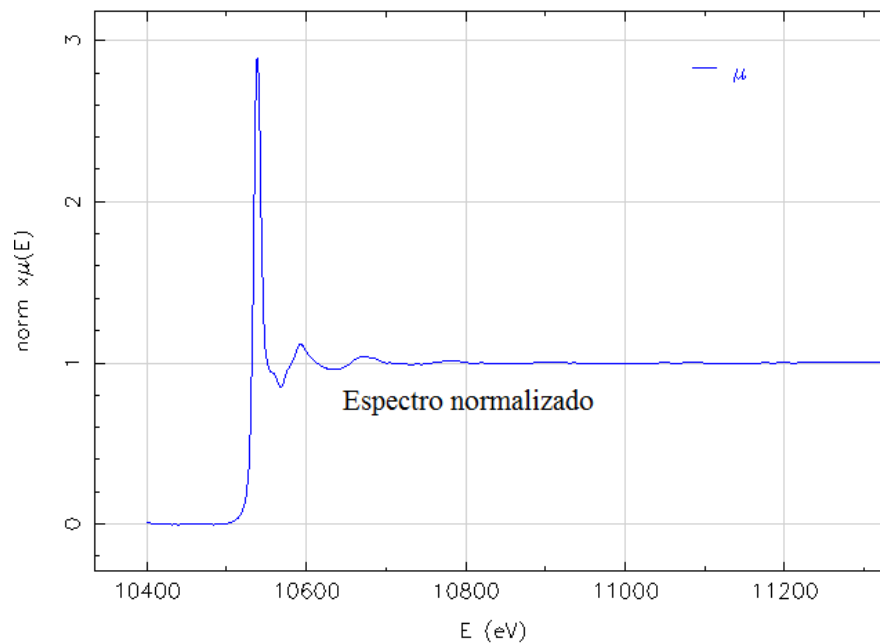


Figura 3.9 - Espectro de absorção de raios X normalizado.

3.5. Medidas de susceptibilidade magnética

As medidas de susceptibilidade magnética AC foram feitas com as amostras na forma de pó no Laboratório de Altas Pressões (PRESLAB) situado na Universidade Federal do Espírito Santo. O suscetômetro utilizado é composto por uma bobina indutora, duas bobinas sensoras e um lock-in como mostra o esquema da Figura 3.10.

As bobinas sensoras possuem o mesmo número de voltas, porém, em sentidos opostos. Dessa forma, quando um campo é gerado pela bobina indutora, esta, induz um campo sobre as bobinas sensoras e a diferença de potencial entre as bobinas V_a e V_b é nulo.

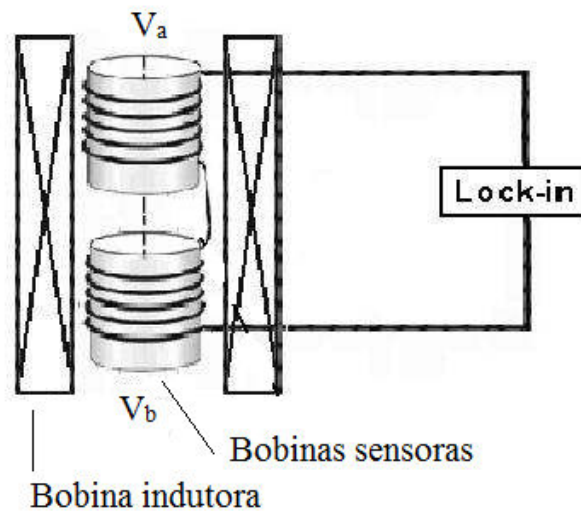


Figura 3.10 - Esquema do suscetômetro AC.

Se um material magnético for colocado no interior de uma das bobinas sensoras a diferença de potencial entre V_a e V_b será diferente de zero. Esta diferença então é lida pelo lock-in.

O campo gerado pela bobina é oscilante e pode ser expresso pela equação 3.19

$$B = B_0 \cos(\omega t) \quad (3.19)$$

Mas,

$$V = -\frac{d\phi}{dt} = -A \frac{dB}{dt} = A\omega B_0 \text{sen}(\omega t)$$

Dessa maneira, a tensão nas bobinas sensoras pode escrita como:

$$V_a = A\omega B_{0a} \text{sen}(\omega t) \text{ e } V_b = A\omega B_{0b} \text{sen}(\omega t)$$

Fazendo,

$$V_a - V_b = \Delta V = (B_{0a} - B_{0b})A\omega \text{sen}(\omega t)$$

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{(B_{0a} - B_{0b})A\omega \text{sen}(\omega t)}{B_0 A\omega \text{sen}(\omega t)} = \frac{B_{0a} - B_{0b}}{B_0}$$

Assim,

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{B_{0a} - B_{0b}}{B_0} = \frac{\mu H - \mu_0 H}{\mu_0 H} = \frac{\mu_0(1 + \chi_m) - \mu_0}{\mu_0}$$

$$\chi_m = \frac{V_a - V_b}{V} \quad (3.20)$$

Dessa forma a susceptibilidade magnética do material pode ser medida. Outros parâmetros também estão envolvidos como a temperatura. A leitura dos dados é toda feita por um programa desenvolvido no próprio laboratório chamado de Acsus9. Esse programa registra a tensão nas bobinas sensoras em função da temperatura.

A temperatura de trabalho vai desde ambiente até a temperatura do nitrogênio líquido que é 77 K. A amostra é resfriada em poucos minutos e a medida é realizada na subida da temperatura. O recipiente na qual as bobinas e amostra são colocadas é quase adiabático. Dessa maneira a temperatura sobe lentamente e a qualidade da medida é bastante satisfatória. Cada medida dura cerca de 20 horas.

3.6. Medidas sob pressão hidrostática

As medidas sob pressão hidrostática de até 1,2 GPa foram realizadas com uma célula de pressão de carbetto de boro (B_4C) desenvolvida no PRES LAB por Passamai Jr [62] durante sua tese de doutorado. A grande vantagem dessa célula é que ela pode ser usada tanto para medidas de difração e absorção de raios X bem como para medidas de susceptibilidade magnética, pois o corpo da célula não causa interferência no campo magnético.

Para melhorar a intensidade dos raios X transmitidos, foi feito um furo de 2 mm de diâmetro e 3 mm de profundidade com uma broca diamantada em um lado de cada bigorna de B_4C . A

bigorna foi montada em um bloco de CuBe (liga de cobre berilo) que foi usado para pressionar a arruela de vedação. A abertura do ângulo de saída é de aproximadamente $2\theta = 30^\circ$. Um esquema da célula de pressão e da arruela é mostrado na Figura 3.11.

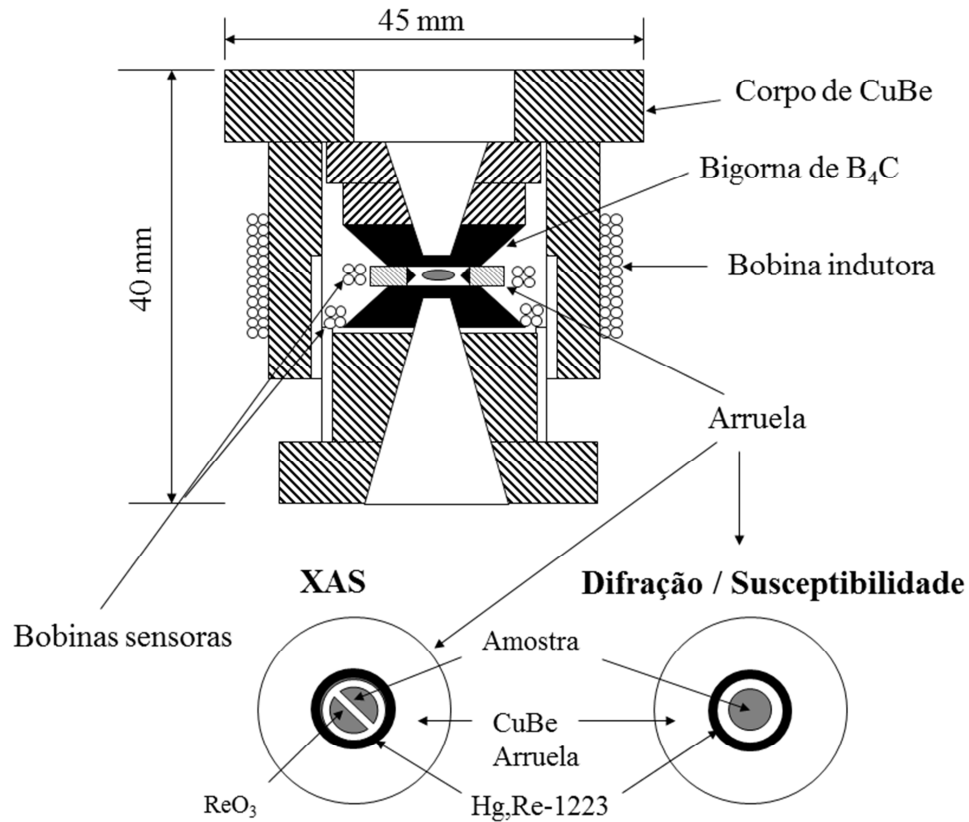


Figura 3.11 - Vista esquemática da célula de pressão. Modificada de [63].

A pressão hidrostática foi obtida através do preenchimento do orifício da arruela com uma mistura de óleo mineral e n-pantanol na proporção de 1:1. A pressão interna foi calibrada com um supercondutor $\text{Hg}_{0,8}\text{Re}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8,8}$ (Hg,Re-1223) colocado ao redor do orifício da arruela, de maneira com que o feixe de raios X não incidisse nele.

De acordo com Orlando [64] a pressão hidrostática no interior da célula possui um comportamento linear em relação a temperatura crítica do supercondutor (Hg,Re-1223). Para as medidas de XAS, o ReO_3 foi usado como calibre extra para a pressão.

Nas medidas de susceptibilidade AC a célula de B_4C foi submetida a temperaturas de 293 a 77 K. A pressão interna não mudou com a variação de temperatura podendo ser obtida com uma precisão de 0,1 GPa. A temperatura crítica das amostras pode ser medida com precisão de 0,05 K.

A amostra foi colocada no interior de uma das bobinas sensoras, que foram construídas com um fio de cobre de 45 μm de diâmetro. A bobina indutora foi feita com 100 voltas e cada bobina sensora com 470 voltas. A medida foi feita para um campo AC $H_{AC} = 6 \text{ A/m}$ e frequência $\nu = 448 \text{ Hz}$. A voltagem na bobina indutora foi gerada por um amplificador Lock-in Stanford SR 810. Para minimizar o ruído e manter a amplitude do campo AC constante durante todo o intervalo de tempo foi utilizada uma fonte de corrente especial (Rahf Co.). Uma resistência de platina (Pt-100) e um controlador de temperatura Conductus LTC-20 foram utilizados para altas variações de temperatura (Hg,Re-1223).

4. Síntese das amostras

As amostras de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ dopadas com cério (Ce) e ítrio (Y) foram preparadas através de reação do estado sólido em um tubo de quartzo encapsulado. Como reagentes foram utilizados óxido de cálcio (CaO), óxido de manganês (MnO_2 -Alfa Aesar, Puratronic 99,9%), óxido de rênio (ReO_2 -Sigma Aldrich 99,7%), óxido de cério (CeO_2 -Sigma Aldrich 99,995%) e óxido de ítrio (Y_2O_3 -Sigma Aldrich 99,995%).

O óxido de cálcio (CaO) foi obtido através da calcinação do carbonato de cálcio (CaCO_3 -Alfa Aesar, Puratronic 99,999%) a uma temperatura de 980 °C sob fluxo de oxigênio (O_2 -99,995%) durante 24 horas de acordo com a reação a seguir:



Inicialmente os pós foram aquecidos em uma mufla a 200°C durante 6 horas para a retirada da umidade. Em seguida os pós foram pesados em uma balança analítica da marca Sartorius com precisão de 10^{-4} gramas. A mistura dos pós foi feita em um almofariz e pistilo de ágata dentro de uma caixa de luvas sob atmosfera de argônio (99%). Após a mistura o pó foi compactado a uma pressão uniaxial de aproximadamente 0,5 GPa.

Primeiramente foi utilizado um pastilhador cilíndrico com 8 mm de diâmetro. As pastilhas foram embrulhadas em uma folha de outro (Alfa Aesar, Puratronic 99,999%) para evitar o contato direto com o tubo de quartzo. O tamanho do tubo foi escolhido de maneira a satisfazer um fator de preenchimento f de $\sim 0,1 \text{ g/cm}^3$. Esse valor é de extrema importância para evitar o surgimento de trincas devido à pressão de oxigênio dentro do tubo a temperaturas elevadas.

A taxa de aquecimento/resfriamento forno para todas as amostras foi de 100 °C/h. A quantidade de tratamentos térmicos realizados para cada amostra variou de acordo com a formação da fase desejada, que foi acompanhada através de medida de difração de raios X por pó. As fases presentes foram identificadas através do banco de dados do International Center for Diffraction Data (ICDD) PDF-2 [65] juntamente com o programa Search Match [66]. Entre cada tratamento térmico foi realizada uma moagem para homogeneizar os grãos e facilitar a difusão durante a síntese.

A seguir é dado um detalhamento da síntese de cada amostra.

4.1. $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$

A relação estequiométrica para a amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ foi obtida de acordo com a equação (4.1)



Inicialmente, foram realizados dois tratamentos térmicos: o primeiro a 900 °C durante 24 horas e o segundo a 960 °C durante 48 h. Em seguida foi feita uma medida de difração de raios X (Figura 4.1) que mostrou a presença de fases residuais identificadas como: 1-1160 óxido de cálcio (CaO), 86-2342 carbonato de cálcio (CaCO_3), 44-992 óxido de manganês (MnO_2) e 73-1582 óxido de rênio (ReO_2). O número que aparece na frente do composto é a referência da ficha PDF.

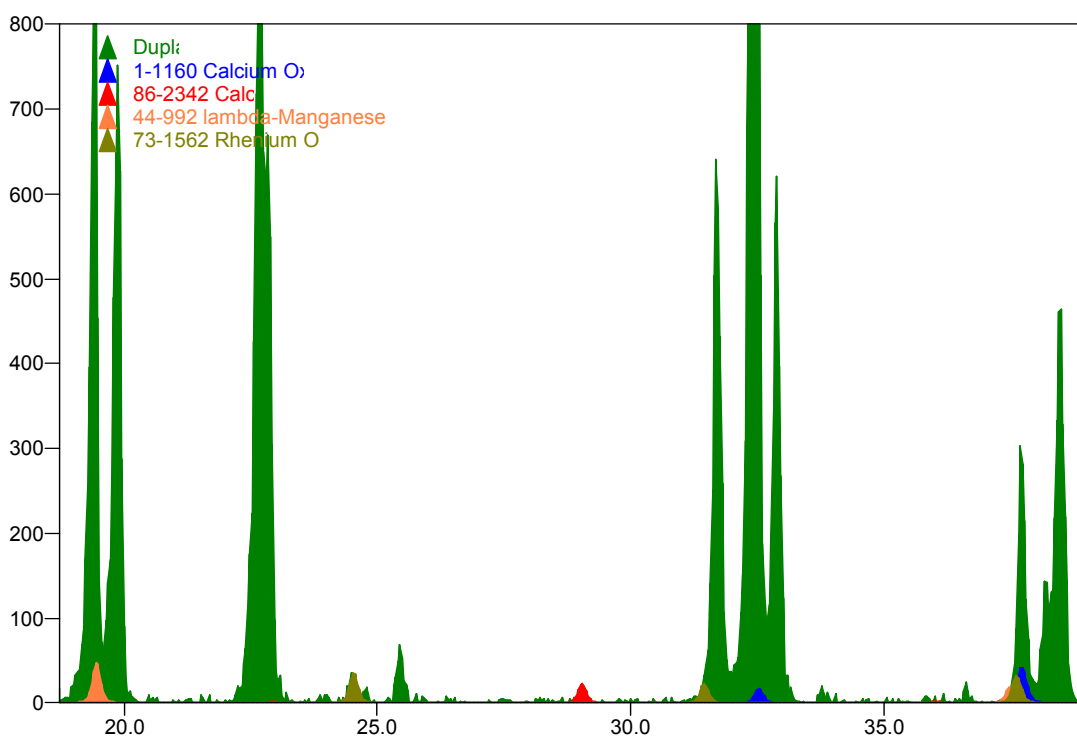


Figura 4.1 - Padrão de difração de raios X para a amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ feito para reconhecimento de fase durante o processo de síntese.

Foi feito um terceiro tratamento térmico a 1200 °C durante 24 horas. A análise do padrão de difração da amostra não mostrou a presença de fases residuais como mostra a Figura 4.2.

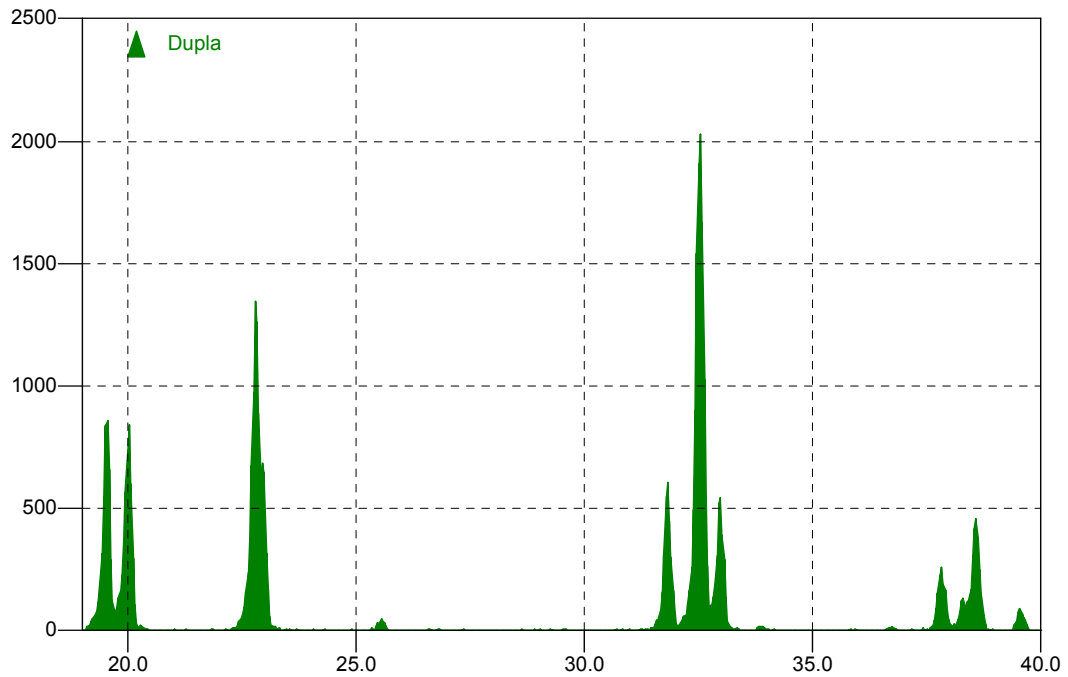
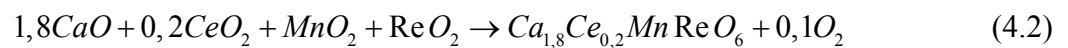


Figura 4.2 - Padrão de difração de raios X para a amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ feito para reconhecimento de fase durante o processo de síntese.

4.2. $\text{Ca}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnReO}_6$

A relação estequiométrica para a amostra $\text{Ca}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnReO}_6$ foi obtida de acordo com a equação 4.2



Inicialmente, foram realizados dois tratamentos térmicos: o primeiro a 860 °C durante 24 h e o segundo a 900 °C durante 48 h. Em seguida foi feita uma medida de difração de raios X (Figura 4.3).

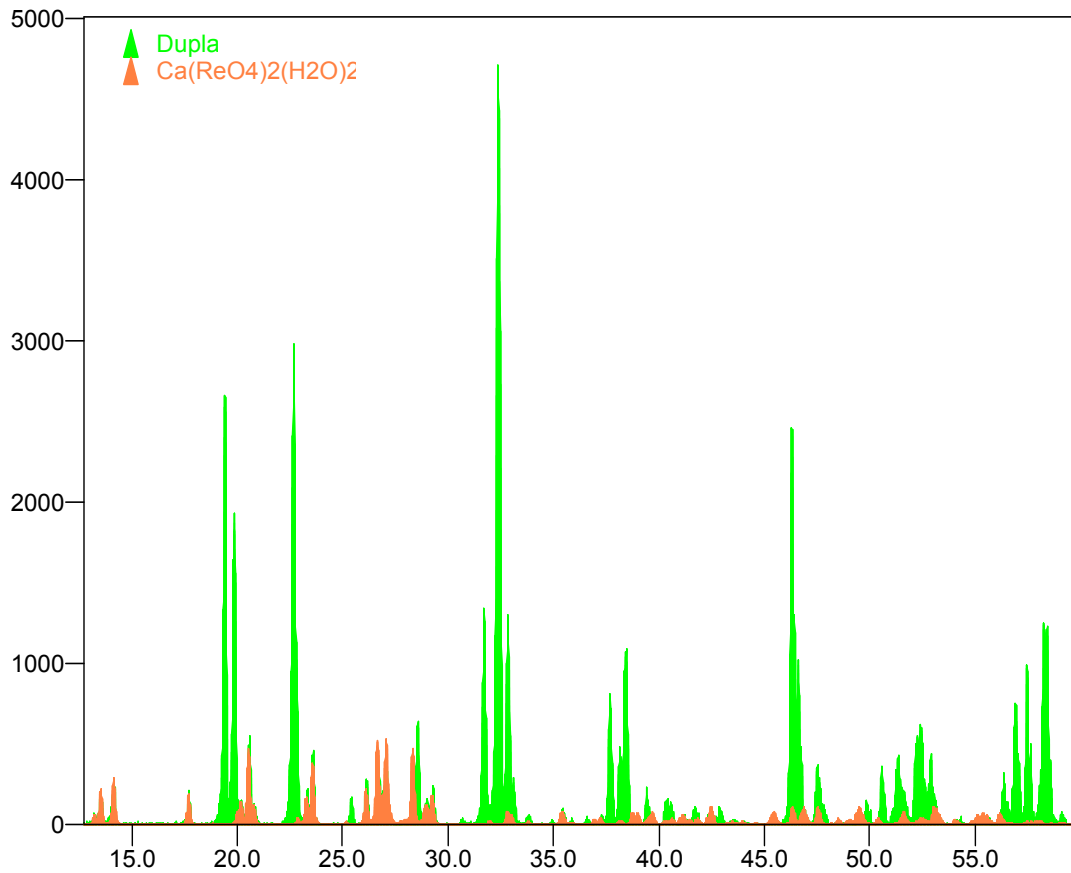


Figura 4.3 - Padrão de difração de raios X para a amostra $\text{Ca}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnReO}_6$ feito para reconhecimento de fase durante o processo de síntese.

O padrão de difração mostrou que a estrutura dupla perovskita começou a formar, mas ainda há uma fase residual presente 84-24 óxido de cálcio e rênio hidratado $(\text{Ca}(\text{ReO}_4))_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$.

Foi realizado um terceiro tratamento a $940\text{ }^\circ\text{C}$ durante 57 horas em seguida analisado o padrão de difração da amostra. A Figura 4.4 mostra que após esse tratamento a amostra ainda apresenta uma fase residual, mas desta vez foi encontrado 65-5923 óxido de cério (CeO_2).

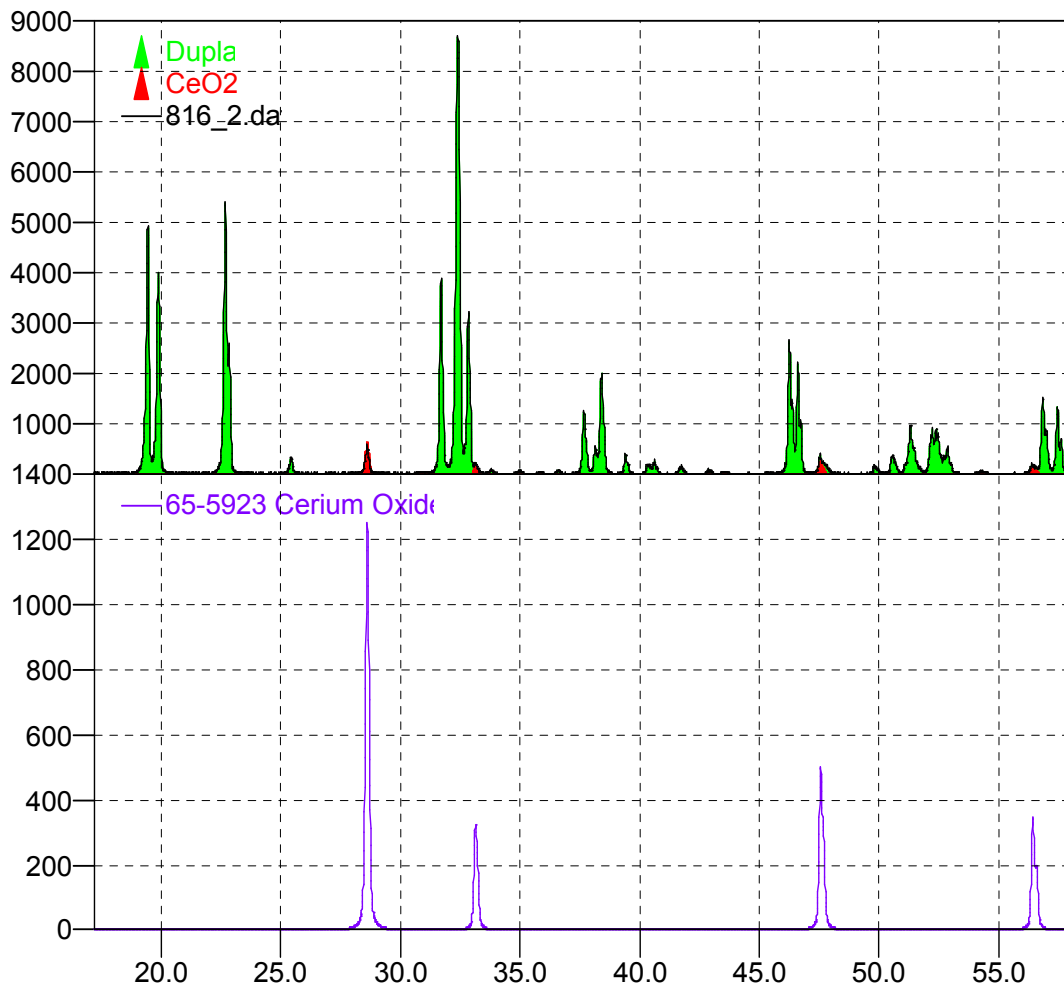


Figura 4.4 - Padrão de difração de raios X para a amostra $\text{Ca}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnReO}_6$ feito para reconhecimento de fase durante o processo de síntese.

Um quarto tratamento térmico foi realizado a $1.100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 horas. Mas o padrão de difração mostrou que ainda há presença de óxido de cério nessa amostra.

4.3. $\text{Ca}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{MnReO}_6$

A relação estequiométrica para a amostra $\text{Ca}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{MnReO}_6$ foi obtida de acordo com a equação 4.3



Inicialmente, foram realizados dois tratamentos térmicos: o primeiro a 860 °C durante 24 h e o segundo a 920 °C durante 57 h. Em seguida foi feita uma medida de difração de raios X (Figura 4.5).

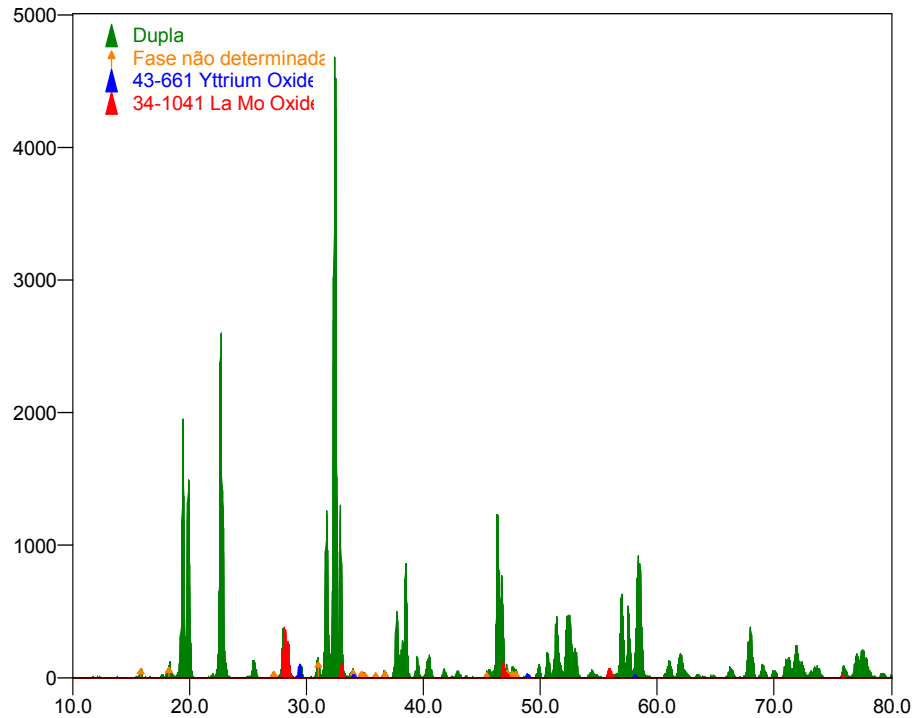


Figura 4.5 - Padrão de difração de raios X para a amostra $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ feito para reconhecimento de fase durante o processo de síntese.

O padrão de difração mostrou que a perovskita dupla começou a formar, mas que ainda apresenta impurezas de 43-661 óxido de ítrio (Y_2O_3), uma fase de óxido de lantânio e molibdênio 34-1041 $\text{La}_6\text{Mo}_2\text{O}_{14}$ que pode ter o equivalente com Ca no sítio do La e Re no sítio do Mo, porém não tem estrutura conhecida e a ficha pode ser duvidosa e uma terceira fase que não foi determinada. Um terceiro tratamento foi realizado a uma temperatura de 960°C durante 33 horas. O padrão de difração mostrou a apenas a presença da perovskita dupla (Figura 4.6).

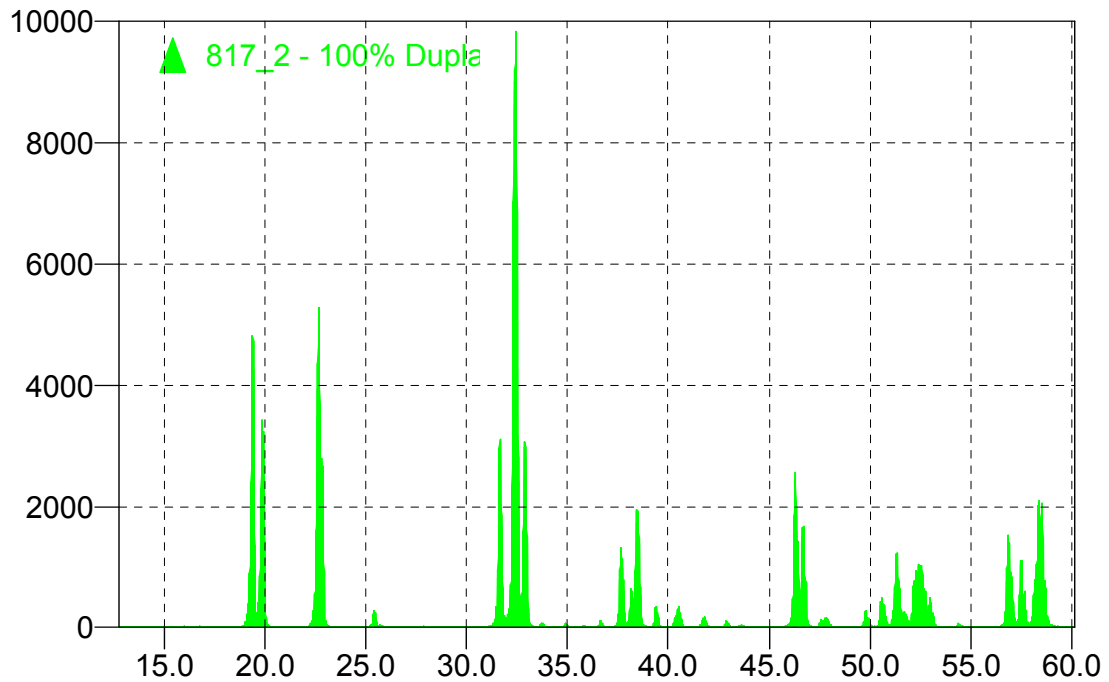


Figura 4.6 - Padrão de difração de raios X para a amostra $\text{Ca}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{MnReO}_6$ feito para reconhecimento de fase durante o processo de síntese.

4.4. $\text{Ca}_{1.7}\text{Y}_{0.3}\text{MnReO}_6$

A relação estequiométrica para a amostra $\text{Ca}_{1.7}\text{Y}_{0.3}\text{MnReO}_6$ foi obtida de acordo com a equação 4.4



Foram realizados quatro tratamentos térmicos: o primeiro a 890°C durante 24 h, o segundo e terceiro a 980°C durante 60 h e 36 h respectivamente. O último tratamento térmico foi realizado a uma temperatura de 1.000°C durante 30 horas. O padrão de difração (Figura 4.7) após o último tratamento mostrou a presença de uma única fase.

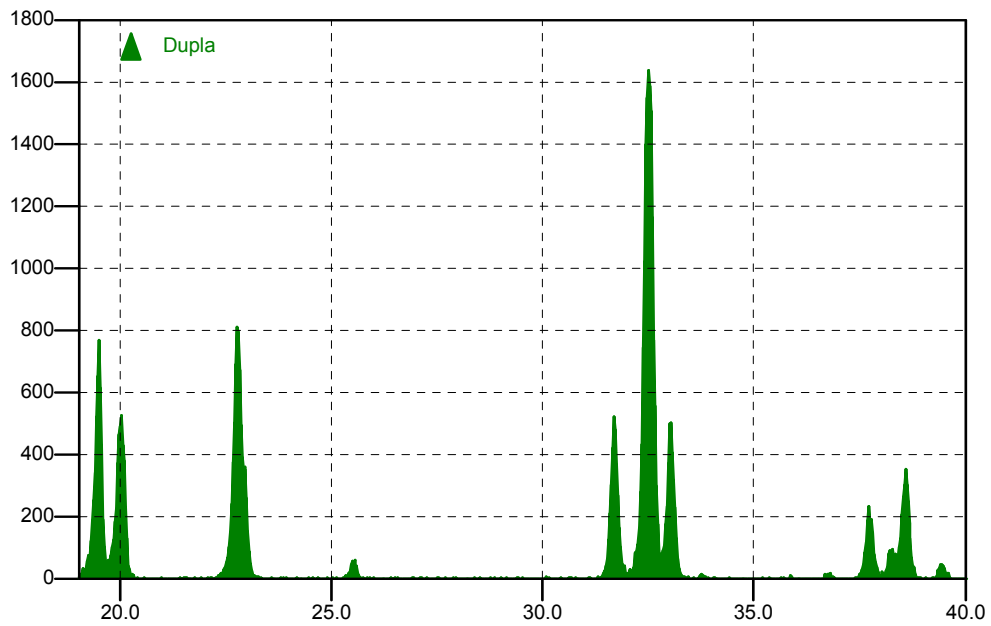


Figura 4.7 Padrão de difração de raios X para a amostra $\text{Ca}_{1.7}\text{Y}_{0.3}\text{MnReO}_6$ feito para reconhecimento de fase durante o processo de síntese.

Em todos os tratamentos térmicos feitos com temperaturas acima de 1.000°C as amostras foram compactadas na forma cilíndrica com 5 mm de diâmetro. Devido o ponto de fusão do ouro, 1.064°C , as amostras foram colocadas em um cadinho de alumina.

5. Resultados

5.1. Previsão da estrutura

A previsão para a estrutura foi feita através do cálculo do fator de tolerância. Os cálculos foram realizados com o programa SPUDS já mencionado anteriormente. A Tabela 5.1 mostra o fator de tolerância calculado para cada amostra levando em consideração os diferentes estados de oxidação para o manganês, rênio e cério.

Tabela 5.1 - Fator de tolerância calculado com o programa SPUDS.

Amostra	Estados de Oxidação	Fator de Tolerância
Ca₂MnReO₆	Mn ⁺² /Re ⁺⁶	0,8979
	Mn ⁺³ /Re ⁺⁵	0,9430
Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO₆	Ce ⁺⁴ /Mn ⁺² /Re ⁺⁶	0,9140
	Ce ⁺³ /Mn ⁺³ /Re ⁺⁵	0,9500
	Ce ⁺³ /Mn ⁺² /Re ⁺⁷	0,9374
	Ce ⁺² /Mn ⁺² /Re ⁺⁷	0,9264
Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO₆	Y ⁺³ /Mn ⁺² /Re ⁺⁶	0,9191
	Y ⁺³ /Mn ⁺³ /Re ⁺⁵	0,9470
Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO₆	Y ⁺³ /Mn ⁺² /Re ⁺⁶	0,9157
	Y ⁺³ /Mn ⁺³ /Re ⁺⁵	0,9435

Os valores calculados para o fator de tolerância mostram que independente da valência assumida pelo manganês, rênio e cério a estrutura prevista é a monoclinica que foi corroborada pela análise do padrão de difração.

5.2. Medidas de difração de raios X

Os resultados da análise de Rietveld do padrão de difração de cada amostra estão dispostos a seguir.

5.2.1. $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$

A análise do padrão de difração da amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ pelo método de Rietveld mostrou apenas a presença da perovskita dupla com aquela composição. O padrão de difração analisado encontra-se na Figura 5.1. Os parâmetros de ajuste do refinamento forma $R_{\text{wp}} = 0,1093$, $\chi^2 = 2,448$, $R_F^2 = 0,0466$. Os dados estruturais obtidos pelo refinamento encontram-se nas Tabela 5.2, Tabela 5.3 e Tabela 5.4.

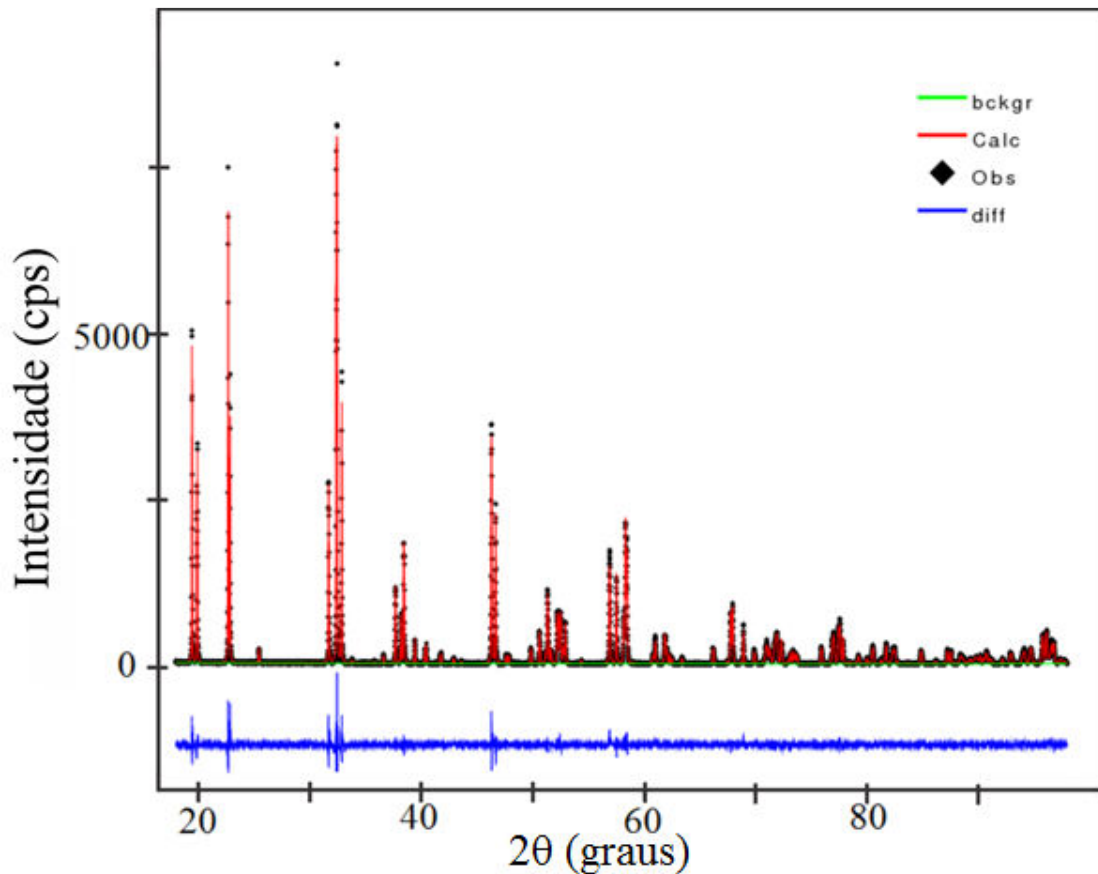


Figura 5.1 - Análise de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$.

Tabela 5.2 - Dados estruturais da amostra Ca₂MnReO₆.

Dados do cristal	
Fórmula Unitária	Ca ₂ MnReO ₆
Peso	417,30 g/mol
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P 1 2 ₁ /n 1 (no. 14)
Dimensões da cela unitária	a = 5,4445(1) Å b = 5,6396(1) Å c = 7,7753(1) Å β = 90,18(1) °
Volume da cela unitária	238,74(1) Å ³
Z	2
Densidade calculada	5,805(1) g/cm ³

Tabela 5.3 - Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico.

Átomo	Wyck	x	y	z	Uiso(Å ²)
Ca	4e	0,4860(5)	0,5543(3)	0,2530(3)	0,0075(5)
Mn	4c	1/2	0	1/2	0,0050(5)
Re	4d	1/2	0	0	0,0059(1)
O1	4e	0,311(1)	0,284(1)	0,0535(9)	0,009(1)
O2	4e	0,215(1)	0,809(1)	0,0485(9)	0,009(1)
O3	4e	0,599(1)	0,043(1)	0,2383(7)	0,009(1)

Tabela 5.4 - Comprimentos de ligação nos octaedros BO₆ e B'O₆ e ângulos de ligação Mn-O-Re.

MnO₆		ReO₆	
Mn-O1(Å)	2,133(6)	Re-O1(Å)	1,940(6)
Mn-O2(Å)	2,109(7)	Re-O2(Å)	1,947(7)
Mn-O3(Å)	2,082(5)	Re-O3(Å)	1,967(5)
Mn-O-Re			
	Mn-O1-Re(°)	148,4(3)	
	Mn-O2-Re(°)	150,2(4)	
	Mn-O3-Re(°)	147,5(3)	

Os resultados encontrados são os mesmos publicados por Corrêa *et al.* [55]. O fator de desordem entre os sítios B e B' é menor do que 3% e não foi considerado nos dados do refinamento. Segundo a notação de Glazer [17] a configuração ao longo dos eixos pseudo-cúbico é $a^-a^-b^+$. Com os dados do refinamento foi possível construir a estrutura da perovskita $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$. Na Figura 5.2-a a estrutura pode ser vista ao longo do eixo pseudo-cúbico a/b . Nessa figura fica clara a rotação fora de fase dos octaedros vizinhos. A Figura 5.2-b mostra a estrutura ao longo do eixo cristalográfico c . Ao longo desse eixo a rotação entre os octaedros vizinhos ocorre em fase.

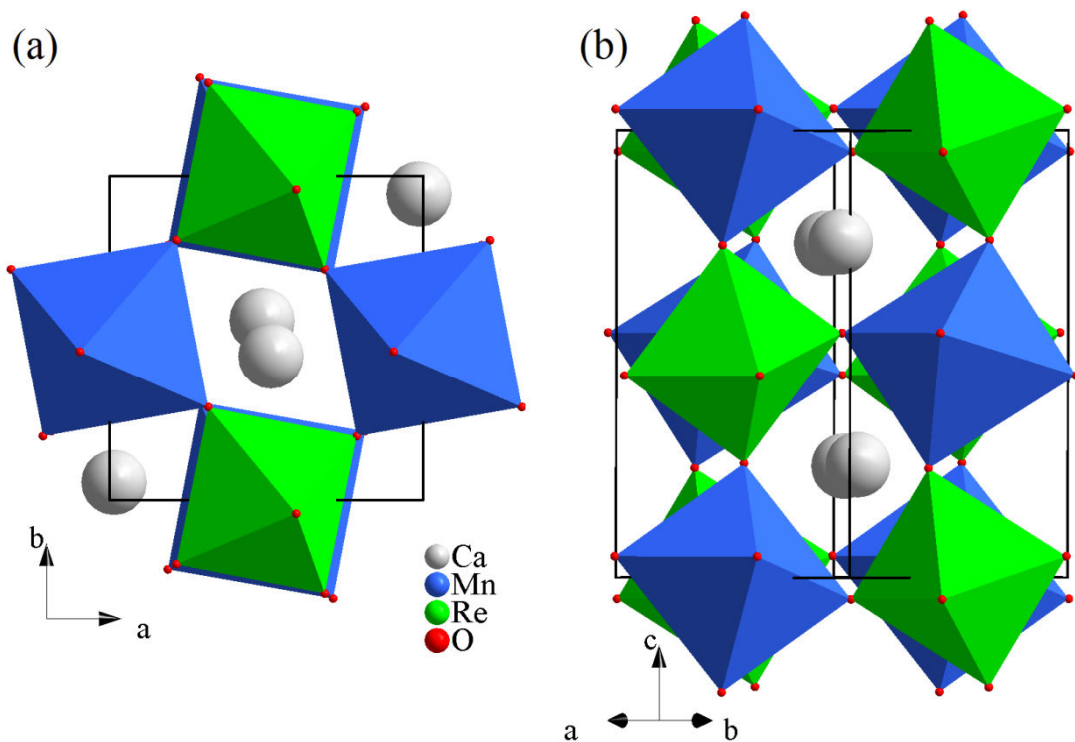


Figura 5.2 - Estrutura da amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$. (a) Vista do plano ab . (b) Vista ao longo do eixo cristalográfico c .

5.2.2. $\text{Ca}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnReO}_6$

Os parâmetros de ajuste do refinamento foram $R_{\text{wp}}=0,1280$, $\chi^2=2,837$ e $R_F^2=0,0511$. O ajuste do padrão de difração da amostra $\text{Ca}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnReO}_6$ pelo método de Rietveld está disposto na Figura 5.3. Os dados estruturais obtidos encontram-se nas Tabela 5.5, Tabela 5.6 e Tabela 5.7. Como já visto, essa amostra apresentou traços residuais de óxido de cério (CeO_2). Na Figura 5.3 essa fase está representada como o segundo conjunto de tick marks (em azul celeste). Essa amostra também apresentou uma pequena quantidade de óxido de manganês

(MnO) que não tinha sido detectado na medida para reconhecimento de fase durante o processo de síntese. A quantidade de MnO não influenciou o refinamento da estrutura e portanto não está presente na Figura 5.3.

A porcentagem em peso encontrada pelo ajuste para o CeO_2 foi de $\sim 2,7\%$. O refinamento de fator de ocupação do sítio A mostrou que a real composição da amostra $\text{Ca}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnReO}_6$ é $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$. A mudança na composição ocorreu devido a presença de CeO_2 fora da estrutura. O refinamento da desordem no sítio B e B' também foi menor do que 3% como na amostra sem dopagem.

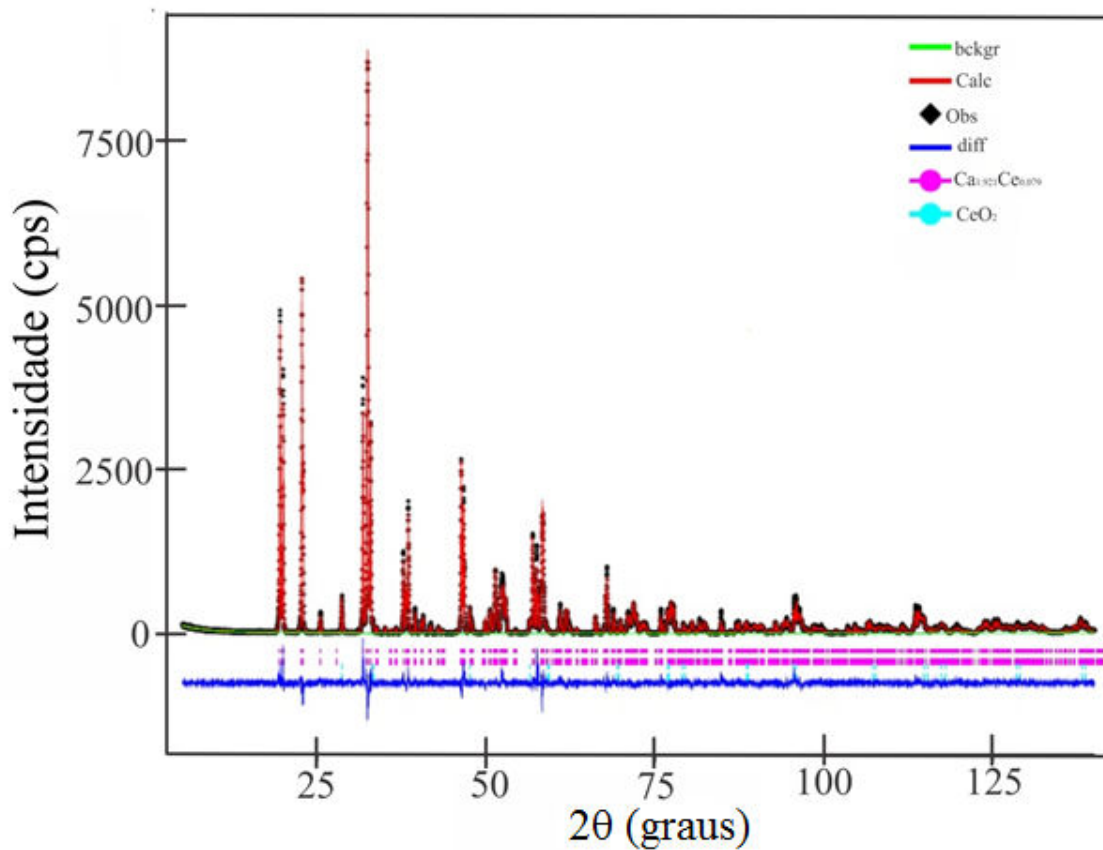


Figura 5.3 - Análise de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra $\text{Ca}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnReO}_6$.

Tabela 5.5 - Dados estruturais da amostra $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$.

Dados do cristal	
Fórmula Unitária	$\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$
Peso	425,20 g/mol
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P 1 2_1/n 1$ (no. 14)
Dimensões da cela unitária	$a = 5,4578(1) \text{ \AA}$ $b = 5,6494(1) \text{ \AA}$ $c = 7,7948(1) \text{ \AA}$ $\beta = 90,17(1)^\circ$
Volume da cela unitária	$240,34(1) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidade calculada	$5,875(1) \text{ g/cm}^3$

Tabela 5.6 - Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico da amostra $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$.

Átomo	Wyck.	Occ.	x	y	z	Uiso(Å^2)
Ca	4e	0,961	0,4868(6)	0,5504(3)	0,25231(3)	0,0073(5)
Ce	4e	0,039	0,492(5)	0,570(2)	0,252(2)	0,0073(5)
Mn	4c	1	1/2	0	1/2	0,0039(3)
Re	4d	1	1/2	0	0	0,0060(1)
O1	4e	1	0,317(1)	0,282(1)	0,041(1)	0,0083(2)
O2	4e	1	0,210(1)	0,837(1)	0,041(1)	0,0083(2)
O3	4e	1	0,586(1)	-0,026(1)	0,2371(7)	0,0083(2)

Tabela 5.7 - Comprimentos de ligação nos octaedros BO₆ e B'O₆ e ângulos de ligação Mn-O-Re na amostra Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO₆.

MnO ₆		ReO ₆	
Mn-O1(Å)	2,146(5)	Re-O1(Å)	1,909(5)
Mn-O2(Å)	2,246(6)	Re-O2(Å)	1,859(6)
Mn-O3(Å)	2,108(7)	Re-O3(Å)	1,911(7)
Mn-O-Re			
	Mn-O1-Re(°)		151,087(4)
	Mn-O2-Re(°)		146,107(3)
	Mn-O3-Re(°)		151,707(3)

A Figura 5.4 traz uma visão da estrutura da amostra Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO₆ ao longo do plano ab (a) e ao longo do eixo cristalográfico c (b). Pode se notar que, assim como na amostra Ca₂MnReO₆, a rotação dos octaedros é do tipo $a^-a^+b^+$.

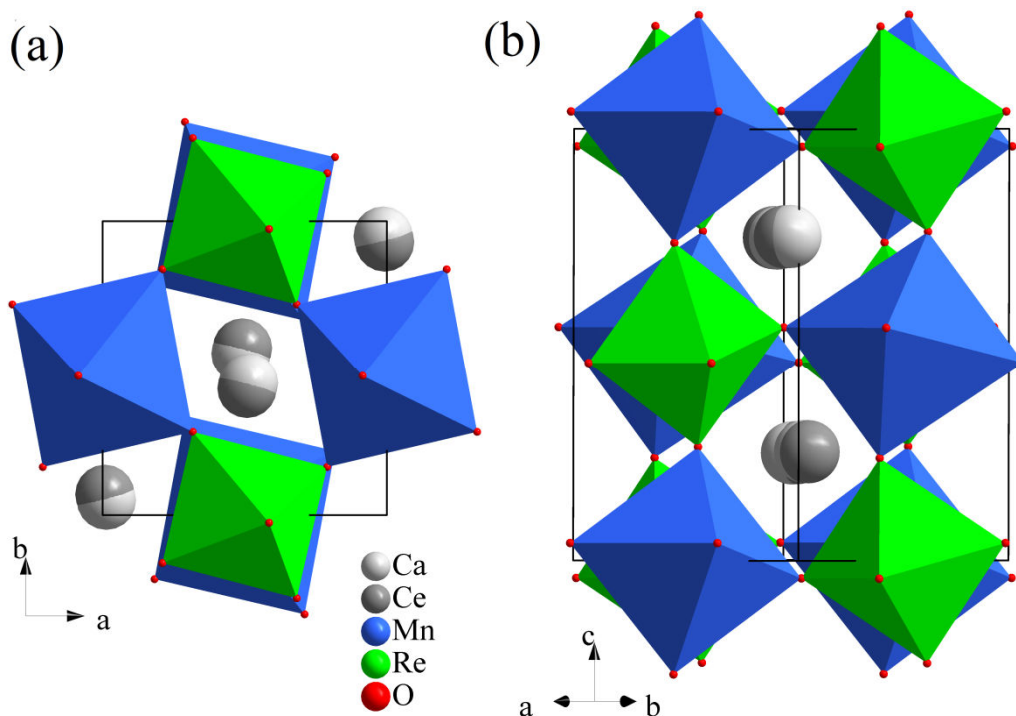


Figura 5.4 - Estrutura da amostra Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO₆. (a) Vista do plano ab. (b) Vista ao longo do eixo cristalográfico c.

5.2.3. $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$

Durante o processo de síntese foi verificado que a amostra $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ não apresentava fases residuais. A análise de Rietveld comprovou que essa amostra apresenta apenas a fase com estrutura perovskita dupla. Os parâmetros do ajuste foram $R_{\text{wp}} = 0,1027$, $\chi^2 = 2,243$ e $R_F^2 = 0,0512$. O refinamento do padrão de difração encontra-se na Figura 5.5 e os resultados estruturais obtidos estão nas Tabela 5.8, Tabela 5.9 e Tabela 5.10.

Tabela 5.8- Dados estruturais da amostra $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$.

Dados do cristal	
Fórmula Unitária	$\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$
Peso	422,18 g/mol
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P 1 2 ₁ /n 1 (no. 14)
Dimensões da cela unitária	$a = 5,4412(1) \text{ \AA}$
	$b = 5,6486(1) \text{ \AA}$
	$c = 7,7771(1) \text{ \AA}$
	$\beta = 90,22(1)^\circ$
Volume da cela unitária	$239,03(1) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidade calculada	$5,865(1) \text{ g/cm}^3$

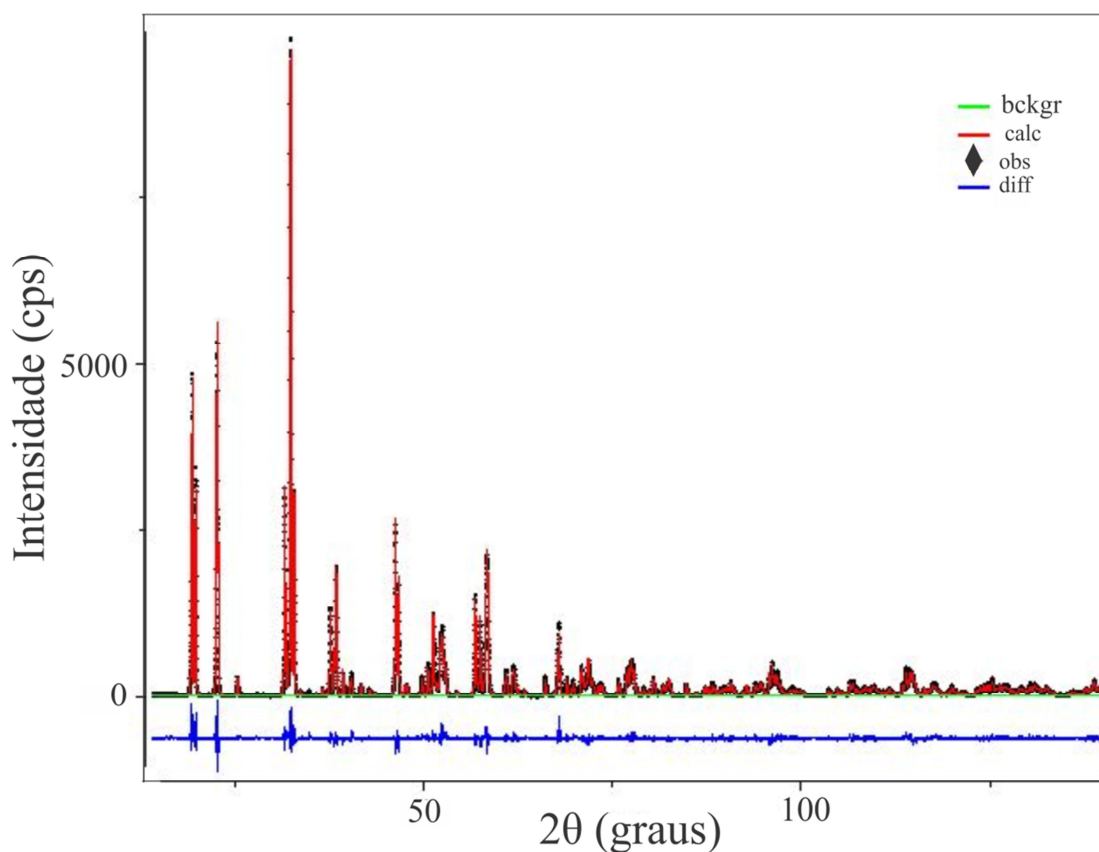


Figura 5.5 - Análise de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$.

Tabela 5.9 - Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico da amostra $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$.

Átomo	Wyck.	Occ.	x	y	z	Uiso(Å ²)
Ca	4e	0,95	0,4882(5)	0,5590(2)	0,2520(3)	0,0070(3)
Y	4e	0,05	0,48736(7)	0,5556(2)	0,25436(3)	0,0070(3)
Mn	4c	1	1/2	0	1/2	0,0012(1)
Re	4d	1	1/2	0	0	0,0012(1)
O1	4e	1	0,3220(9)	0,2869(9)	0,0566(8)	0,009(2)
O2	4e	1	0,2010(9)	0,8133(9)	0,0475(8)	0,015(2)
O3	4e	1	0,6127(8)	-0,0382(9)	0,2385(6)	0,007(1)

Tabela 5.10 - Comprimentos de ligação nos octaedros BO₆ e B'O₆ e ângulos de ligação Mn-O-Re na amostra Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO₆.

MnO₆		ReO₆	
Mn-O1(Å)	2,172(6)	Re-O1(Å)	1,951(8)
Mn-O2(Å)	2,101(6)	Re-O2(Å)	1,980(6)
Mn-O3(Å)	2,119(6)	Re-O3(Å)	1,986(6)
Mn-O-Re			
	Mn-O1-Re(°)	144,0(3)	
	Mn-O2-Re(°)	147,8(3)	
	Mn-O3-Re(°)	142,6(3)	

A Figura 5.6 mostra a estrutura da amostra Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO₆ ao longo do plano ab (a) e ao longo do eixo cristalográfico c (b). Nota-se novamente que a rotação dos octaedros ocorre fora de fase nos eixos a e b e em fase ao longo do eixo c.

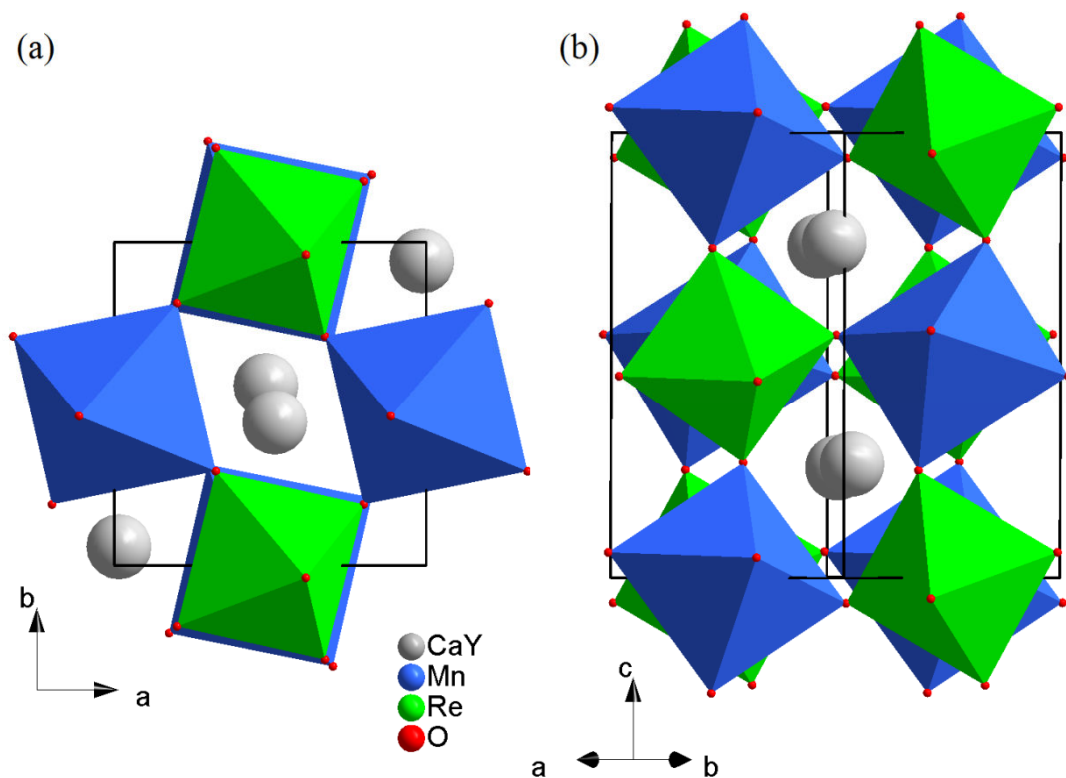


Figura 5.6 - Estrutura da amostra Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO₆. (a) Vista do plano ab. (b) Vista ao longo do eixo cristalográfico c.

5.2.4. $\text{Ca}_{1,7}\text{Y}_{0,3}\text{MnReO}_6$

A partir do padrão de difração de raios X por pó para reconhecimento de fase durante o processo de síntese, a amostra não apresentou nenhum outro tipo de fase residual. A análise de Rietveld do padrão de difração mostrou que a amostra é 100% composta da fase $\text{Ca}_{1,7}\text{Y}_{0,3}\text{MnReO}_6$ como mostra a Figura 5.7. Os valores dos parâmetros de ajuste são $R_{\text{wp}} = 0,1376$, $\chi^2 = 1,980$ e $R_F^2 = 0,0620$.

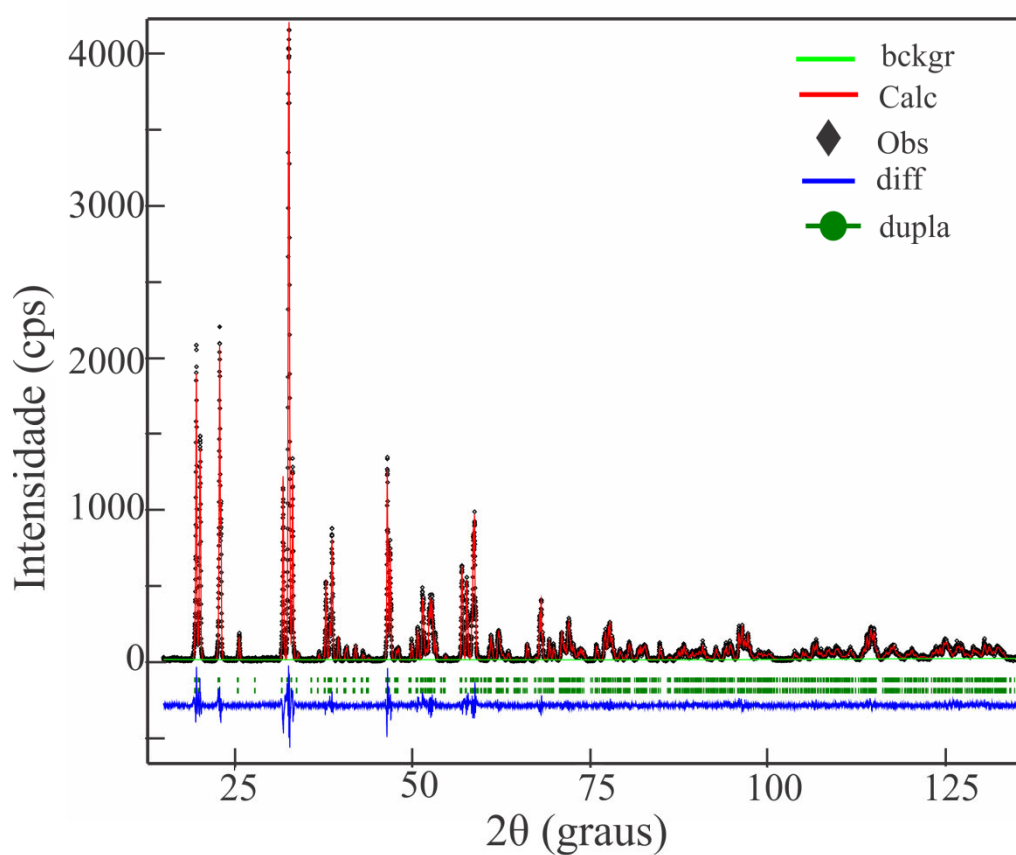


Figura 5.7 - Análise de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra $\text{Ca}_{1,7}\text{Y}_{0,3}\text{MnReO}_6$.

Os resultados obtidos encontram-se nas Tabela 5.11, Tabela 5.12 e Tabela 5.13.

Tabela 5.11- Dados estruturais da amostra $\text{Ca}_{1,7}\text{Y}_{0,3}\text{MnReO}_6$.

Dados do cristal	
Fórmula Unitária	$\text{Ca}_{1,7}\text{Y}_{0,3}\text{MnReO}_6$
Peso	431,95 g/mol
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P 1 2_1/n 1$ (no. 14)
Dimensões da cela unitária	$a = 5,4346(1) \text{ \AA}$ $b = 5,6588(1) \text{ \AA}$ $c = 7,7771(1) \text{ \AA}$ $\beta = 90,243(1)^\circ$
Volume da cela unitária	$239,17(1) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidade calculada	$5,99769(1) \text{ g/cm}^3$

Tabela 5.12 - Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico da amostra $\text{Ca}_{1,7}\text{Y}_{0,3}\text{MnReO}_6$.

Átomo	Wyck.	Occ.	x	y	z	Uiso(Å^2)
Ca	4e	0,85	0,4857(2)	0,5607(2)	0,2517(2)	0,0114(4)
Y	4e	0,15	0,4857(2)	0,5607(2)	0,25166(2)	0,0114(4)
Mn	4c	1	1/2	0	1/2	0,0060(1)
Re	4d	1	1/2	0	0	0,0060(1)
O1	4e	1	0,324(1)	0,278(1)	0,058(1)	0,015(2)
O2	4e	1	0,216(1)	0,808(1)	0,047(1)	0,010(2)
O3	4e	1	0,601(1)	-0,042(1)	0,231(9)	0,010(2)

Tabela 5.13 - Comprimentos de ligação nos octaedros BO₆ e B'O₆ e ângulos de ligação Mn-O-Re na amostra Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO₆.

MnO ₆		ReO ₆	
Mn-O1(Å)	2,208(7)	Re-O1(Å)	1,895(7)
Mn-O2(Å)	2,133(7)	Re-O2(Å)	1,924(7)
Mn-O3(Å)	2,181(7)	Re-O3(Å)	1,888(7)
Mn-O-Re			
	Mn-O1-Re(°)		145,8(4)
	Mn-O2-Re(°)		150,5(4)
	Mn-O3-Re(°)		145,7(4)

Assim como nas amostras anteriores a rotação dos octaedros é do tipo $a\bar{a}b^+$. A rotação pode ser observada na Figura 5.8 que mostra a estrutura da amostra Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO₆.

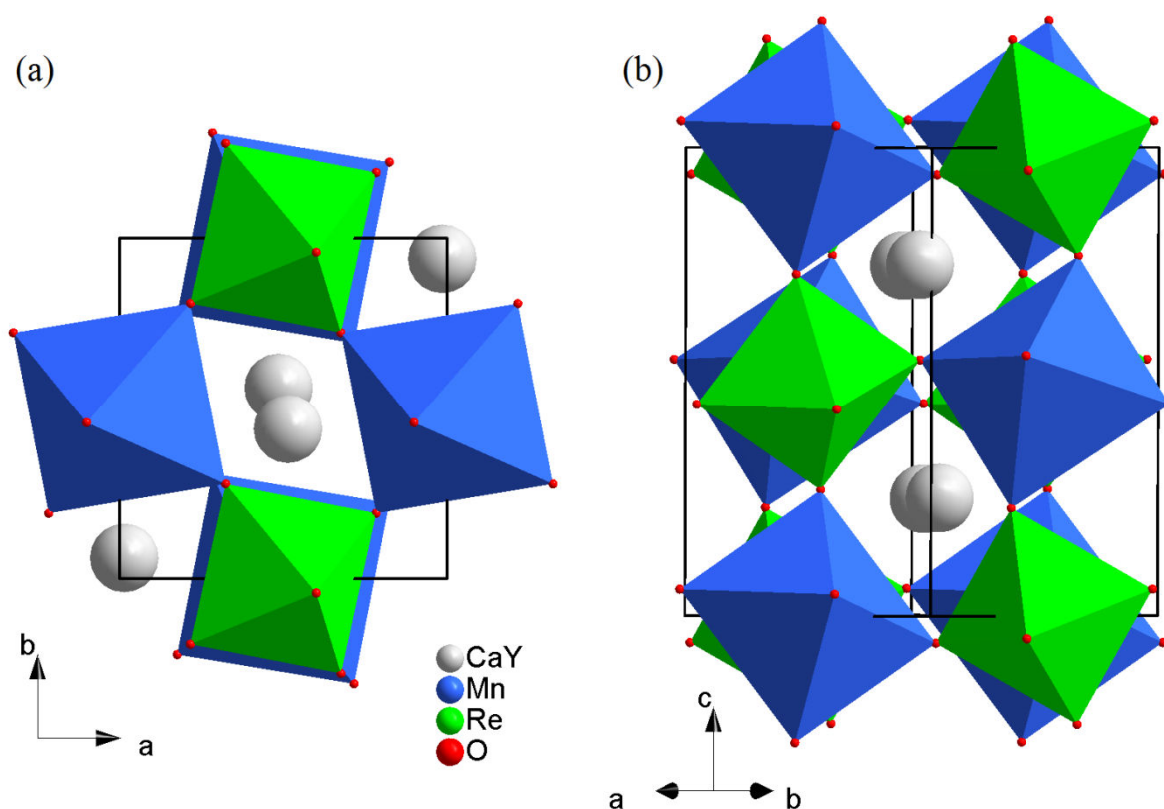


Figura 5.8 - Estrutura da amostra Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO₆. (a) Vista do plano ab. (b) Vista ao longo do eixo cristalográfico c.

Nas amostras dopadas com ítrio a desordem no sítio B e B' foi menor do que 2,5% sendo desconsiderada no refinamento.

Os dados estruturais de cada amostra foram fornecidos nas seções anteriores, mas, ainda não comparados entre si. A mudança dos parâmetros de rede a e b ficam bastante claras quando a dopagem é realizada. A partir da Figura 5.9 nota-se que a dopagem com cério faz com que ambos os parâmetros a e b aumentassem 0,0133 Å e 0,0098 Å respectivamente em relação a amostra sem dopagem. Já, quando a dopagem é feita com ítrio, o parâmetro a diminui enquanto b cresce com o aumento da dopagem. Para a dopagem contendo 15% de ítrio ($x = 0,3$) o parâmetro de rede a diminui 0,0089 Å e o parâmetro b aumenta 0,0192 Å em relação a amostra não dopada.

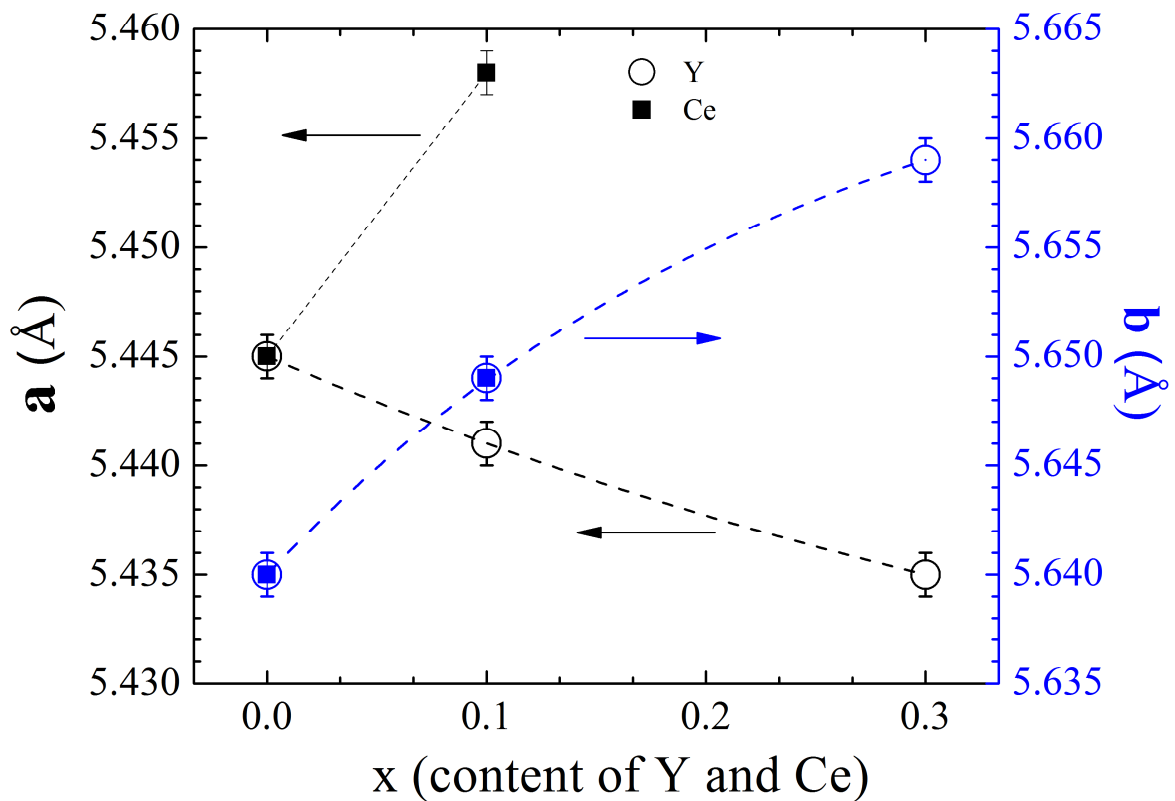


Figura 5.9 - Comparação entre os parâmetros a e b de rede do composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ em função da dopagem com cério e ítrio.

A Figura 5.10 mostra a variação do parâmetro c e o volume da célula unitária em função da dopagem. Na amostra dopada com cério há um aumento de 0,0195 Å do parâmetro c . Embora haja um aumento de 0,0018 Å do parâmetro c com a dopagem de ítrio, este ocorre somente para um conteúdo de 5% ($x = 0,1$). Para a dopagem com 15% de ítrio, o valor desse parâmetro não muda.

O ângulo β varia muito pouco com a dopagem do composto como pode se ver na Figura 5.11. Há um decréscimo de $0,01^\circ$ na amostra com cério. E um aumento de $0,063^\circ$ na amostra contendo maior quantidade de ítrio ($x = 0,3$). Para ambas as dopagens, com cério e ítrio, o volume da célula unitária cresce, sendo que o maior aumento ocorre para a dopagem com cério.

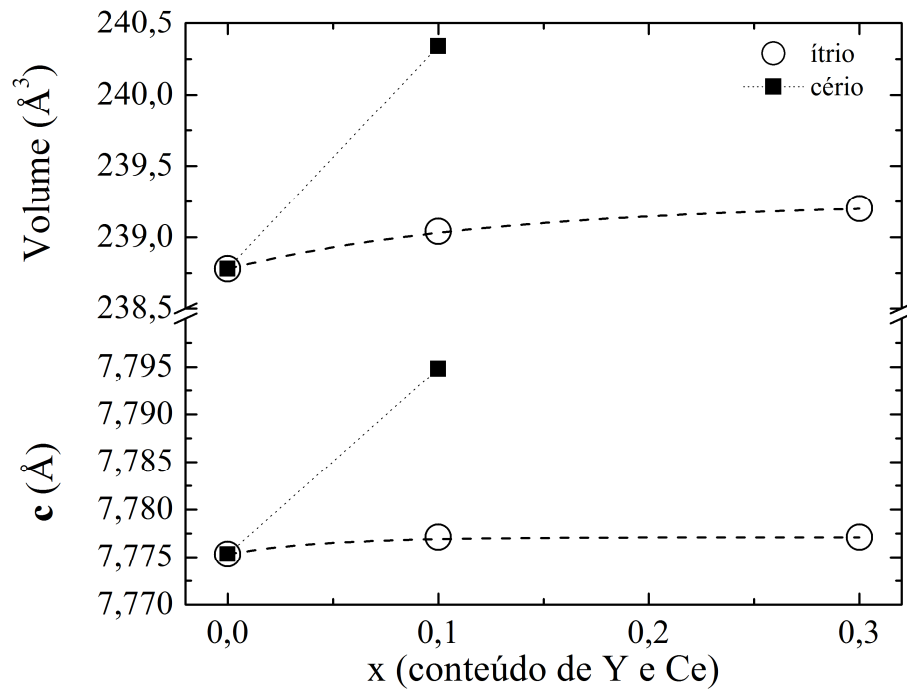


Figura 5.10 - Comparação entre o parâmetros c e o volume do composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ em função da dopagem com cério e ítrio.

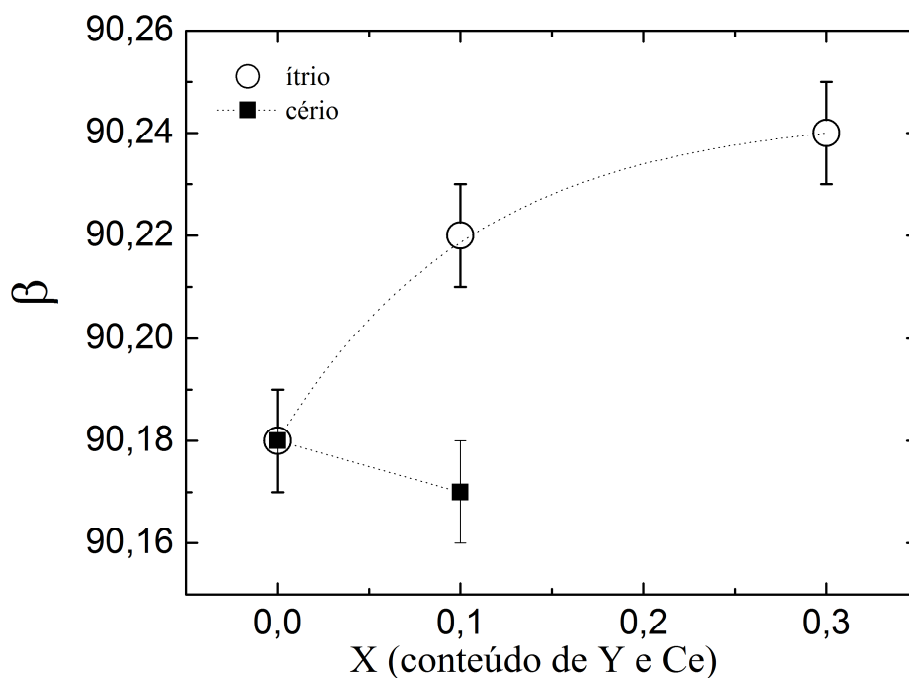


Figura 5.11 - Comparação entre o ângulo beta do composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ em função da dopagem com cério e ítrio.

Uma possível explicação para o aumento mais acentuado dos parâmetros de rede e, conseqüentemente do volume da célula unitária para a amostra com cério, está no raio iônico e valência dos átomos de cério e cálcio. Segundo Shanonn [67] o raio iônico do cério para a coordenação 12 é 1,34 para o estado de oxidação +3 e 1,14 para o estado de oxidação +4. O raio iônico do cálcio para a mesma coordenação e estado de oxidação +2 é 1,34. Não há valores tabelados para o raio iônico do ítrio para uma coordenação 12. O maior valor reportado para o seu raio iônico é 1,075. Um valor menor que o do cério.

Além de contribuir para uma mudança crescente da célula unitária. A dopagem com cério também causou uma desorganização no sítio A da estrutura. Fica bastante clara esta hipótese quando se observa o fator de ocupação do Ca/Ce e suas posições atômicas: 1º não conseguimos introduzir todo o conteúdo de cério no sítio do cálcio. O cálcio aceitou ~5% de cério em seu sítio; 2º o cério não ocupa exatamente o sítio do cálcio (Tabela 5.6).

A dopagem com ítrio aparentemente não causa uma desorganização no sítio A. O átomo de cálcio aceita bem o ítrio no seu sítio. Conseguiu-se realizar as duas dopagens propostas com sucesso. Para a dopagem com 5% de ítrio as posições atômicas no sítio A para o Ca/Y não são exatamente as mesmas (Tabela 5.9), porém, os valores obtidos estão na faixa de incerteza. Já

para a dopagem com 15% de ítrio o refinamento indicou que o ítrio ocupa exatamente o mesmo sítio do cálcio, pois o refinamento de Rietveld mostrou que ambos possuem as mesmas coordenadas x, y e z.

5.3. Medidas de difração de raios X sob pressão

Medidas de difração de raios X foram feitas apenas nas amostras $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$. Os padrões de difração obtidos encontram-se nas Figura 5.12 e Figura 5.13. Os picos referentes à célula de pressão, quando possível, foram retirados do difratograma para uma melhor visualização do padrão de difração das amostras.

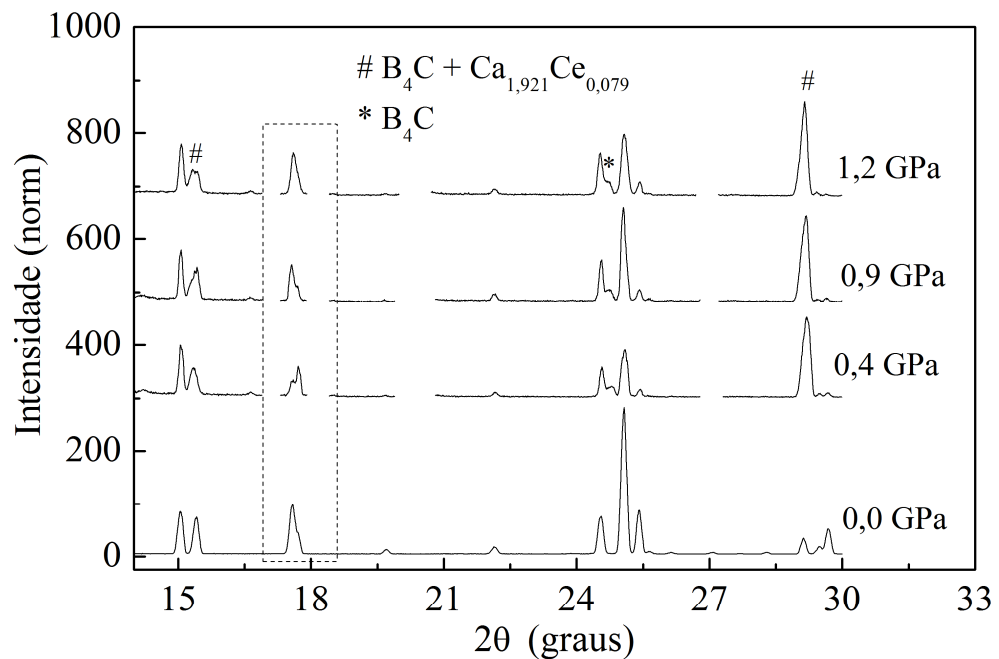


Figura 5.12 - Padrão de difração de raios X da amostra $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$ sob pressão.

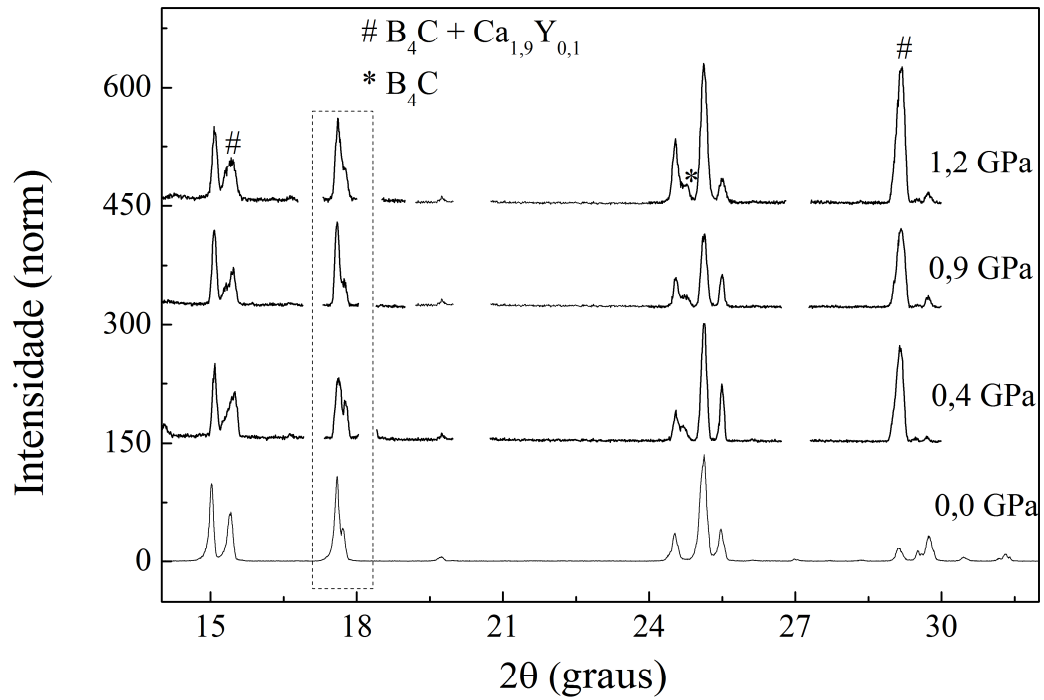


Figura 5.13 - Padrão de difração de raios X da amostra $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ sob pressão.

Para ambas as amostras há uma pequena mudança nos picos (110) e (002) para o ângulo $2\theta = 17,6$ e $17,7^\circ$. A partir das Figura 5.14 e Figura 5.15 a mudança desses picos pode ser observada com maior nitidez.

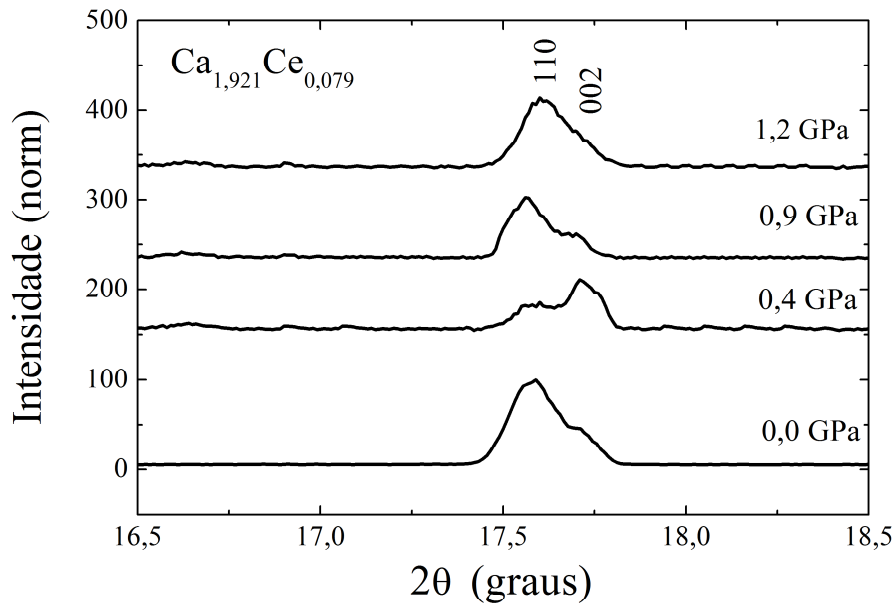


Figura 5.14 - Mudança no padrão de difração de raios X nos picos (110) e (002) da amostra $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$.

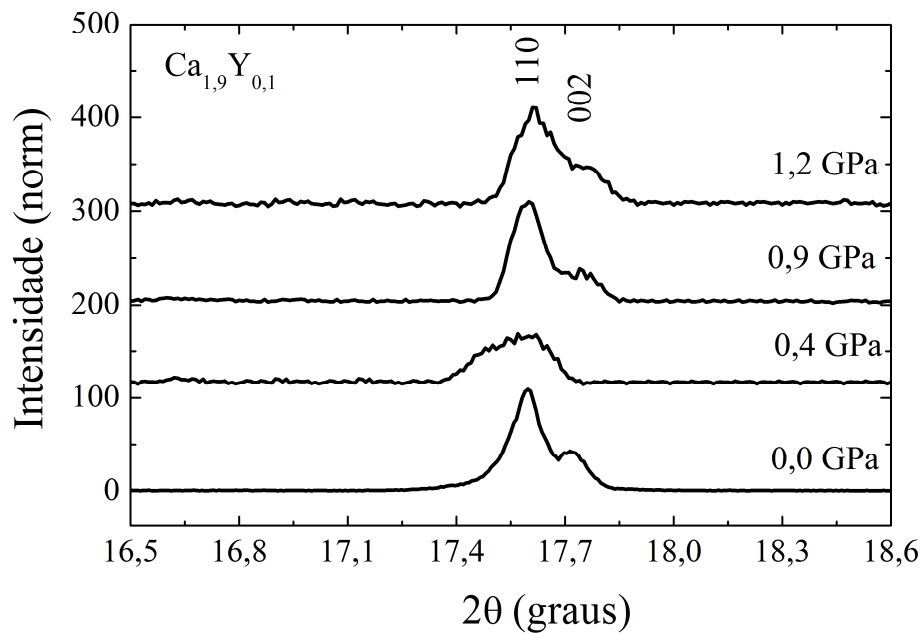


Figura 5.15 - Mudança no padrão de difração de raios X nos picos (110) e (002) da amostra $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$.

Os picos referentes o plano (110) está relacionados com os átomos de cálcio/cério ou cálcio/ítrio e o plano (002) aos átomos de manganês, rênio e oxigênio. A visualização desses planos fica mais clara com o auxílio da Figura 5.16 que mostra esses planos para a amostra $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$.

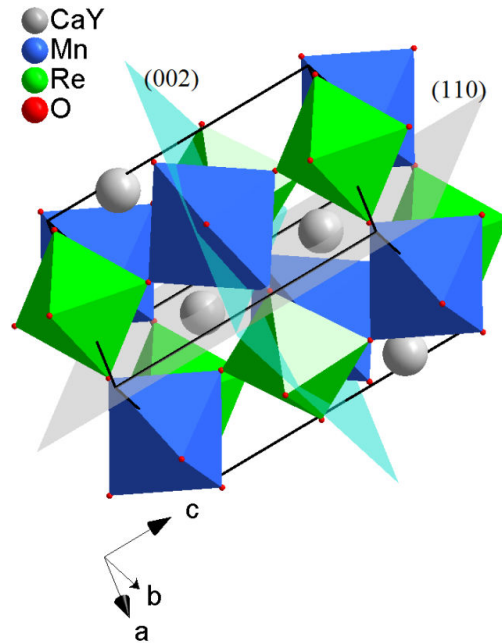


Figura 5.16 - Estrutura da amostra $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ mostrando os planos (110) e (002).

Uma possível explicação para a mudança nesses picos é que a dopagem de cério e ítrio no sítio do cálcio causa uma desorganização desses planos como já foi relato anteriormente. E, com a aplicação da pressão, esses planos tendem a se organizar. A mudança na intensidade dos picos pode estar relacionada à inclinação dos octaedros.

5.4. Medidas de microscopia eletrônica

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras em forma de pastilha encontram-se nas Figura 5.17, Figura 5.18, Figura 5.19 e Figura 5.20.

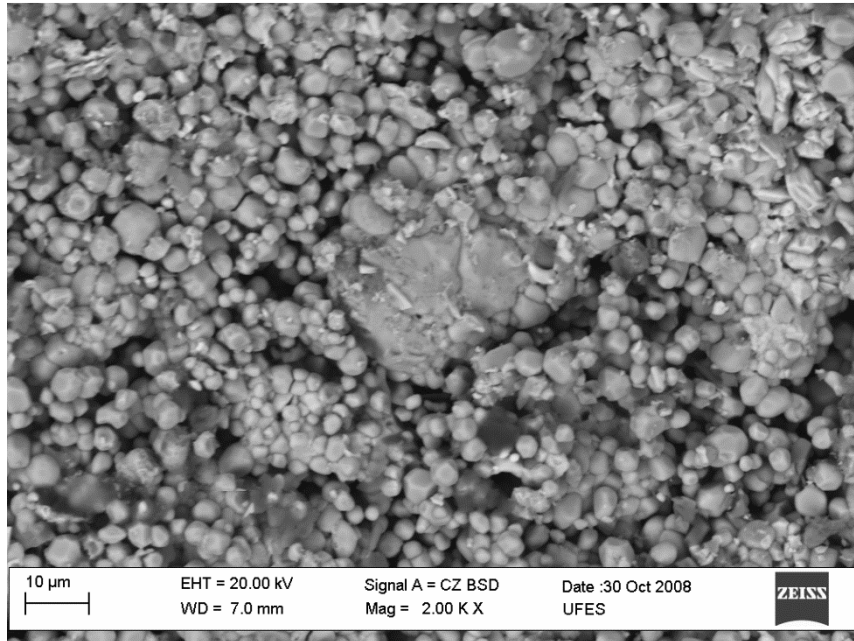


Figura 5.17 - Micrografia de elétrons secundários da amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$.

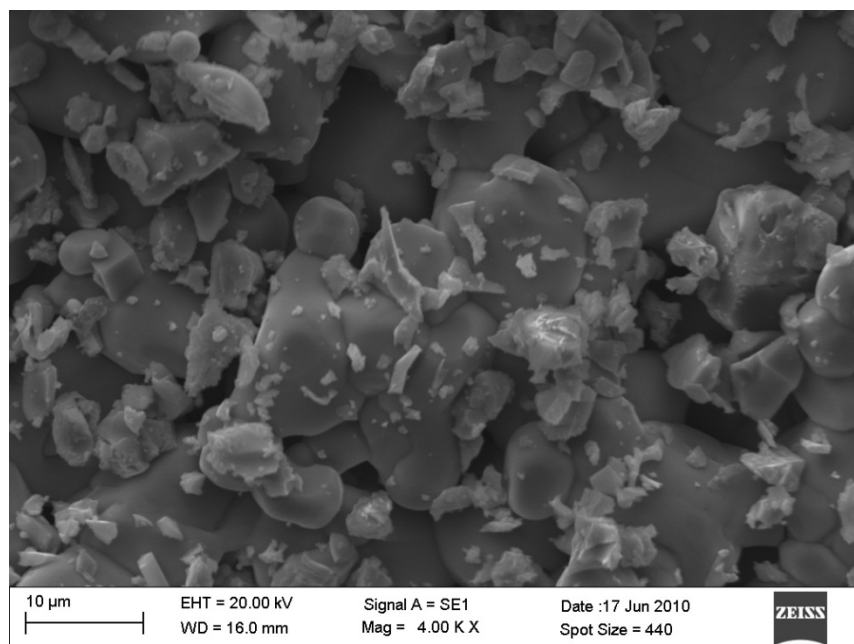


Figura 5.18 - Micrografia de elétrons secundários da amostra $\text{Ca}_{1.921}\text{Ce}_{0.079}\text{MnReO}_6$.

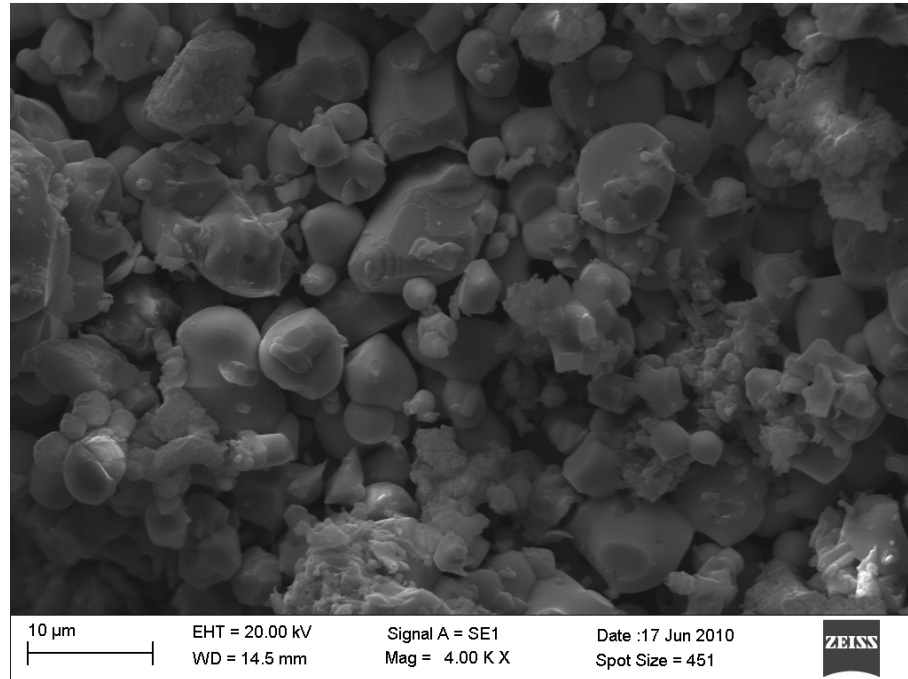


Figura 5.19 - Micrografia de elétrons secundários da amostra $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$.

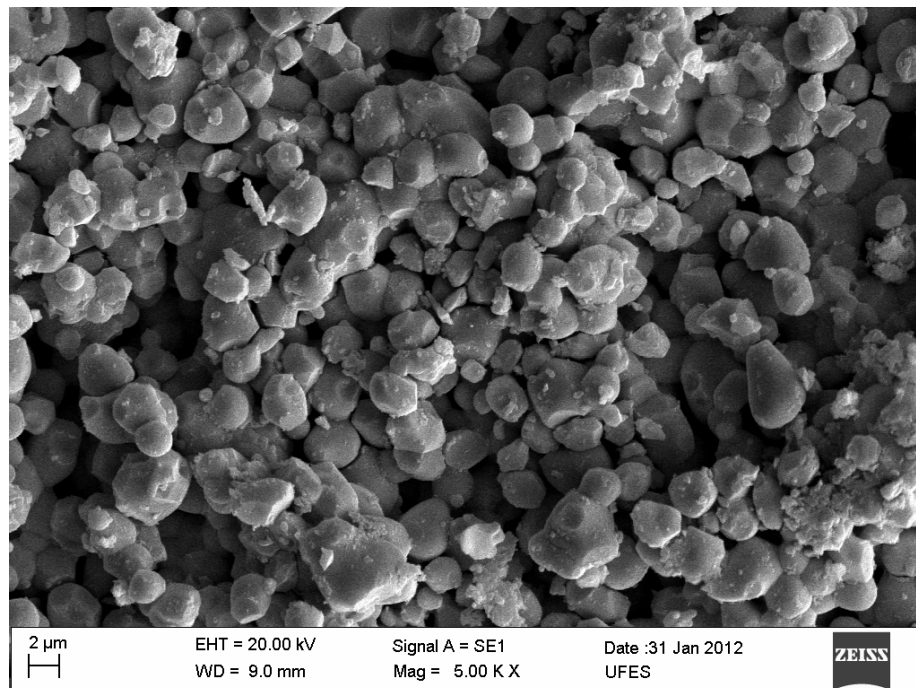


Figura 5.20 - Micrografia de elétrons secundários da amostra $\text{Ca}_{1,7}\text{Y}_{0,3}\text{MnReO}_6$.

De modo geral, as amostras apresentaram uma microestrutura homogênea no que se refere à forma e tamanho das partículas. Nota-se que as amostras são bastante porosas, possuindo

apenas uma ou outra região mais densa. Para tornar essas amostras mais densas seria necessário fazer mais tratamentos térmicos com temperaturas próximas do ponto de fusão.

As micrografias com o sinal dos elétrons retroespalhados e análise da energia dispersiva de raios X das amostras não foram colocadas na tese, pois, não acrescentam informações novas ao trabalho. A análise composicional não apresentou nenhum elemento químico ou proporções diferentes das esperadas para cada amostra.

5.5. Medidas de absorção de raios X

As medidas de absorção de raios X na borda L_3 do rênio foram tomadas para as amostras $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$. As medidas na borda do K do manganês foram feitas apenas para a amostra não dopada e dopada com cério.

A Figura 5.21 mostra o espectro de absorção de raios X na borda K -Mn das amostras $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$ na região de XANES plotado com os padrões Mn^{2+}O , $\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_3$ e Mn^{4+}O_2 . Próximo ao coeficiente de absorção normalizado igual a 1 é possível observar que a borda do Mn e a proeminência indicada na figura por **A** em ambas as amostras são similares ao padrão MnO. A análise visual indicou que a valência do manganês nas amostras é próxima de +2. Entretanto, concluímos que o manganês possui uma valência mista nas amostras.

Esses valores podem ser estimados, pois o deslocamento da borda K do manganês apresenta um comportamento linear em relação ao estado de oxidação átomo de manganês [68] [69]. Os valores encontrados para a valência do manganês na amostra dopada com cério foi de $\sim +2,2$ e na amostra não dopada foi de $\sim +2,3$.

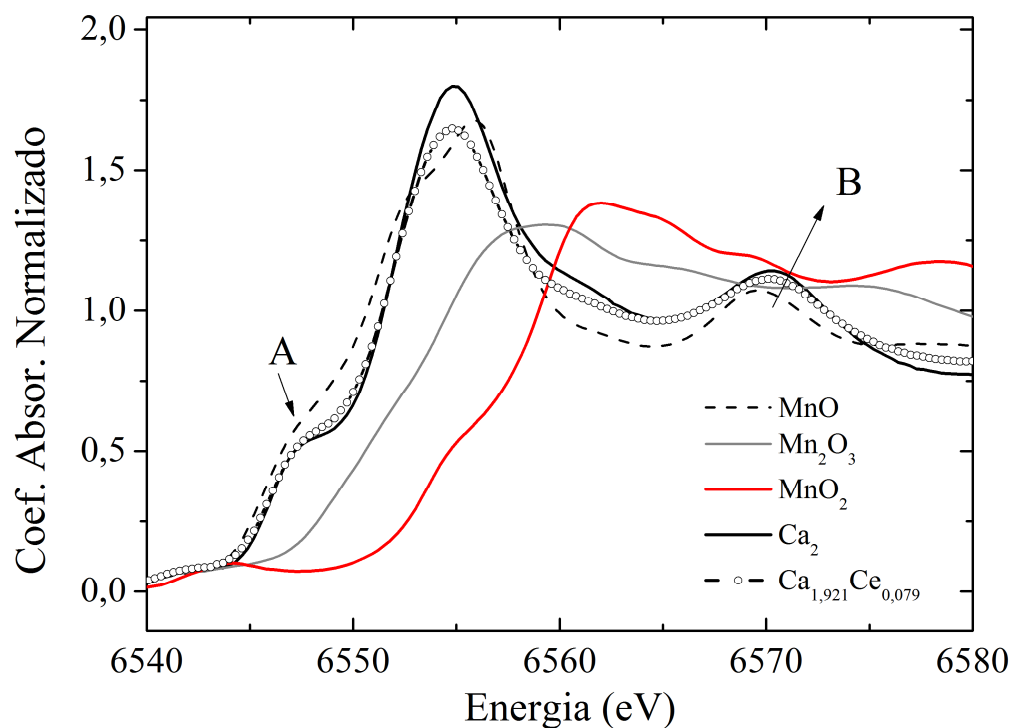


Figura 5.21 - Espectro de absorção das amostras $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$ na região de XANES plotado junto com os padrões.

Outro aspecto importante a notar na Figura 5.21 é a proeminência indicada na figura por **B**. Essa região, logo após a borda de absorção está relacionada à simetria de coordenação do átomo absorvedor, neste caso o manganês. Em **B**, o espectro de absorção para ambas as amostras se assemelha ao do padrão MnO, que possui coordenação octaédrica.

A Figura 5.22 mostra o espectro de XANES das amostras $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$, $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ na borda L_3 do rênio plotadas juntamente com os padrões Re^{+4}O_2 e Re^{+6}O_3 .

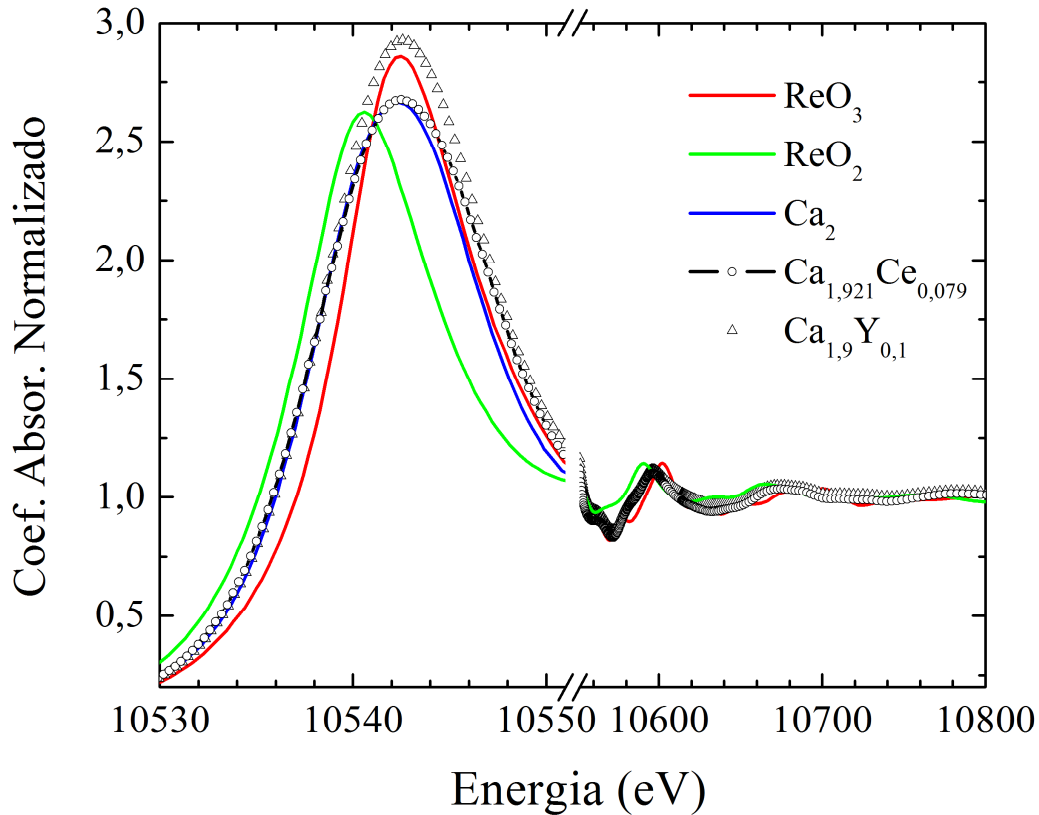


Figura 5.22 - Espectro de absorção das amostras $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$, $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ e dos padrões ReO_2 e ReO_3 na borda L_3 do rênio.

A alta intensidade da linha branca nessa borda ocorre devido às transições para estados finais d [10] e pode ser relacionada ao número de buracos no orbital d e ao estado de oxidação [70].

A distorção promovida pelo campo cristalino octaédrico que divide os estados d nos multipletos e_g e t_{2g} é refletida na borda na forma da borda de absorção tornando imprecisa a determinação de sua posição. Assim, para o cálculo da valência do rênio nas amostras utilizamos a notação de primeiro momento (E_m) para calcular a posição da borda de absorção. Essa notação foi proposta primeiramente por Alp *et al.* [71] e também adotada por Popov *et al.* [10] e Corrêa *et al.* [55] em seus trabalhos. Essa notação nada mais é do que uma média ponderada como mostra a equação 5.1:

$$E_m = \left[\int_{E_L}^{E_H} E \mu(E) dE \right] \times \left[\int_{E_L}^{E_H} \mu(E) dE \right]^{-1} \quad (5.1)$$

O limite de integração inferior E_L foi feito para um valor de aproximadamente 100 eV abaixo da borda de absorção para aproveitar toda a característica da linha branca. O limite de integração superior E_H também foi escolhido de maneira a aproveitar as características da linha branca, mas, tomando cuidado para que não sejam computados valores correspondentes às oscilações da região de EXAFS. Verificou-se que o valor adequado para o limite superior é adequado quando coeficiente de absorção cai para $\mu = 1,4$ no lado direito do espectro.

Os valores encontrados para a valência do rênio na amostra sem dopagem foi de $\sim 5,7$ e para as amostras dopadas com cério e ítrio foi de $\sim 5,8$.

O espectro de absorção da amostra $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$ na borda do manganês quando é aplicada pressão encontra-se na Figura 5.23. Uma inspeção visual do espectro mostra que a borda de absorção do manganês não se desloca quando a pressão é aplicada. Isso sugere que a valência do manganês não muda com o aumento da pressão.

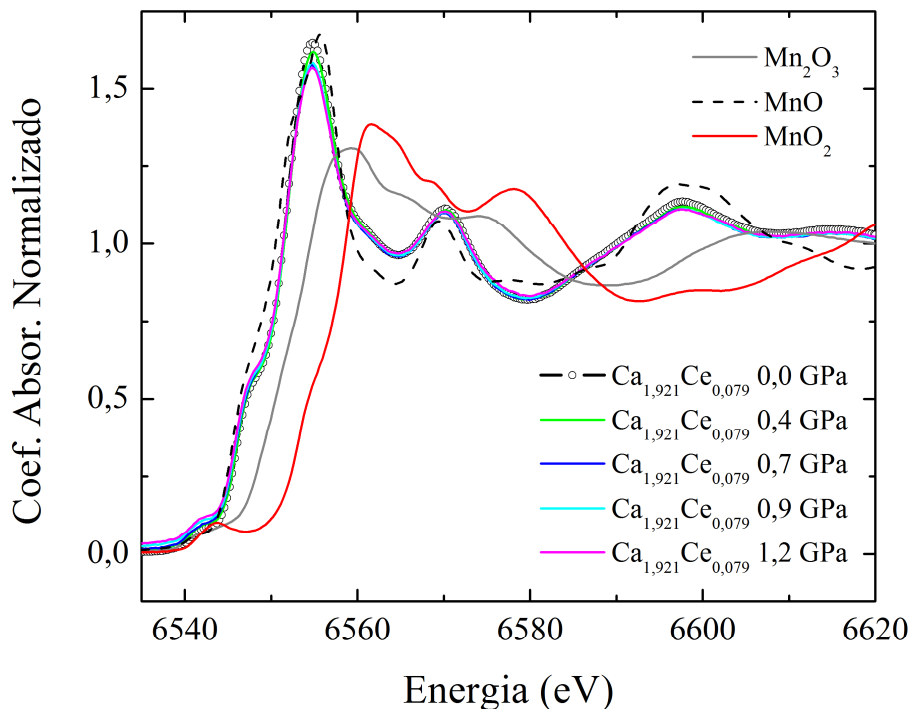


Figura 5.23 - Espectro de absorção de raios X na borda K-Mn da amostra $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$ sob pressão.

O espectro de absorção das amostras $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ na borda L_3 do rênio sob pressão encontram-se nas Figura 5.24 e Figura 5.25 respectivamente.

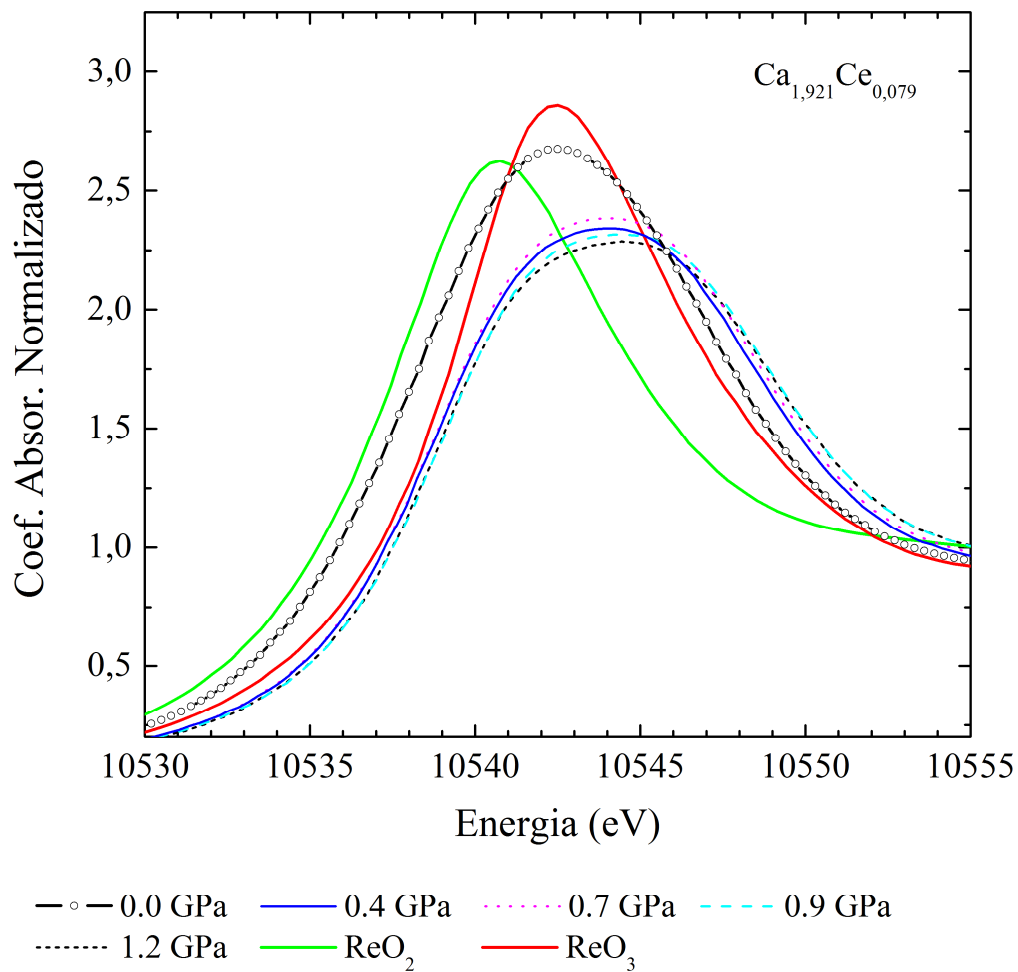


Figura 5.24 - Espectro de absorção da amostra $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$ na borda L_3 do rênio sob pressão.

A Figura 5.24, referente a amostra dopada com cério, mostra que a borda de absorção se desloca para alta energia com o aumento da pressão. Isso sugere que o rênio nesse composto assume valência $\sim +7$ para pressões superiores a 0,4 GPa.

Já para a amostra dopada com ítrio a aplicação da pressão parece não influenciar a posição borda de absorção, que teve um pequeno deslocamento para baixas energias para pressões acima de 0,4 GPa.

Em ambas as amostras ocorreu um alargamento da borda de absorção. Esse alargamento reflete diretamente as mudanças no desdobramento dos níveis e_g e t_{2g} . O desdobramento é característico de compostos metálicos com configuração eletrônica $4d$ e $5d$ com coordenação octaédrica [68] e tem sido observado em compostos contendo Re [72]. O desdobramento em energia ΔE observado no espectro de XANES geralmente é descrito como sendo o parâmetro do campo cristalino $10 Dq$, que divide os orbitais d nos estados e_g e t_{2g} [73]. Mas, essa

descrição é equivocada, pois estamos calculando um ΔE referente a um estado final $p^5 d^{n+1}$ ao invés de calcularmos para um estado fundamental d^n . Dessa forma, o desdobramento em energia pode ser relacionado ao parâmetro do campo cristalino, mas não igual a ele [74].

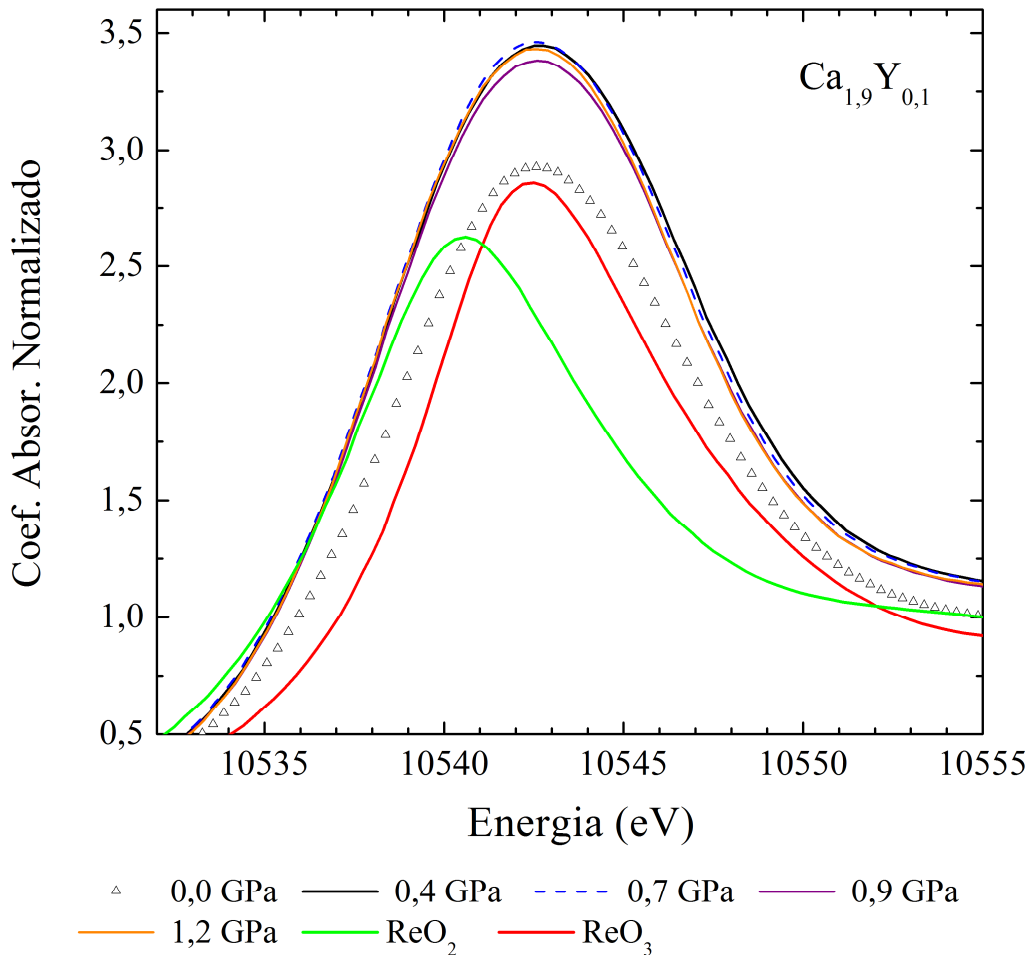


Figura 5.25 - Espectro de absorção da amostra Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO₆ na borda L₃ do rênio sob pressão.

Embora toda a região da borda de absorção seja considerada como a soma de funções Lorentzianas (transições para o estado fundamental) mais uma função tangente hiperbólica (transições para o estado contínuo) como mostra a Figura 5.26, para uma caracterização quantitativa do desdobramento dos níveis e_g e t_{2g} foi usada a segunda derivada do espectro de absorção, pois, a amplitude da tangente hiperbólica diminui muito em relação a Lorentziana não sendo necessária para o ajuste. Assim, obtém-se a diferença de energia entre os orbitais e_g e t_{2g} [75].

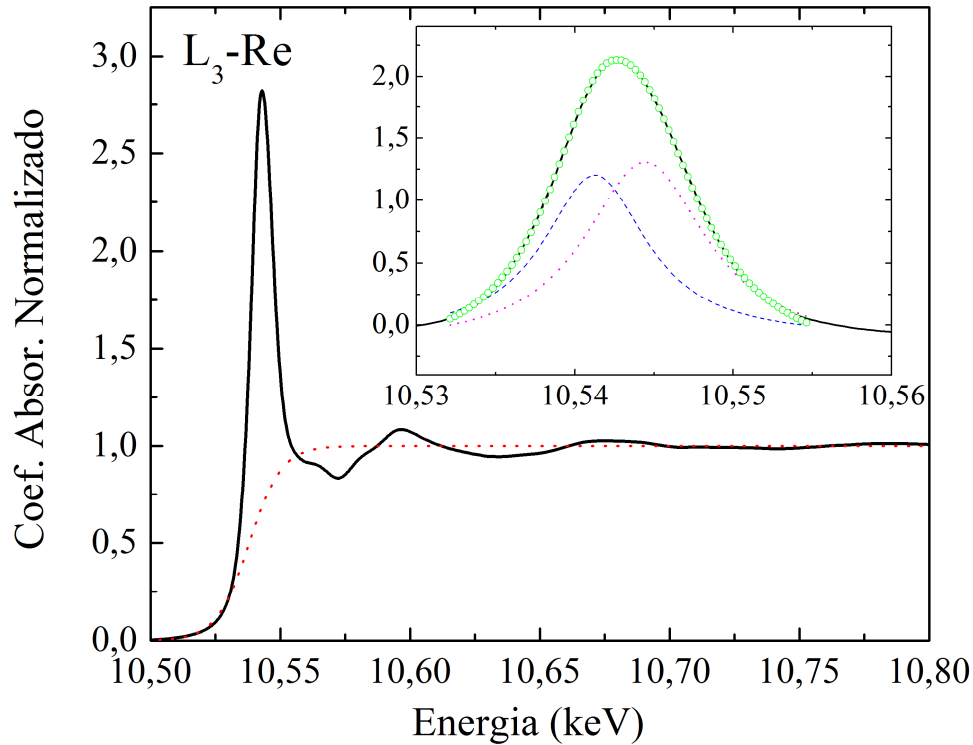


Figura 5.26 - Borda de absorção correspondendo a soma de uma função arco tangente (em vermelho) e duas Lorentzianas (azul e rosa).

A Figura 5.27 traz a segunda derivada (círculo aberto) na borda L_3 do rênio da amostra sem dopagem para diferentes pressões. A linha cheia é o ajuste da segunda derivada da borda de absorção tomado como a soma de duas Lorentzianas. A Tabela 5.14 traz os valores da energia referentes aos estados t_{2g} e e_g , e o valor de ΔE para as amostras $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$, $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$.

A segunda derivada e o ajuste da borda de absorção nas amostras dopadas com cério e ítrio encontram-se nas Figura 5.28 e Figura 5.29.

Fica claro o desdobramento do campo cristalino na amostra sem dopagem e na amostra dopada com cério. Já, na amostra dopada com ítrio o desdobramento do campo cristalino é praticamente imperceptível. A ausência do desdobramento na amostra dopada com ítrio pode estar relacionada com o grau da vacância nos estados não ocupados, que é bastante comum de acontecer no composto ReO_2 [74]. Esse pode ser um indicativo de que ao aplicar pressão, o átomo de rênio na amostra dopada com ítrio diminui sua valência. Para afirmar esse

comportamento seria necessário um estudo mais aprofundado sobre o octaedro ReO_6 nessa amostra.

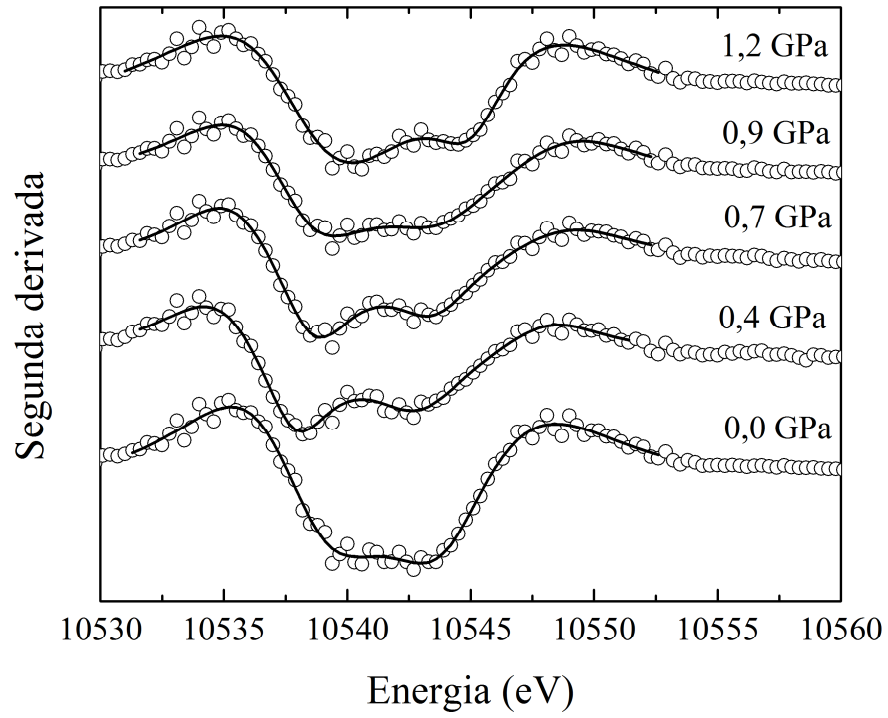


Figura 5.27 - Segunda derivada para a amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$.

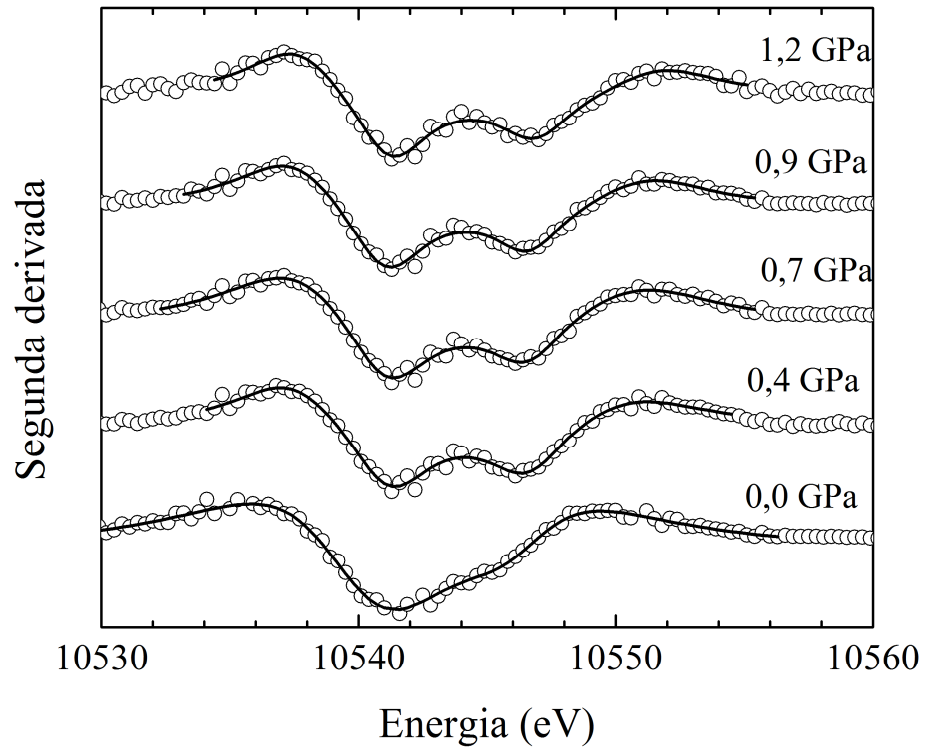


Figura 5.28 - Segunda derivada para a amostra $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$.

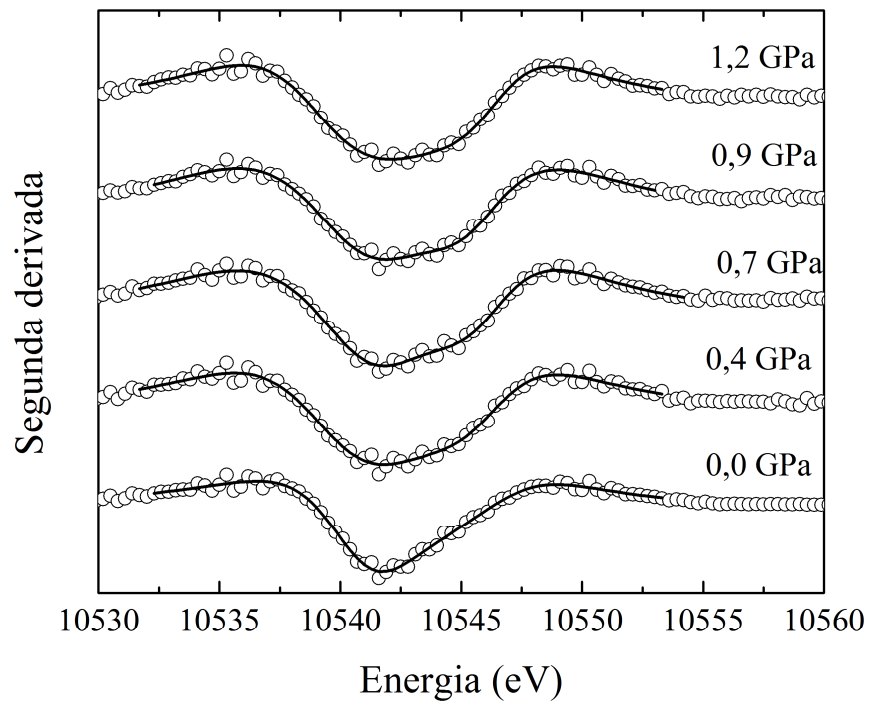


Figura 5.29 - Segunda derivada para a amostra $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$.

Tabela 5.14- Valores da energia dos níveis t_{2g} e e_g .

Ca₂MnReO₆ (GPa)	t_{2g} (eV) \pm 0,02 eV	e_g (eV) \pm 0,02 eV	ΔE (eV) \pm0,02 eV
0,0	10539,39	10543,32	3,93
0,4	10537,94	10542,87	4,93
0,7	10538,64	10543,45	4,81
0,9	10538,84	10543,28	4,44
1,2	10539,86	10544,78	4,92
Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO₆ (GPa)	t_{2g} (eV) \pm 0,02 eV	e_g (eV) \pm 0,02 eV	ΔE (eV) \pm0,02 eV
0,0	10541,04	10545,06	4,02
0,4	10541,26	10546,44	5,18
0,7	10541,24	10546,42	5,18
0,9	10541,13	10546,59	5,46
1,2	10541,29	10546,89	5,60
Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO₆ (GPa)	t_{2g} (eV) \pm 0,02 eV	e_g (eV) \pm 0,02 eV	ΔE (eV) \pm0,02 eV
0,0	10541,32	10543,77	2,45
0,4	10541,13	10544,52	3,39
0,7	10541,49	10544,97	3,48
0,9	10541,23	10544,61	3,38
1,2	10541,17	10544,53	3,36

Fica claro que a dopagem com cério aumenta o desdobramento entre os níveis de energia e a dopagem com ítrio faz com que esse parâmetro diminua. A Figura 5.30 retrata bem esse comportamento.

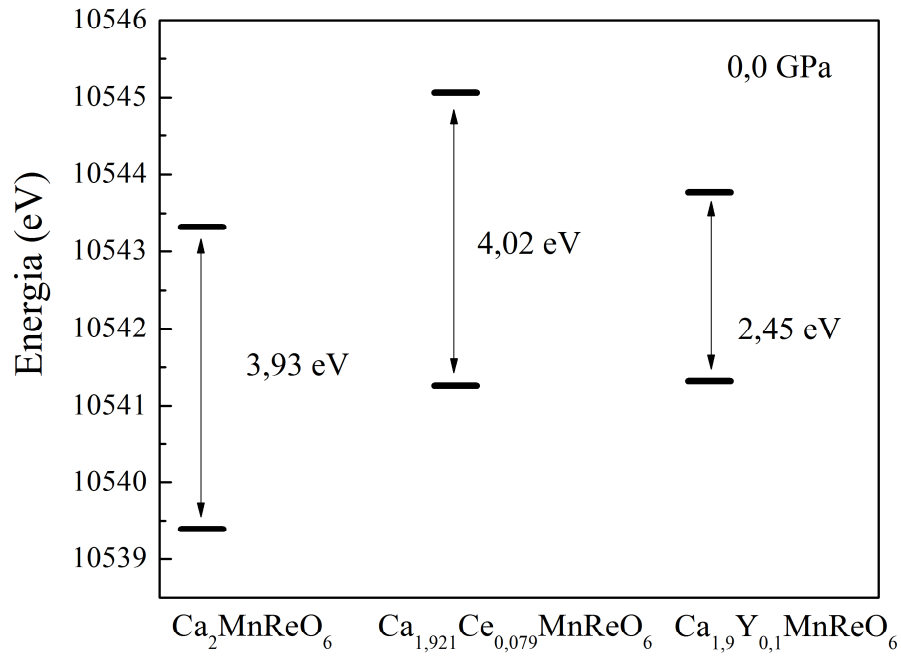


Figura 5.30- Ilustração do desdobramento dos níveis de energia para os diferentes dopantes.

O comportamento do desdobramento da energia em função da pressão encontra-se na Figura 5.31.

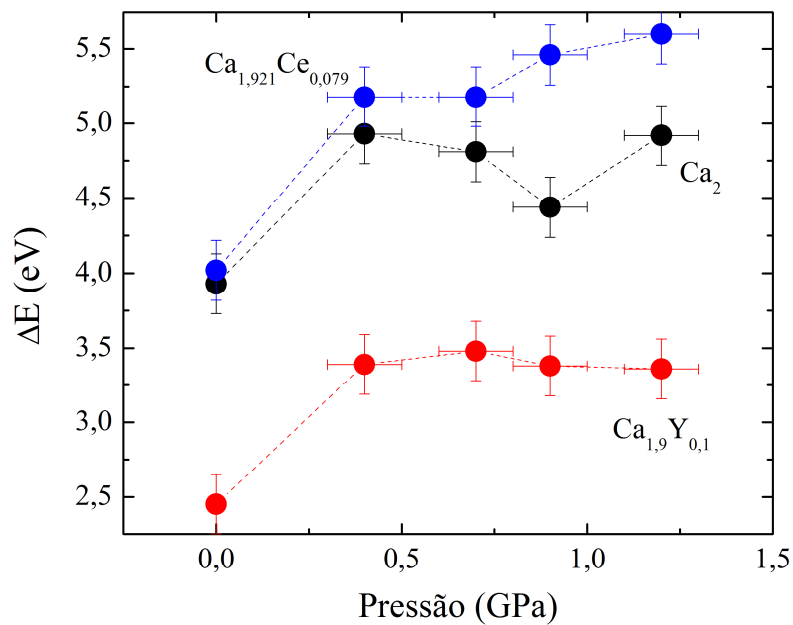


Figura 5.31 - Comportamento do desdobramento dos níveis e_g e t_{2g} quando as amostras são submetidas a pressão.

5.6. Medidas de susceptibilidade magnética AC

A Figura 5.32 mostra o sinal da susceptibilidade magnética AC em função da temperatura para as amostras. A forma do sinal da susceptibilidade magnética de todas as amostras é característica de sistemas de spin frustrado. A temperatura de frustração nessa tese foi tirada no pico do sinal da susceptibilidade. A dopagem com cério fez a temperatura de frustração cair 6 K. Já a dopagem com 5% de ítrio fez a temperatura subir 2,8 K e com 15% de ítrio a temperatura aumentou 21,3 K.

Uma hipótese sobre a queda da temperatura na amostra com cério, pode ser feita fazendo uma analogia com a perovskita que possui o T_C mais alto, Sr_2CrOsO_6 . Essa perovskita possui o nível t_{2g} do orbital 5d completamente preenchido [76]. Na perovskita dopada com cério a valência do manganês não se alterou enquanto que a do rênio aumentou. O aumento na valência significa a perda de elétrons no orbital d do Re, logo uma queda na temperatura de frustração.

Já na amostra dopada com 5% de ítrio, nota-se um aumento no sinal magnético que pode ser relacionado ao encurtamento da distância entre os átomos de manganês. Nessa amostra também há também um aumento na temperatura. A valência do manganês não foi calculada para essa amostra, mas, a valência do rênio não aumenta, sugerindo que o orbital d do Re está preenchido com mais elétrons do que na amostra com Ce. A lógica seria de que o cério não entra na estrutura como doador de elétrons ao contrário do ítrio.

Para corroborar essa hipótese, seriam necessárias medidas de XANES na borda do manganês para as amostras com 5 e 15% de ítrio e na borda do rênio para a amostra com 15% de ítrio.

A Figura 5.33 mostra o comportamento da temperatura de frustração em função da pressão para as amostras estudadas. A temperatura de frustração em todas as amostras cresce com o aumento da pressão mantendo um valor constante para pressões acima de 0,7 GPa.

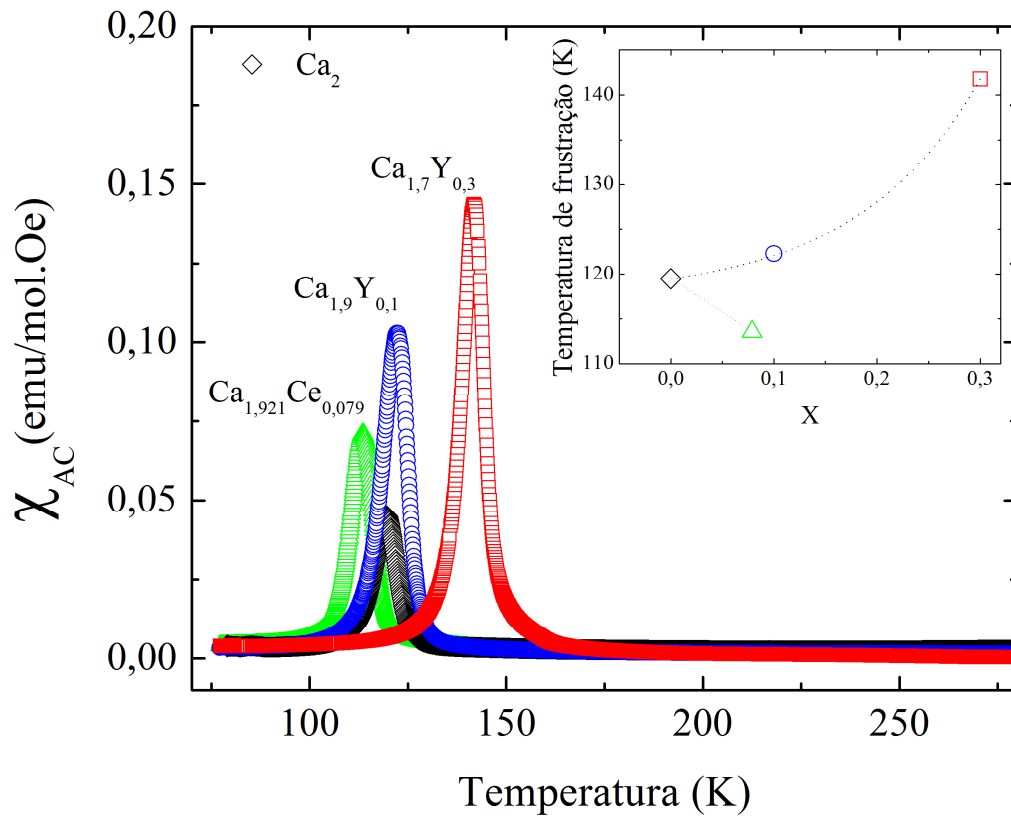


Figura 5.32 - Susceptibilidade magnética AC em função da temperatura. O inserto mostra a temperatura de frustração em função da dopagem.

Um problema surge ao tentar explicar o aumento da temperatura de frustração com a pressão. A presente hipótese falharia, pois no composto com cério a valência é $\sim +7$, ou seja, o rênio tem configuração d^0 e portanto a temperatura deveria cair.

Esse comportamento não pode ser explicado somente com os dados aqui expostos aqui. São necessárias mais análises para chegar a uma explicação mais plausível.

Por hora o que se pode afirmar e comprovar, é que a pressão química e hidrostática não tem o mesmo efeito sobre o composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$.

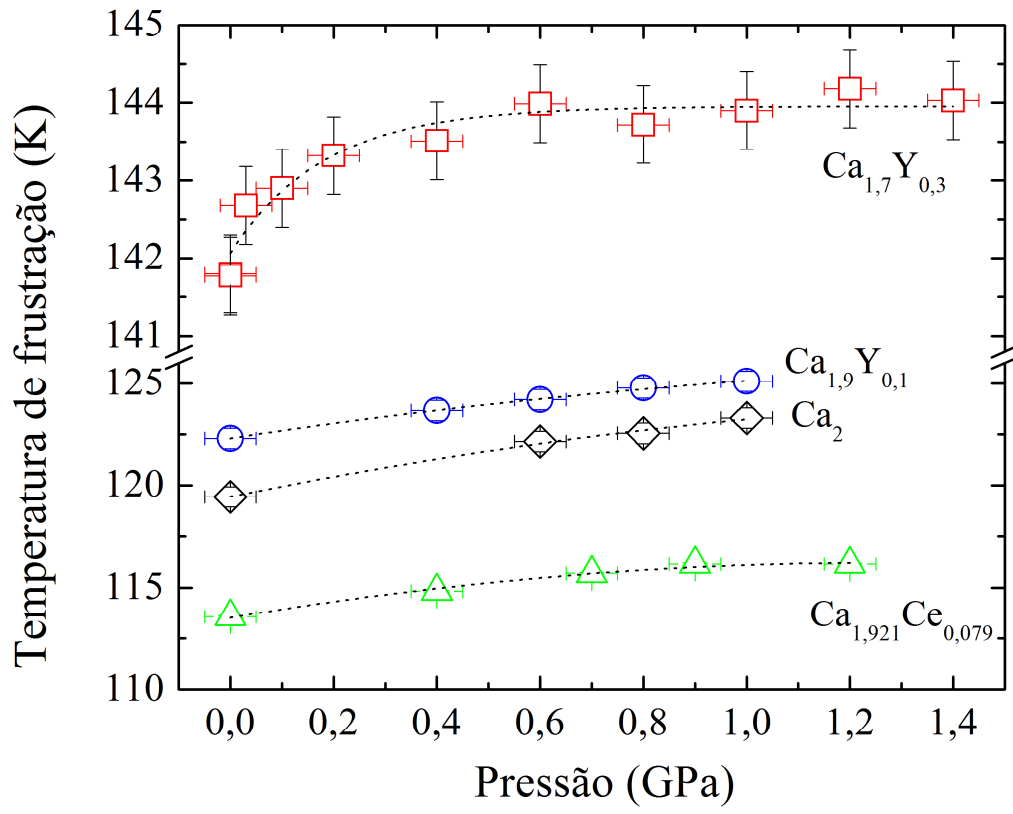


Figura 5.33 - Comportamento da temperatura de frustração em função da pressão.

6. Conclusão

Este trabalho teve como principal produto inédito a produção e a caracterização de amostras monofásicas de perovskitas duplas dopadas com cério e ítrio. Também de forma inédita investigou-se o comportamento da temperatura de frustração magnética em função da pressão externa hidrostática e da pressão química produzida pela dopagem.

A dopagem da perovskita $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ com de cério só foi possível pela síntese por reação sólida até um conteúdo de 5%. Já as dopagens com 5 e 15% de ítrio foram obtidas com sucesso. A pressão química realizada no composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ com a dopagem do sítio A com o átomo de cério e ítrio não alterou a simetria da célula unitária como previsto pelo cálculo do fator de tolerância.

Ambas as dopagens levaram a uma expansão da célula unitária, porém, a dopagem com cério fez com que todos os parâmetros de rede aumentassem e a temperatura de frustração diminuísse. Já a dopagem com ítrio fez com que o parâmetro de rede a diminuísse contribuindo assim, para o aumento do sinal magnético devido a aproximação dos íons de manganês e também a um aumento bastante significativo da temperatura de frustração.

Já a pressão hidrostática, comprime o cristal levando a um aumento da temperatura de frustração em todas as amostras. No entanto, para pressões acima de 0,7 GPa a temperatura de frustração não muda.

A principal conclusão foi que a pressão química não tem o mesmo comportamento que a pressão hidrostática externa, haja vista a derivada da temperatura de frustração com a dopagem comparada com a pressão hidrostática.

7. Trabalhos futuros

Ainda há muito a compreender sobre o comportamento da perovskita dupla $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ dopada com cério e ítrio. A continuação desse trabalho segue no sentido de responder as seguintes perguntas:

- Por que a temperatura de frustração cai quando a amostra é dopada com cério e sobe para uma dopagem com ítrio? A presente hipótese está correta?
- Qual é a configuração de spin nessas amostras?
- Qual é o tipo de interação magnética?
- Por que na amostra não dopada e na amostra dopada com cério observamos nitidamente o desdobramento do campo cristalino e na amostra dopada com 5% de ítrio não? Será que a amostra com 15% de ítrio segue a mesma tendência?

Referências

- [1] KOBAYASHI, K. -I.; KIMURA, T.; SAWADA H.; TERAOKA K. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure, **Nature**, v. 395, p. 677-680, 1998.
- [2] PRINZ, G. A.; Magnetoelectronics, **Science**, v. 282, p. 1660-1663, 1998.
- [3] WOLF, S. A.; AWSCHALOM, D. D.; BUHRMAN, R. A.; DAUGHTON, J. M.; VON MOLNÁR, S.; ROUKES, M. L.; CHITCHELKANOVA, A. Y.; TREGGER, D. M. Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future, **Science**, v. 294, p. 1488-1495, 2001.
- [4] OPEL M., Spintronic oxides grown by laser-MBE, **Journal of physics D: Applied physics**, v. 45, p. 033001, 2012.
- [5] PHILLIP, J. B.; MAJEWSKI, P.; REISINGER, D.; GEPRÄGS S.; OPEL, M.; ERB, A.; ALFF, L; GROSS, R. Magnetoresistance and magnetic properties of double perovskites, **Acta Physica Polonica A**, v. 105, p. 7-26, 2004.
- [6] PICKETT, W. E.; Spin-density-functional-based search for half-metallic antiferromagnets, **Physical Review B**, v. 57, p. 10613, 1998.
- [7] FISHER, B.; GENOSSAR, J.; CHASHKA, K. B.; KNIZHNIK, A.; PATLAGAN, L.; REISNER, G. M. Variable range hopping in A_2MnReO_6 ($A = Ca, Sr, Ba$), **Journal of Applied Physics**, v. 104, p. 033716, 2008.
- [8] KATO, H.; OKUDA, T.; OKIMOTO, Y.; TOMIOKA, Y.; OIKAWA, K.; KAMIYAMA T.; TOKURA, Y. Structural and electronic properties of the ordered double perovskite A_2MReO_6 ($A=Sr, Ca; M=Mg, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$), **Physical Review B**, v. 69, p. 184412, 2004.
- [9] SLEIGHT, A. W.; LONGO, J.; WARD R. Compounds of Osmium and Rhenium with the Ordered Perovskite Structure, **Inorganic Chemistry**, v. 31, p. 245-250, 1962.
- [10] POPOV, G.; GREENBLATT, M.; e CROFT, M. Large effects of A-site average cation

- size on the properties of double perovskites $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnReO}_6$: A d^5-d^1 system, **Physical Review B**, v. 67, p. 024406, 2003.
- [11] POPOV, G.; LOBANOV, M. V.; TSIPER, E. V.; GREENBLATT, M.; CASPI, E. N.; BORISSOV, A.; KIRYUKHIN, V.; LYNN, J. W. Crystallographic and magnetic structure of the $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$ double perovskite, **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, p. 135-145, 2004.
- [12] SOUZA, D. O., **Caracterização estrutural, morfológica e magnética da dupla perovskita $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$** . 2009. 123f. Dissertação (Mestrado em física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.
- [13] RAVEAU B., The perovskite history: More than 60 years of research from the discovery of ferroelectricity to colossal magnetoresistance via high T_C superconductivity, **Progress in Solid State Chemistry**, v. 35, p. 171-173, 2007.
- [14] NARAYANAN, N. **Physical properties of double perovskites $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoIrO}_6$ ($0 < x < 2$)**. 2010. PhD Thesis. Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt, Darmstadt, 2010.
- [15] WOODWARD, P. M. Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations, **Acta Cryst.**, v. B53, p. 32-43, 1997.
- [16] GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie, **Naturwissenschaften**, v. 14, p. 477-485, 1926.
- [17] GLAZER, A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites, **Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.**, v. 28, p. 3384-3392, 1972.
- [18] ANDERSON, M. T.; GREENWOOD, K. B.; TAYLOR, A. G.; POEPPELMEIER, R. K. B-Cation arrangements in double perovskites, **Prog. Solid St. Chem.**, v. 22, p. 197-233, 1993.
- [19] HOWARD, C. J.; KENNEDY, B. J.; WOODWARD, P. M. Ordered double perovskites -a group-theoretical analysis, **Acta Crystallographica Section B**, v. 59, n. 4, p. 463-471, 2003.

- [20] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Statistical Physics** - course of theoretical physics. 2 ed. New York: Pergamom, 1959.
- [21] SHANNON, R. D.; Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.
- [22] SERRATE, D.; TERESA, J. M. DE; IBARRA, M. R., Double perovskites with ferromagnetism above room temperature, **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, p. 023201 (86pp), 2007.
- [23] LUFASO, M. W.; BARNES, P. W.; WOODWARD, P. M. Structure prediction of ordered and disordered multiple octahedral cation perovskites using SpuDS, **Acta Crystallographica section B**, v. 62, p. 397-410, 2006.
- [24] GOODENOUGH, J. B. **Magnetism and the Chemical Bond**. v. 1. New York-London: JOHN WILEY & SONS, 1963, p. 48.
- [25] FLORES A. F. G., **Acoplamento Spin-Fônon em Sistemas Magneticamente Frustrados**. 2007. 152fl. Tese (Mestrado em Física) Instituto de Física Gleb Wataghin - UNICAMP, Campinas, 2007, p. 88
- [26] MIT, **Principles of Chemical Science**. Disponível em: <<http://ocw.mit.edu/courses/chemistry/5-111-principles-of-chemical-science-fall-2008/readings-and-lecture-notes/lecnotes28.pdf>> Acesso em: 11 jan. 2013
- [27] BRITO, M. A. DE. **Química inorgânica Teórica II**, Santa Catarina, 2010, p. 45-107.
- [28] VAN VLECK, J. H. **Theory of Magnetic and Electric Susceptibilities**, Oxford and New York: Oxford University Press, 1932.
- [29] JANH, H. A; TELLER, E. Stability of Polyamonic Molecules in Degenerate Eletronic States - I Orbital Degeneracy, **Proceedings of the royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences**, v. 161, p. 220-235, 15 julho 1937.
- [30] BADER, R. F. Disponível em : <http://www.chemistry.mcmaster.ca/esam/Chapter_8/intro.html>”. Acesso em 01 jan.

2013.

- [31] CASSÚS, E. Disponível em:
<<http://edu.cassus.tripod.com/sitebuildercontent/sitebuilderfiles/tom.pdf>>. Acesso em 13 jan. 2013.
- [32] Disponível em:
<http://www.nucleoeducafrovalongo.org/painel/arquivo_upload/Teoria%20Orbital%20Molecular%20-%20parte%2002.pdf> Acesso em 13 jan. 2013.
- [33] ASCHROFT, N. W; MERMIN, D. N. **Física do Estado Sólido**, São Paulo: CENGAGE Learning, 2011, p. 695-785.
- [34] CULLITY, B. D.; e GRAHAM, C. D.; **Introduction to magnetical materials**, Second Edition. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009, p. 91-161.
- [35] EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica**, 18^a ed., Rio de Janeiro: Campus LTDA, 1979, p. 398-403.
- [36] RAMIREZ, A. P. Strongly geometrically frustrated magnets, **Ann. Rev. Mater. Sci.**, v. 24, p. 453-480, 1994.
- [37] GREEDAN, E. J. Geometrically frustrated magnetical materials, **J. Matter. Chem**, v. 11, p. 37-53, 2001.
- [38] GOODENOUGH, J. B.; LONGO, J. M. Crystallographic and magnetic properties of perovskite and perovskite-related compounds, **Landolt-Bornstein** , v. III/4a, p. 228, 1970.
- [39] SCHIFFER, P.; RAMIREZ, A. P., **Commun. Condens. Matter Phys.**, v. 10, p. 21, 1996.
- [40] CHOWDHURY, D. Spin glasses and other frustrated system, **Singapore: World Scientific**, 1986, p. 283-284.
- [41] SAEZ-PUCHE, R.; CLIMENT-PASCUAL, E.; RUIZ-BUSTOS, R.; ALARIO-FRANCO, M. A.; FERNANDEZ-DIAZ, M. T. Non-collinear magnetic structure of the

- $\text{Sr}_2\text{ErRuO}_6$ double perovskite, **Progress in Solid State Chemistry**, v. 35, p. 211-219, 2007.
- [42] SANYAL, P.; DAS, H.; SAHA-DASGUPTA, T. Evidence of kinetic-energy-driven antiferromagnetism in double perovskites: A first-principles study of La-doped $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, **Physical Review B**, v. 80, p. 224412, 2009.
- [43] GOODENOUGH, J. B. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[\text{La},\text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$, **Phys. Rev.**, v. 100, p. 564-573., 1955.
- [44] J. Kanamori, **J. Phys. Chem. Solids**, v. 10, p. 87, 1959.
- [45] ANDERSON, P. W. Theory of magnetic exchange interaction: Exchange in insulators and semiconductors, In: **Solid State Physics**, vol. 14, New York, Academic Press, 1963, p. 99-214.
- [46] BATTLE, P. D.; GOODENOUGH, J. B.; PRICE, R. The Crystal Structures and Magnetic Properties of $\text{Ba}_2\text{LaRuO}_6$ and $\text{Ca}_2\text{LaRuO}_6$, **Journal of solid state chemistry**, v. 46, p. 234-244, 1983.
- [47] CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956, p. 78-136.
- [48] NIST, **Certificate of Analysis, Standard Reference Material 676, Alumina Internal Standard**, Gaithersburg, Maryland, 2005.
- [49] YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**, London: Oxford University Press, 1993.
- [50] FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence, **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, p. 892-900, 1994.
- [51] TOBY, B. H., R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?, **Powder Diffraction**, v. 21, p. 67-70, 2006.
- [52] MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUËR D. SCARDI P. Rietveld refinement guidelines, **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 36-50,

1999.

- [53] LARSON, A. C.; e VON DREELE B. General Structure Analysis System (GSAS), **Report LAUR**, p. 86-748, 2000.
- [54] TOBY, B. H. EXPGUI, A Graphical User Interface for GSAS, **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, 2001.
- [55] CORRÊA, H. P.; CAVALCANTE, J. P.; SOUZA, D. O.; SANTOS, E. Z.; ORLANDO, M. T. D.; BELICH, H.; SILVA, F. J.; MEDEIRO, E. F.; PIRES, J. M.; PASSAMAI, J. L.; MARTINEZ, L.; G. ROSSI, J. L. Synthesis and structural characterization of the $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ double perovskite, **Cerâmica**, v. 56, p. 193-200, 2010.
- [56] J.I.; NEWBURY, E. D.; ECHIL, P.; JOY, D. C.; ROMIG, A. D JR.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E., **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. New York: Plenum Press, 1992.
- [57] MICHALIK, D. J. M. **Structural, magnetic and electronic properties of Re-based double perovskites**. 2008. *PhD thesis*. Departamento de Física de la Materia Condensada Facultad de Ciencias Universidad de Zaragoza, 2008.
- [58] BROWN, A., Van Gogh's darkening legacy, **Science in School**, v. 19, p. 19-25, 2011.
- [59] MAZALI, I. O., **EXAFS como técnica de caracterização estrutural de materiais: fundamentos teóricos e aplicações.**, Campinas, SP, 1998.
- [60] TOLENTINO, H. C. N.; RAMOS, A. Y.; ALVES, M. C. M.; BARREA, R. A.; TAMURA, E.; CEZAR, J. C. & WATANABE, N., **A 2.3 to 25 keV XAS beamline at LNLS**, *J. Synchrotron Rad.*, p. 1040-1046, 2001.
- [61] NEWVILLE, M., EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT, **Journal of synchrotron radiation**, v. 8, n. 2, p. 96-100, 2001.
- [62] PASSAMAI, J. L. JR, **Desenvolvimento de Células de Pressão Hidrostáticas Aplicadas em Experimentos de Raios X e Nêutrons**. 2010. *Tese de doutorado*. Programa de Pós Graduação em Física. Universidade Federal do Espírito Santo.,

2010.

- [63] FERREIRA, F.; CORREA, H.; ORLANDO, M.; PASSAMAI, J. JR.; ORLANDO C.; CAVALCANTE I.; GARCIA, F.; TAMURA, E.; MARTINEZ, L.; ROSSI, J.; MELO F. C. L. DE, **Journal of Synchrotron Radiation**. vol. 16, p. 48, 2008.
- [64] ORLANDO, M. T. D. **Caracterização Física e Estudo das Propriedades Elétricas, Magnéticas e Térmicas do Supercondutor de Alto Tc YBaCuO**. 1991. *Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo-USP.*, 1991.
- [65] P. D. File, ““PDF-2 Database Release 1998, Announcement of New Database Release.”” **International Centre for Diffraction Data (ICDD)**, 1998.
- [66] CRYOSYSTEMS, OXFORD, Crystallographica Search-Match., **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 2, p. 379-380, 1999.
- [67] SHANONN, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, **Acta Crystallogr. Sect. A: Cryst. Phys. Diffr. Theor. Gen. Crystallogr.**, v. 32 , p. 751, 1976.
- [68] Herrero-Martín, J.; Subías, G.; Blasco J.; García, J.; Sánchez, M. C. X-ray absorption spectroscopic study on A_2FeReO_6 double perovskites, **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 17, p. 4963, 2005.
- [69] GARCÍA, J. M. CONCEPCIÓN, S.; GLORIA S.; BLASCO J. High resolution x-ray absorption near edge structure at the Mn K edge of manganites, **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 13, p. 3229, 2001.
- [70] BLASCO, J., MICHALIK, J. M.; GARCÍA, J.; SUBÍAS, G.; TERESA, J. M. DE Effects of the lanthanide addition to the Sr_2CrReO_6 double perovskite., **Physical Review B**, v. 76, p. 144402, 2007.
- [71] ALP, E. E.; GOODMAN, G. L.; SODERHOLM L., MINI, S. M. RAMANATHAN, “A New Approach to Determining the Charge Distribution in Cooper Compounds,” *Journal of Physics*., v. 1, p. 6463 – 6468, 1989.

- [72] BARE, S. R.; MITCHELL, G. E.; MAJ, J. J.; VRIELAND, G. E.; GLAND, J. L., Local site symmetry of dispersed molybdenum oxide catalysts: XANES at the Mo L_{2,3}-edges, **J. Phys. Chem**, v. 97, p. 6048-6053, 1993.
- [73] GROOT, F. M. F. DE, Differences between L₃ and L₂ X-ray absorption spectra, **Physica B**, v. 208 & 209, pp. 15-18, 1995.
- [74] CHOY, J. H.; KIM, D. K.; HWANG S. H.; DEMAZEAU G.; JUNG, D. Y. XANES and EXAFS studies on the Ir-O bond covalency in ionic iridium perovskites, **J. Am. Chem. Soc**, v. 117, p. 8557-8566, 1995.
- [75] CHOY, J. H.; KIM, J. Y.; HWANG, S. H.; KIM, S. J.; DEMAZEAU, G., Soft XAFS study on the 4d electronic structure of ruthenium in complex perovskite oxide, **International Journal of inorganic Materials**, v. 2, p. 61-70, 2000.
- [76] Krockenberger, Y.; Mogare, K.; Reehuis, M.; Tovar, M.; Jansen, M.; Vaitheeswaran, G.; Kanchana, V.; Bultmark, F.; Delin, A.; Wilhelm, F.; Rogalev, A.; Winkler, A.; Alff L. Sr₂CrOsO₆: End point of a spin-polarized metal-insulator transition by 5d band filling, **Phys. Rev. B**, vol. 75, p. 020404(R), 2007.