

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

ARTHUR SANT'ANA CAVICHINI

**ANÁLISE DA VALÊNCIA DO Mn E Re NOS
COMPOSTOS CERÂMICOS $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e
 $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$**

VITÓRIA
2014

ARTHUR SANT'ANA CAVICHINI

**ANÁLISE DA VALÊNCIA DO Mn E Re NOS COMPOSTOS
CERÂMICOS $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$**

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

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

VITÓRIA
2014

À toda minha família.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer minha família pelo total apoio e compreensão durante essa caminhada, especialmente a minha mãe e meu irmão.

Agradecer aos meus avós que sempre me apoiaram e acreditaram em mim.

A minha tia Nina, meu tio José Luiz e minha prima Thaís pelo apoio constante e acolhida em Vitória.

A todos os meus amigos, especialmente Mateus e Vítor que nunca me abandonaram nas horas difíceis.

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

A professora Dr^a. Janaina Bastos Depianti pelas dúvidas respondidas, apoio e contribuição para a pesquisa.

Aos colegas de laboratório Vinícius, Jefferson, Valdi, Erika, Juliana e Anderson.

Aos membros da banca por terem aceitado o convite para a apresentação da dissertação.

A CAPES pelo fomento deste trabalho.

“Oh grande oráculo!

Quando acelerado

e desacelerado,

libera intensa luz,

revela segredos guardados,

ilumina a matéria

torna tudo claro.”

Arthur Sant’Ana Cavichini

RESUMO

Neste trabalho foi realizado a análise das valências do rênio e do manganês nos compostos cerâmicos $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ utilizando o modelo de valência de ligação. Para realizar os cálculos foram utilizadas distâncias de ligações obtidas através de refinamento Rietveld a partir de padrões de difração de raios X. Foram considerados que ambos os sítios possuem valência mista. Os cálculos pelo modelo de valência foram realizados utilizando parâmetros retirados na literatura. Para os cálculos do Re^{6+} , foi proposto o parâmetro $R_0 = 1,93 \text{ \AA}$ e para o Re^{5+} os parâmetros $R_0^c = 1,90 \text{ \AA}$ e $R_0^d = 1,92 \text{ \AA}$. Os resultados de valência que mais se ajustaram foram utilizados para se calcular o fator de ocupação do Re^{6+} e Re^{5+} no sítio do rênio, e Mn^{2+} e Mn^{3+} no sítio do manganês, assim como para o cálculo da valência média em cada sítio. Esses resultados foram comparados com os resultados de valência obtidos pela análise de absorção de raios X nas bordas K do Mn e L_3 do Re. Após a comparação, concluiu-se que as valências do Mn e do Re que a cerâmica $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ apresenta são de $+2,3 \pm 0,3$ e $+5,6 \pm 0,3$, com fatores de ocupação de 68% de íons Mn^{2+} e 32% de íons Mn^{3+} , e 61% de íon Re^{6+} e 39% de íons Re^{5+} . Os resultados para o composto $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ para as valências do rênio foram meio contraditórios, o que foi levado a rever os resultados obtidos por absorção de raios X. Após a revisão, concluiu-se que a valência que mais se ajusta no composto é de $+2,2 \pm 0,3$ para o Mn e $+5,2 \pm 0,3$, apresentando ocupação de 80% de Mn^{2+} e 20% de Mn^{3+} para o sítio do manganês, e ocupação de 25% de Re^{6+} e 75% de Re^{5+} para o sítio do rênio.

Palavras-chave: Perovskitas duplas. Espectroscopia de absorção de raios X. Manganês. Rênio. Modelo de valência de ligação.

ABSTRACT

In this work the analysis of the valences of the rhenium and manganese was undertaken in ceramic compounds $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ and $\text{Ca}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{MnReO}_6$ using the model of valence bond. For the calculations of distances got bonds were used by Rietveld refinement from diffraction patterns of X-rays were considered that both sites have mixed valence. The calculations for the valence model were performed using parameters taken from the literature. For the calculations of Re^{6+} , was proposed parameter $R_0 = 1.93 \text{ \AA}$ and for Re^{5+} the parameters $R_0 = 1.90 \text{ \AA}$ and $R_0 = 1.92 \text{ \AA}$. The results valence that best set were used to calculate the occupation factor of Re^{6+} and Re^{5+} at the site of rhenium, and Mn^{2+} and Mn^{3+} in site of manganese, as well as for calculating the average valence at each site. These results were compared with the results obtained by analyzing the valence of X-ray absorption on Mn K edge and Re L_3 edge. After comparison, it was concluded that the valences of Mn and Re presents in ceramic $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ are $+2.3 \pm 0.3$ and $+5.6 \pm 0.3$ with occupation factors of 68% of Mn^{2+} ions, and 32% of Mn^{3+} ions, and 61% of Re^{6+} ion and 39% of Re^{5+} ions. The results for compound $\text{Ca}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{MnReO}_6$ to the valences of the rhenium were few contradictory, which led us to review the results obtained by X-ray absorption. Upon review, we conclude that the valence that best fits the compound is $+2.2 \pm 0.3$ for Mn and $+5.2 \pm 0.3$ for Re, shown a occupancy of 80% of Mn^{2+} and 20% of Mn^{3+} on the site of manganese, and occupancy of 25% to Re^{6+} and 75% to Re^{5+} to the rhenium site.

Keywords: Double perovskites. X-ray absorption spectroscopy. Manganese. Rhenium. Bond valence model.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Simetria da perovskita ideal; (a) mostrando o arranjo BO_6 ; (b) representada pelo titanato de estrôncio. | 18 |
| Figura 2 – Projeção de duas células unitárias ao longo do eixo c representando os sistemas de rotação $a^- b^+ a^-$ e $a^0 a^0 c^+$ | 19 |
| Figura 3 – Estrutura do tipo perovskita dupla com os possíveis arranjos dos sítios B e B' | 19 |
| Figura 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. | 21 |
| Figura 5 – Forças (a) e energias (b) atrativas e repulsivas em função da separação interatômica. | 23 |
| Figura 6 – Representação esquemática da ligação iônica no cloreto de sódio (NaCl). | 25 |
| Figura 7 – Representação esquemática de ligação covalente em uma molécula de metano (CH_4). | 25 |
| Figura 8 – Figura esquemática das ligações C–C no diamante. | 26 |
| Figura 9 – Relação dos raios limitantes para os números de coordenação 3, 4 e 6. (a) seção transversal através de um triângulo plano; (b) tetraedro inscrito em um cubo; (c) diagrama para o caso tetraédrico; (d) seção transversal para um arranjo octaédrico. | 28 |
| Figura 10 – Relação entre a valência de ligação e a distância interatomicas para as ligações Ca-O. | 31 |
| Figura 11 – Absorção do feixe de raios X de intensidade I_0 em uma amostra de espessura x. | 40 |
| Figura 12 – Espectro de absorção de raios X. (a) Coeficiente de absorção em função da energia. (b) Região de XANES e EXAFS | 41 |

| | |
|---|----|
| Figura 13 – Espectro de absorção de raios X da borda K do Mn mostrando as regiões de pré-borda, XANES e EXAFS. | 42 |
| Figura 14 – Análise de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ | 45 |
| Figura 15 – Análise de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ | 46 |
| Figura 16 – Espectro de absorção da borda L_3 do Re das amostras $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ na região de XANES plotado junto com os padrões. . . | 50 |
| Figura 17 – Espectro de absorção da borda K do Mn das amostras $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ na região de XANES plotado junto com os padrões. . . | 50 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Correlação entre o fator de tolerância e a estrutura cristalina para perovskitas duplas. | 22 |
| Tabela 2 – Relação de Raios Limitantes e Estruturas. | 28 |
| Tabela 3 – Dados estruturais da amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ segundo Kato <i>et al.</i> | 43 |
| Tabela 4 – Comprimentos de ligação nos octaedros BO_6 e $\text{B}'\text{O}_6$ e ângulos de ligação Mn-O-Re para a amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ segundo Kato <i>et al.</i> | 44 |
| Tabela 5 – Dados estruturais da amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ segundo Depianti | 45 |
| Tabela 6 – Comprimentos de ligação nos octaedros BO_6 e $\text{B}'\text{O}_6$ e ângulos de ligação Mn-O-Re para a amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ segundo Depianti | 46 |
| Tabela 7 – Dados estruturais da amostra $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ segundo Depianti | 47 |
| Tabela 8 – Comprimentos de ligação nos octaedros BO_6 e $\text{B}'\text{O}_6$ e ângulos de ligação Mn-O-Re para a amostra $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ segundo Depianti. | 47 |
| Tabela 9 – Valência calculada (V_f) através da regra da soma das valências para o Re, assumindo valência +6, nos compostos $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ para três parâmetros R_0 diferentes. O parâmetro B assumido para todos os cálculos foi de 0,37 Å. | 51 |
| Tabela 10 – Valência calculada (V_f) através da regra da soma das valências para o Re, assumindo valência +5, nos compostos $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ para três parâmetros R_0 diferentes. O parâmetro B assumido para todos os cálculos foi de 0,37 Å. | 52 |
| Tabela 11 – Valência calculada (V_f) através da regra da soma das valências para o Mn, assumindo valência +2, nos compostos $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ para dois parâmetros R_0 diferentes. O parâmetro B assumido para todos os cálculos foi de 0,37 Å. | 53 |

| | |
|---|----|
| Tabela 12 – Valência calculada (V_f) através da regra da soma das valências para o Mn, assumindo valência +3, nos compostos $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ para dois parâmetros R_0 diferentes. O parâmetro B assumido para todos os cálculos foi de 0,37 Å. | 53 |
| Tabela 13 – Fator de ocupação eletrônica do sítio (p_1^{Re}) do Re por átomos com valência +6 e a valência média do sítio ($\langle V^{\text{Re}} \rangle$). O cálculo foi realizado utilizando a valência (V_f) obtida pelos parâmetros $R_0^a = 1,91$ Å e $R_0^b = 1,93$ Å para o Re^{6+} e $R_0^c = 1,90$ Å e $R_0^d = 1,92$ Å para o Re^{5+} | 53 |
| Tabela 14 – Ocupância eletrônica do sítio do Mn (p_1^{Mn}) por átomos com valência +2 e a valência média do sítio. O cálculo foi realizado utilizando a valência obtida pelos parâmetros $R_0^e = 1,790$ Å e $R_0^f = 1,765$ Å para o Mn^{2+} , $R_0^g = 1,760$ Å e $R_0^h = 1,732$ Å para o Mn^{3+} | 54 |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 | CONCEITOS FUNDAMENTAIS | 17 |
| 2.1 | PEROVSKITAS DUPLAS ORDENADAS | 17 |
| 2.2 | LIGAÇÕES QUÍMICAS | 22 |
| 2.2.1 | Ligações iônicas | 23 |
| 2.2.2 | Ligações covalentes | 24 |
| 2.2.3 | Número de coordenação | 27 |
| 2.3 | MODELO DE VALÊNCIA DE LIGAÇÃO | 29 |
| 2.3.1 | O modelo eletrostático de Pauling para valência | 29 |
| 2.3.2 | Valência de ligação experimental e distância de ligação | 30 |
| 2.3.3 | Valência de ligação experimental e distância de ligação | 32 |
| 2.3.4 | Princípio de máxima simetria | 33 |
| 2.3.5 | Teorema da distorção | 34 |
| 3 | TÉCNICAS EXPERIMENTAIS | 36 |
| 3.1 | DIFRAÇÃO DE RAIOS X | 36 |
| 3.2 | MÉTODO DE RIETVELD | 37 |
| 3.3 | ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X (XAS) | 39 |
| 3.3.1 | Região de XANES | 41 |
| 4 | ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA E ELETRÔNICA DOS COMPOSTOS | |
| | Ca₂MnReO₆ E Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO₆ | 43 |
| 4.1 | ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA | 44 |
| 4.2 | ESTRUTURA ELETRÔNICA | 48 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 51 |

6 CONCLUSÃO

55

REFERÊNCIAS

57

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Os compostos cerâmicos de estrutura tipo perovskitas duplas $A_2BB'O_6$, tem atraído grande atenção desde a descoberta, em 1998, da magnetorresistência colossal à temperatura ambiente, apresentada no composto Sr_2FeMoO_6 [1].

Estruturas desse tipo apresentam uma gama de propriedades físicas interessantes como ordenamento ferromagnético à temperatura ambiente [2, 3], ferroeletricidade à temperatura ambiente [4], transição metal-isolante [5, 6], termoeletricidade [7, 8], catálise [9], entre outras. Por esse motivo esse material é considerado promissor na construção de dispositivos que utilizam eletrônica de spin, ou spintrônica [10–12].

A perovskita dupla Ca_2MnReO_6 ainda é pouco estudada. Kato *et al.* [2], foi o primeiro a estudar esse composto que apresentou características de um isolante ferrimagnético com temperatura de ordenamento de aproximadamente 110 K e estrutura monoclinica com simetria $P2_1/n$. Souza [13] encontrou a mesma simetria e a partir da análise da irreversibilidade magnética *field cooled* (FC) e *zero field cooled* (ZFC), propôs um comportamento de vidro de spin para uma temperatura de 120 K.

Depianti [14, 15] em 2013, através de medidas de susceptibilidade magnética sugeriu que o composto apresentava frustração magnética a uma temperatura de 113,57 K.

A determinação da distribuição eletrônica nesses compostos é de suma importância para entender as diversas propriedades magnéticas e elétricas que possam vir a ser apresentadas nessas cerâmicas.

Medidas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) nos dão informação sobre a distribui-

ção eletrônica no material. Entretanto medidas de alta qualidade muitas vezes são custosas e de difícil acesso.

Com modelo de valência de ligação (BVM), do inglês *bond valence model* (BVM), é possível obter resultados de distribuição eletrônica próximos dos gerados por XAS utilizando-se de cálculos simples e das distâncias de ligação obtidas através de um padrão difração de raios X.

Todavia, quando se tratam de estruturas que apresentam distorções cristalográficas, devem-se propor mudanças nos parâmetros do modelo de valência de ligação.

Kato *et al.* [2] através das distâncias de ligação cátion-ânion, calculou as valências no sítio do Re e no sítio do Mn utilizando o BVM. As valências encontradas foram de +5,92 para Re e +2,13 para o Mn. Ele propôs um novo parâmetro, pois o encontrado na literatura gerou uma valência muito abaixo da esperada. Souza [13] realizou medidas de XAS para a borda L_3 do Re, e por meio de análises encontrou uma valência de +5,4 no sítio. Ele também realizou cálculos utilizando o BVM com parâmetro proposto por Kato *et al.* [2], encontrando uma valência de +5,52 para o Re e +2,24 para o Mn. Depianti *et al.* [15] realizou medidas de XAS para a borda K do Mn e suas análises indicaram uma valência de +5,7 e +2,3 para o rênio e manganês, respectivamente.

A proposta desse trabalho foi utilizar os resultados das distâncias de ligação obtidas por Depianti [14] para os compostos $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ no modelo de valência de ligação e comparar os resultados com as valências obtidas por meio das análises dos espectros de absorção de raios X.

No capítulo 2, a seguir, serão abordados os conceitos teóricos necessários para o entendimento da estrutura desse composto e o modelo de valência de ligação.

No capítulo 3 será discutido as técnicas experimentais que serviram de base para as análises.

As estruturas cristalográfica e eletrônica dos compostos, já apresentadas na literatura, são apresentadas no capítulo 4, assim como os resultados das análises de absorção de raios X realizadas nesse trabalho.

No capítulo 5 são apresentados os resultados das valências obtidas pelo modelo de valência de ligação, assim como a distribuição eletrônica e valência média para os sítios do Mn e Re.

O capítulo 6 é dedicado a conclusão do trabalho.

Capítulo 2

CONCEITOS FUNDAMENTAIS

2.1 PEROVSKITAS DUPLAS ORDENADAS

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 [16]. 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 mostrado na Figura 1(a).

Analisando a estrutura por outro ângulo o cátion A está cercado por 12 oxigênios em um arranjo cuboctaédrico [17]. 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 1(b).

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.

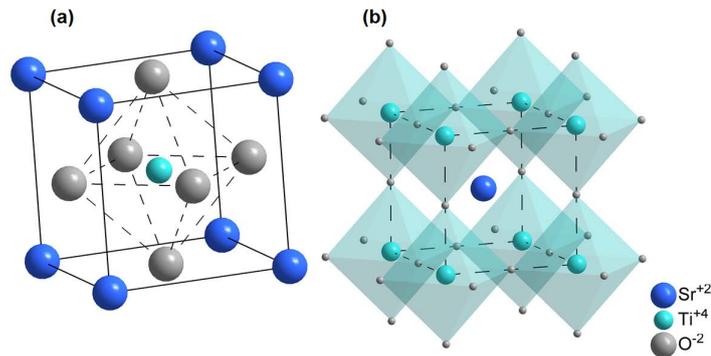


Figura 1 – Simetria da perovskita ideal; (a) mostrando o arranjo BO_6 ; (b) representada pelo titanato de estrôncio. Retirado de [14].

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) [18].

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 [19]. 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 , r_B e r_O são os raios iônicos do cátion A, cátion B e oxigênio respectivamente.

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 [20] 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.

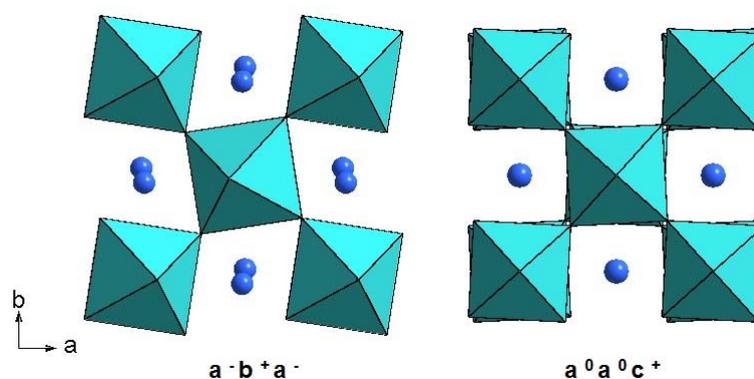
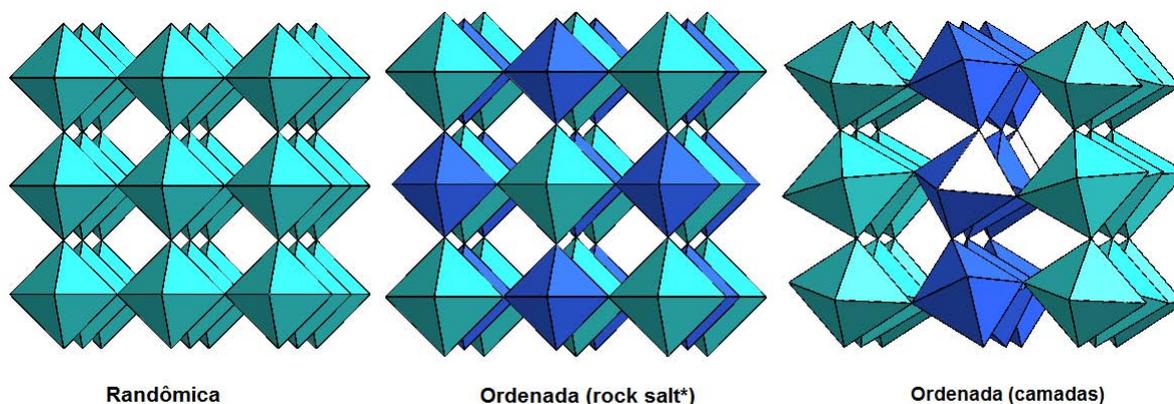


Figura 2 – Projeção de duas células unitárias ao longo do eixo c representando os sistemas de rotação $a^- b^+ a^-$ e $a^0 a^0 c^+$ [14].

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 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 3 – Estrutura do tipo perovskita dupla com os possíveis arranjos dos sítios B e B' [14].

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 3) do qual são conhecidos poucos exemplos [21].

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 equação 2.2.

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

onde R é a ocupância mista refinada e F a ocupância total.

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.* [22] 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 4 estão relacionados mediante transições de fase de primeira e segunda ordem segundo os critérios da teoria de Landau.

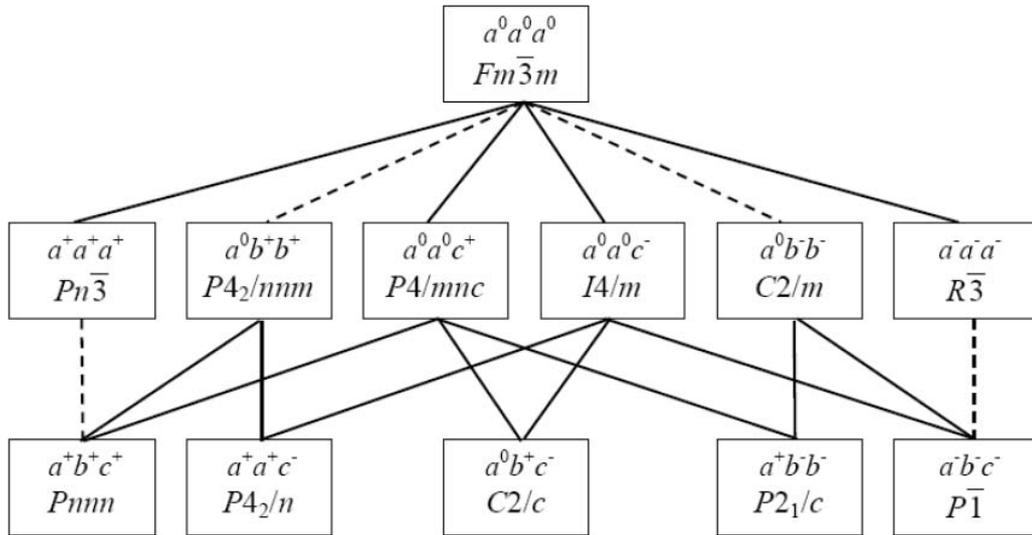


Figura 4 – Classificação dos 12 grupos espaciais possíveis para as perovskitas duplas derivados a partir da inclinação dos octaedros. As linhas tracejadas representam transições de fase de segunda ordem [22].

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 [23].

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 [24]

$$f = \frac{\left(1 - \frac{x}{2}\right)r_A + \frac{x}{2}r_{A'} + r_0}{\sqrt{2}\left(\frac{r_B}{2} + \frac{r_{B'}}{2} + r_0\right)} \quad (2.3)$$

onde $r_A, r_{A'}, r_B, r_{B'}$ são os raios iônicos dos cátions e r_0 é o raio do oxigênio.

Em geral o fator de tolerância é calculado a partir dos valores dos raios iônicos publicados por Shannon [25] e a partir do seu valor pode-se prever o tipo de estrutura cristalina de acordo com

os valores da Tabela 1.

Tabela 1 – Correlação entre o fator de tolerância e a estrutura cristalina para perovskitas duplas [11].

| 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 da estrutura, fornecendo parâmetros iniciais que podem ser tomados como ponto de partida em refinamentos através do método de Rietveld, quando a estrutura for desconhecida.

2.2 LIGAÇÕES QUÍMICAS

A compreensão de muitas das propriedades físicas dos materiais se baseia no conhecimento das forças interatômicas que unem os átomos.

Para ilustração desta força, considere dois átomos isolados à medida que eles são colocados em proximidade desde uma separação infinita, em grandes distâncias, as interações entre eles são desprezíveis. No entanto, quando aproximados, a nuvem eletrônica de um é atraída pelo núcleo do outro, e vice-versa, no caso uma força atrativa. Se forem aproximados os átomos mais e mais, os núcleos de ambos os átomos se enxergam, e exercem um sobre o outro uma força repulsiva. Entretanto ambas as forças, atrativa e repulsiva atuam em ambos os casos, mas suas magnitudes dependem da distância interatômica, ou seja, em grandes distâncias a força predominante é a atrativa, já em pequenas distâncias a repulsiva predomina como é mostrado na Figura 5(a). Quando as forças atrativa e repulsiva se anulam, a força resultante é nula, isto é, existe um estado de equilíbrio. Os centros dos dois átomos irão permanecer separados por uma distância de equilíbrio r_0 , conforme indicado na Figura 5(a). Nesta posição, os dois átomos irão neutralizar qualquer tentativa de separá-los, e também neutralizarão as tentativas de aproximar um contra o outro, ou seja, haverá um mínimo de energia e os átomos estarão ligados. O gráfico da energia em função da distância interatômica é mostrado na Figura 5(b) sendo E_0 a energia necessária para separar esses dois átomos até uma distância de separação infinita.

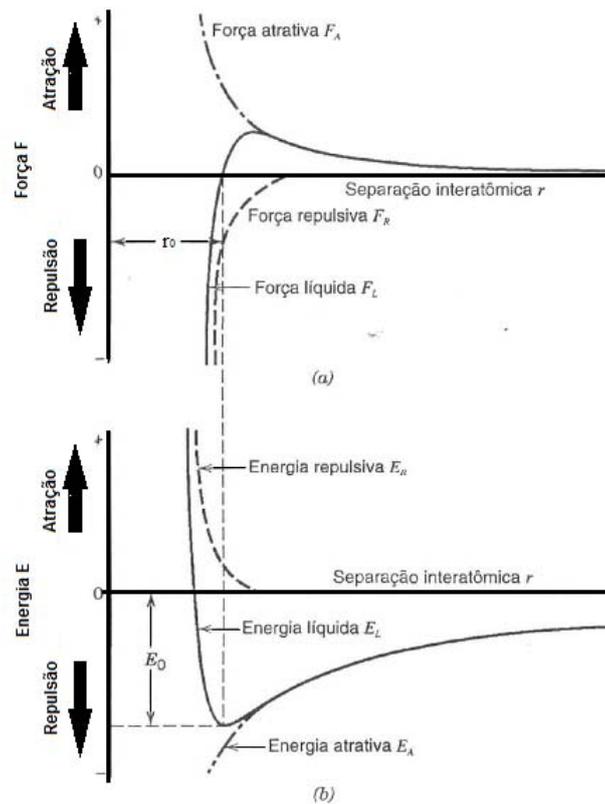


Figura 5 – Forças (a) e energias (b) atrativas e repulsivas em função da separação interatômica [26].

Entretanto, essa é uma abordagem de uma situação ideal, que envolve apenas dois átomos. Existe uma condição semelhante, porém mais complexa, para os materiais sólidos, pois as interações de força e energia entre muitos átomos devem ser consideradas. Analogamente uma energia E_0 pode estar associada a cada átomo. A magnitude desta energia de ligação e a forma da curva da energia em função da separação interatômica variam de material para material, e ambas dependem do tipo de ligação atômica. Além disso, certo número de propriedades dos materiais depende de E_0 , da forma da curva e do tipo de ligação, como rigidez mecânica, temperatura de fusão e ebulição, calor específico, entre outras.

Três tipos diferentes de ligações primárias são encontradas nos sólidos — iônica, covalente e metálica [26]. Nesse trabalho serão abordadas somente as ligações iônicas e covalentes.

2.2.1 Ligações iônicas

Talvez a ligação iônica seja a mais fácil de ser descrita e de se visualizar. Ela é sempre encontrada em compostos cuja composição envolve tanto elementos metálicos como não-metálicos, ou seja, elementos que estão localizados nas extremidades horizontais da tabela periódica. Os

átomos de um elemento metálico perdem facilmente os seus elétrons de valência para os átomos não-metálicos. No processo, todos os átomos adquirem configurações estáveis ou de gás inerte e, adicionalmente, uma carga elétrica; isto é, eles se tornam íons.

As forças de ligação atrativas e repulsivas são Coulombianas. Para dois átomos isolados, a energia atrativa E_A é uma função da distância interatômica de acordo com as relações:

$$E_A = -\frac{A}{r} \quad (2.4)$$

$$A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} (Z_1e)(Z_2e) \quad (2.5)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{12} F/m$), Z_1 , e Z_2 são as valências dos dois tipos de íons e e é a carga de um elétron ($1,602 \times 10^{-9} C$).

Uma equação análoga para a energia de repulsão:

$$E_R = \frac{B}{r^n} \quad (2.6)$$

Nessas expressões, B e n são constantes cujos valores dependem particularmente do sistema iônico. O valor de n é de aproximadamente 8. A ligação iônica é chamada não-direcional (Figura 6), isto é, a magnitude da ligação é igual em todas as direções ao redor do íon. Consequentemente, para que materiais iônicos sejam estáveis, em um arranjo tridimensional todos os íons positivos devem possuir íons carregados negativamente como seus vizinhos mais próximos, e vice-versa. A ligação predominante nos materiais cerâmicos é a iônica. Os materiais iônicos são, por característica, materiais duros e quebradiços e, além disso, isolantes elétricos e térmicos.

2.2.2 Ligações covalentes

Na ligação covalente as configurações eletrônicas estáveis são adquiridas pelo compartilhamento de elétrons entre átomos adjacentes. Dois átomos ligados de maneira covalente irão cada um contribuir com pelo menos um elétron para a ligação, e os elétrons compartilhados podem ser considerados como pertencentes a ambos os átomos (Figura 7). A ligação covalente é direcional; isto é, ela ocorre entre átomos específicos e pode existir somente na direção entre um átomo e o outro que participa no compartilhamento de elétrons.

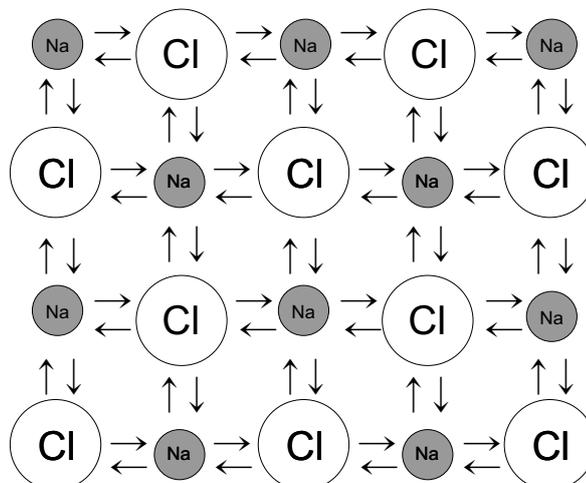


Figura 6 – Representação esquemática da ligação iônica no cloreto de sódio (NaCl) [26].

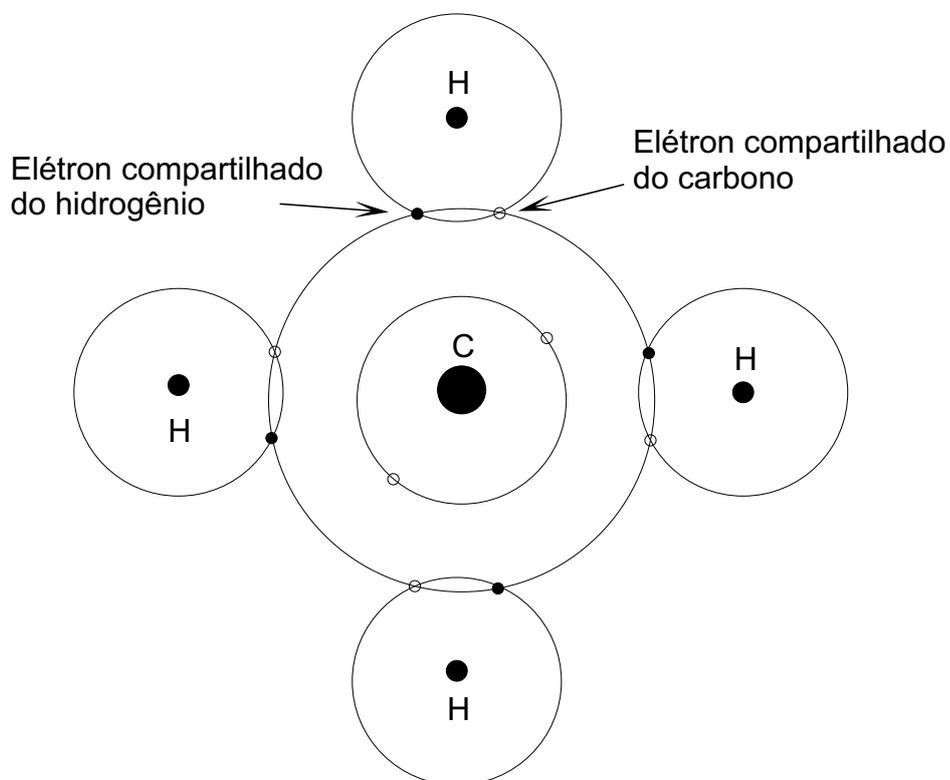


Figura 7 – Representação esquemática de ligação covalente em uma molécula de metano (CH₄) [26].

Muitas moléculas elementares de não-metais (H_2 , C_{12} , F_2, \dots), bem como moléculas contendo átomos diferentes, tais como CH_4 , H_2O , HNO_3 e HF são ligadas covalentemente. Além disso, esse tipo de ligação é encontrado em sólidos elementares, como o diamante (carbono), o silício e o germânio, bem como em outros compostos sólidos cuja composição inclui elementos que estão localizados no lado direito da tabela periódica, como o arseneto de gálio (GaAs), o antimoneto de índio (InSb) e o carbeto de silício (SiC).

O número de ligações covalentes que é possível para um átomo particular é determinado pelo número de elétrons de valência. Para N' elétrons de valência, um átomo pode se ligar de maneira covalente com, no máximo, $8 - N'$ outros átomos. Por exemplo, $N' = 7$ para o cloro, e $8 - N' = 1$, o que significa que um átomo de cloro pode se ligar a apenas um outro átomo, como ocorre no Cl_2 . De maneira semelhante, para o carbono, $N' = 4$, e cada átomo de carbono possui 4 elétrons para compartilhar. O diamante é simplesmente a estrutura tridimensional de interconexão em que cada átomo de carbono se liga covalentemente com quatro outros átomos de carbono (Figura 8).

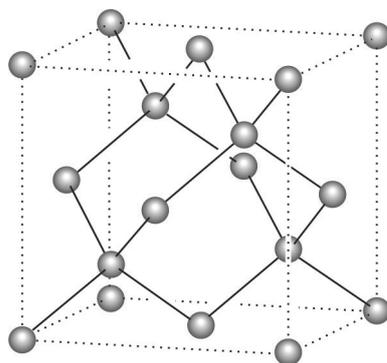


Figura 8 – Figura esquemática das ligações C–C no diamante.

As ligações covalentes podem ser muito fortes, como no diamante, que é muito duro e possui uma temperatura de fusão bastante alta, $> 3550^\circ C$, ou elas podem ser muito fracas, como ocorre com o bismuto, que funde a aproximadamente $270^\circ C$.

É possível a existência de ligações interatômicas que sejam parcialmente iônicas e parcialmente covalentes, na verdade, poucos compostos exibem ligações com caráter que seja exclusivamente iônico ou covalente. Para um composto, o grau de cada tipo de ligação depende das posições relativas dos átomos constituintes na tabela periódica ou da diferença nas suas eletronegatividades. O percentual de caráter iônico de uma ligação entre os elementos A e B (onde A é o

elemento mais eletronegativo) pode ser aproximado pela expressão:

$$\text{caráter iônico} = \left[1 - e^{-0,25(X_A - X_B)^2} \right] \times 100 \quad (2.7)$$

onde X_A e X_B são as eletronegatividades dos respectivos elementos.

2.2.3 Número de coordenação

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

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

Se o número de coordenação num composto iônico AX for 3, tem-se três íons X^- em contato com um íon A^+ . Uma situação limite ocorre quando os íons X^- também estão em contato entre si. A partir de considerações geométricas (Tabela 2) pode-se calcular a relação de raios ($r_{A^+}/r_{X^-} = 0,155$). Esse é o limite inferior para o número de coordenação três. Caso a relação de raio seja menor que 0,155, o íon positivo não estará em contato com os íons negativos. Nesse caso, a estrutura resultante é instável e “oscila” dentro da cavidade formada pelos íons negativos. Se a relação de raios for maior que 0,155, será possível alojar três íons X^- em torno de cada íon A^+ . À medida que o tamanho relativo do cátion aumenta a relação de raios também aumenta. Assim, a partir de um dado ponto (quando a relação exceder 0,225) será possível alojar quatro íons em torno de um dado íon. O mesmo raciocínio pode ser empregado para o caso de seis íons em torno de um dado íon.

Os números de coordenação 3, 4, 6 e 8 (Figura 9) são comuns, e as correspondentes relações limites entre os raios podem ser determinadas a partir das considerações geométricas, como mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Relação de Raios Limitantes e Estruturas [27].

| Relação de raios limitantes r^+/r^- | Número de coordenação | Estrutura |
|---------------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| $< 0,155$ | 2 | Linear |
| $0,155 < x < 0,255$ | 3 | Trigonal plana |
| $0,255 < x < 0,414$ | 4 | Tetraédrica |
| $0,414 < x < 0,732$ | 4 | Quadrada plana |
| $0,414 < x < 0,732$ | 6 | Octaédrica |
| $0,732 < x < 0,999$ | 8 | Cúbica de corpo centrado |

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

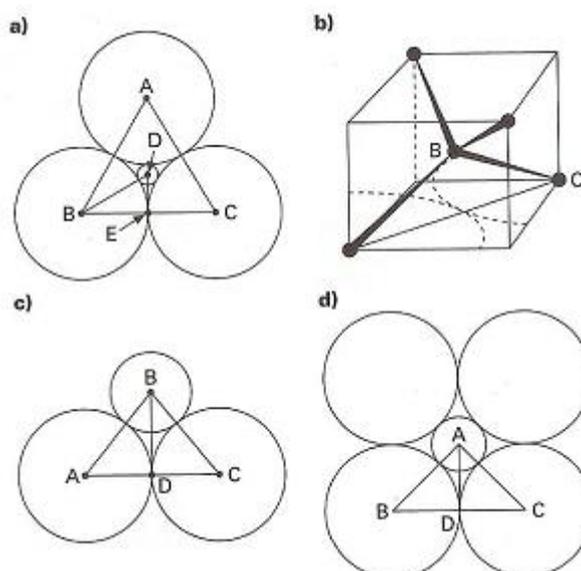


Figura 9 – Relação dos raios limitantes para os números de coordenação 3, 4 e 6. (a) seção transversal através de um triângulo plano; (b) tetraedro inscrito em um cubo; (c) diagrama para o caso tetraédrico; (d) seção transversal para um arranjo octaédrico [27].

Sobre a relação de raios, supõe-se de antemão que a ligação é 100% iônica.

Considera-se, também, que os íons têm a forma esférica, o que é razoável para elementos que não fazem parte do grupo dos metais de transição. Esse grupo tem orbitais d parcialmente preenchidos e não são esféricos. Porém, ao contrário dos íons que apresentam distorção pela presença de um par inerte, os íons de metais de transição geralmente têm um centro de simetria. O arranjo eletrônico nesses orbitais d dá origem à distorção de Jahn-Teller. Um orbital d parcialmente preenchido, que aponta em direção a um íon coordenado (ligante) sofrerá uma ação repulsiva. Um orbital d completamente preenchido sofrerá repulsão ainda maior. Com isso surge uma estrutura com algumas ligações longas e algumas curtas, dependendo tanto da

configuração eletrônica como da estrutura cristalina, isto é, da posição relativa dos íons coordenados.

2.3 MODELO DE VALÊNCIA DE LIGAÇÃO

2.3.1 O modelo eletrostático de Pauling para valência

Em 1929, Pauling [28] trouxe uma nova perspectiva para descrever os problemas de estrutura dos compostos inorgânicos. Pauling listou cinco princípios para determinar a estrutura de cristais iônicos complexos. Esses princípios eram qualitativos, entretanto ele resumiu de forma clara todas as informações experimentais disponíveis a ele acerca das estruturas inorgânicas, particularmente minerais. A partir destes princípios outras teorias foram formadas, entre elas, o **modelo de valência de ligação** (BVM). Os princípios propostos são:

- I - As distâncias cátion-ânion, em um poliedro formado por ânions em volta de um cátion, dependem da soma dos raios atômicos e o número de coordenação do cátion, e a razão dos raios dos ânions e do cátion.
- II - Em uma estrutura com coordenação estável, a carga elétrica de cada ânion tende a compensar a força eletrostática da valência de ligação relacionada a cada cátion presente no centro do poliedro formando um ângulo, ou seja, para cada ânion.

$$\zeta = \sum_i \frac{z_i}{v_i} = \sum_i s_i \quad (2.8)$$

onde ζ é a carga do ânion, z_i é a carga do cátion, v_i é o número de coordenação do cátion e s_i a **força de valência de ligação** (força de Pauling)

- III - A presença de ligações compartilhadas, particularmente as compartilhadas pelas faces de uma estrutura coordenada tendem a diminuir a estabilidade. Esse efeito é maior para cátions com valências altas e números de coordenação pequenos, e especialmente grandes em casos onde a razão dos raios atinge o limite de estabilidade do poliedro.
- IV - Cristais contendo cátions diferentes e ambos com valências altas e baixo número de coordenação, tendem a não compartilhar elementos, de seus poliedros, um com os outros.

V - **A regra da parcimônia:** O número de elementos diferentes constituintes em um cristal tende a ser pequeno.

Esses princípios tendem a simplificar e descrever mais claramente a estabilidade de uma estrutura, baseando-se na minimização de energia proposta pelo modelo iônico de ligação.

2.3.2 Valência de ligação experimental e distância de ligação

Na época que Pauling expôs seus cinco princípios [28], a falta de computadores e conhecimento sobre as geometrias de ligação tornavam impossível o cálculo do fluxo do campo elétrico das ligações, exceto para casos triviais. O melhor que se podia fazer para estruturas complexas era aproximar a fluxo das ligações com a força de ligação, para isso assumia-se que todas as ligações tinham o mesmo fluxo. Assim, substituindo a força de ligação pelo fluxo de ligação na segunda lei de Pauling (Equação 2.8), tem-se que a soma dos fluxos de ligação do ânion é aproximadamente a sua valência.

O avanço das técnicas de medida de difração de raios X com o passar dos anos, levou a um entendimento melhor da geometria das ligações, o que tornou claro a relação entre a distância de ligação e a força de ligação. A partir dos avanços, Pauling [29], Byström e Willhelm [30], Zachariasen [31], Donnay e Allmann [32], Pyatenko [33], Brown e Shannon [34], demonstraram que a força de ligação proposta pela segunda lei de Pauling (Equação 2.8) estava sim relacionada com as distâncias de ligação. Pauling então renomeou a força de ligação para **valência de ligação experimental** (S), sendo essa valência relacionada com a distância de cada ligação.

Essa relação entre as distâncias de ligação e a valência foi encontrada de forma empírica, um exemplo é mostrado na Figura 10.

Para a maioria das ligações essa correlação pode ser aproximada pelas expressões abaixo:

$$S_{ij} = e^{[(R_0 - R_{ij})/B]} \quad (2.9)$$

$$S_{ij} = (R_{ij}/R_0)^{-N} \quad (2.10)$$

onde R_{ij} é a distância da ligação entre o átomo i e j , S_{ij} é a valência experimental da ligação e R_0 , B e N que são escolhidos para assegurar que a soma das valências das ligações em torno de todos os íons presentes na estrutura seja igual a valência atômica ou carga formal. Os parâmetros B e N determinam a curvatura da curva. R_0 que varia com a natureza dos dois íons que estão

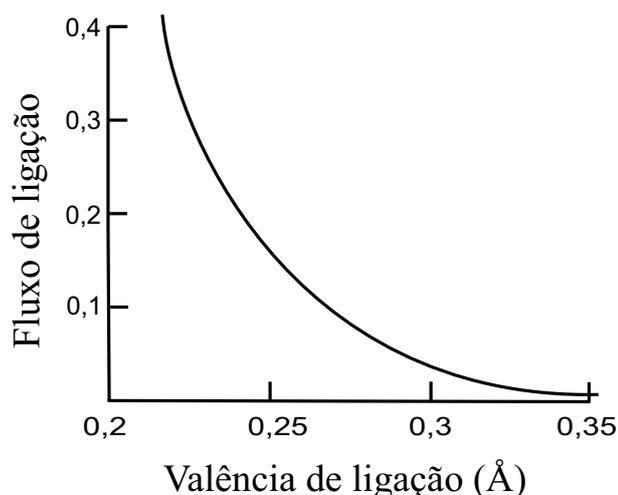


Figura 10 – Relação entre a valência de ligação e a distância interatômicas para as ligações Ca-O [35].

ligado, é a distância “padrão” de ligação para uma dada valência do íon. Para muitos óxidos, B é aproximadamente $0,37 \text{ \AA}$ possuindo valores maiores para íons mais polarizados. N tende a variar entre 4 e 6 e é proporcional ao aumento do número atômico. Entretanto as equações 6 e 7 são aproximações, para distâncias grandes, entre 3 \AA a 4 \AA , as valências de ligações vão a zero para dependendo do tipo de ligação, e para distâncias curtas a curva tende a valores muito grandes, como nas ligações H – O.

As incertezas experimentais obtidas nas medidas das distâncias de ligação asseguram que a soma experimental das valências em torno de um dado íon nunca será exatamente igual à valência atômica, e há casos que essa diferença revele informações importantes sobre a química do cristal. No entanto, a **regra da soma das valências** (Equação 2.11) determina que a soma das valências em torno de cada átomo é igual à valência atômica, o qual obedece muito bem a segunda lei de Pauling (Equação 2.8).

$$V_i = \sum_j S_{ij} \quad (2.11)$$

As equações 2.9 e 2.10 dão informações sobre as forças de repulsão de curta distância que previnem os íons de colapsar. Indicam também que quanto mais perto dois íons podem chegar quando ligados por um fluxo eletrostático, maior o fluxo e maior a intensidade o qual os íons são repelidos. Por se utilizar de simples correlações, o modelo de valência de ligação possui várias vantagens, sendo a mais importante tornar desnecessário uso da mecânica quântica para se calcular a valência.

Com o BVM também é possível mensurar como estão distribuídos os estados de oxidação de um dado elemento em um sítio, caso o elemento assuma mais de uma valência para o mesmo sítio.

Essa informação é muito útil para o estudo de compostos cerâmicos do tipo perovskita dupla, já que tal informação pode ser retirada de um refinamento estrutural a partir de difração de raios X, ao invés de se utilizar técnicas mais custosas como absorção de raios X (XAS).

A porcentagem de ocupação de cada estado de oxidação no sítio, ou **fator de ocupação eletrônica** pode ser calculada usando a equação 2.12:

$$p_1 = \frac{\sum S_2 - V_2}{[(V_1 - V_2) - (\sum S_1 - \sum S_2)]} \quad (2.12)$$

$$p_2 = 1 - p_1 \quad (2.13)$$

onde V_1 e V_2 são as valências atômicas assumidas para cada estado de oxidação, $\sum S_1$ e $\sum S_2$ são as valências encontradas pela regra da soma das valências.

A **valência média do sítio** $\langle V \rangle$ pode então ser calculada pela expressão:

$$\langle V \rangle = \frac{(\sum S_1 - V_2) - (\sum S_2 - V_1)}{(\sum S_1 - \sum S_2) - (V_1 - V_2)} \quad (2.14)$$

2.3.3 Valência de ligação experimental e distância de ligação

Matematicamente, rede consiste em uma matriz de nós, os quais são conectados por links. Quimicamente a rede de ligações consiste em uma matriz de átomos (nós) conectados através de ligações (links).

Uma segunda observação empírica relatou que para forças de curtas distâncias, levando em relação o modelo iônico de ligação para a maioria dos cristais, a valência experimental [35] obedece à equação:

$$\sum_{\text{loop}} S_{ij} = 0 \quad (2.15)$$

Isto é, a soma das valências de todas as ligações em torno de um loop fechado em uma rede leva em consideração a direção da ligação, isto é, S_{ij} assume valores positivos se a ligação estiver na direção do ânion-cátion e negativo caso o contrário. Essa equação é conhecida como **regra das valências iguais** (*Equal Valence Rule*), que representa a condição de cada átomo distribuir

igualmente sua valência através das ligações, sujeita a restrições mostradas por Brown [36,37]. A Equação 2.11 juntamente com a Equação 2.15 são conhecidas como **equações de rede**. A solução das equações de rede é denominada **valência de ligação teórica**, denominado pela letra s .

2.3.4 Princípio de máxima simetria

Primeiramente, é apropriado introduzir o conceito do **princípio de máxima simetria**, um importante conceito para se entender o modelo de valência de ligação e suas aplicações, que diz:

- **Princípio máximo de simetria:** Mesmo considerando os vínculos (restrição-constraint) químicos e geométricos, todos os átomos e todas as ligações de um composto são considerados indistinguíveis quimicamente e geometricamente [38].

Por exemplo, no NaCl esse princípio requer que todos os átomos sejam considerados iguais. Nesse caso é claro que há quebra de simetria devido à limitação imposta pela fórmula química, o qual exige que metade dos átomos sejam compostos de íons Na^+ e outra metade Cl^- . Entretanto, tem-se que todos os átomos de Na^+ são indistinguíveis entre e si, o mesmo é verdade para os átomos de Cl^- . Do mesmo modo, as ligações, seis por cada fórmula unitária, são indistinguíveis entre si. Em compostos mais complexos, em particular compostos ternários e quaternários, normalmente não é possível manter-se essa equivalência para átomos de mesmo elemento, pois possuem número de ligações diferentes. Nesses casos a quebra de simetria é consequência das limitações espaciais e químicas [38].

Considerando a regra da soma das valências (Equação 2.11), tem-se que, para cada rede de ligações a valência atômica pode, pelo menos de alguma forma, sempre ser distribuída entre as ligações do composto se satisfizerem duas condições:

- I - A estequiometria deve obedecer ao princípio de eletroneutralidade, isto é, a soma das cargas iônicas, levando em consideração o sinal, deve ser zero.
- II - Todas as ligações devem conectar um cátion a um ânion.

Nem sempre a regra da soma das valências é suficiente para determinar a distribuição da valência para várias ligações, mas o princípio de máxima simetria sugere que a distribuição deve

ser a mais simétrica possível. A condição que sustenta essa afirmação é a regra das valências iguais, onde a soma das distâncias de ligação, levando em consideração a direção, é zero.

Levando em consideração as duas regras mencionadas acima, pode-se afirmar que a valência de cada átomo é distribuída o mais uniformemente possível entre as ligações que forma.

Para casos onde as ligações não são igualmente distribuídas usa-se o **teorema da distorção**.

2.3.5 Teorema da distorção

O teorema da distorção diz que:

- I - Se forem alargadas algumas ligações do íon e encurtadas outras, mas sempre mantendo a soma das valências de ligação a mesma, isso irá aumentar a média das distâncias de ligação.

Allmann [39] provou este teorema mostrando que o aumento médio das distâncias de ligação em um sistema distorcido é proporcional a diferença entre média aritmética e a média geométrica das valências de ligações:

$$\Delta R = B \{ \ln \langle S \rangle - \langle \ln(S) \rangle \} \quad (2.16)$$

onde B é o parâmetro definido equação 2.9, o primeiro termo dentro das chaves é o logaritmo natural da média aritmética das valências e o segundo termo é o logaritmo natural da média geométrica. Como a média aritmética deve ser igual ou maior que a média geométrica, ΔR deve ser positivo ou igual a zero, esse último caso indica que todas as ligações tem o mesmo tamanho.

O teorema da distorção também pode ser escrito de uma forma alternativa:

- II - Se forem alargadas algumas ligações do íon e encurtadas outras, mas sempre mantendo a média das distâncias de ligação a mesma, isso irá aumentar a soma das valências.

A afirmação acima pode ser demonstrada exatamente igual a anterior, entretanto levando em consideração o seguinte corolário:

III - Se um íon está em um sistema onde a média das distâncias de ligação é muito alta, o sistema irá se distorcer de forma a encurtar algumas distâncias de algumas ligações e aumentar outras, para que a soma das valências de ligação se aproxime do valor esperado.

Geralmente, em sistemas distorcidos o íon irá mover para fora de sua esfera de coordenação, mas as distorções irão preservar seu centro de simetria.

Distorções são comuns em sistemas compostos por metais de transição onde a camada d se encontra pouco preenchida, pois a falta de elétrons pode causar uma assimetria nas ligações e degenerescência nos níveis de energia, e qualquer degenerescência leva a uma distorção simultânea do sistema a fim de restaurar os níveis de energia [38].

Capítulo 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 título de exemplos destaca-se que entre os planos paralelos d_{hkl} para os sistemas cristalinos cúbico, tetragonal e ortorrômbico no espaço real é definida 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:

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

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 \AA [40].

3.2 MÉTODO DE RIETVELD

O método de Rietveld [41] 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

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

onde I_0 é a intensidade incidente, k_h é o fator de escala para uma fase particular (se houver apenas uma fase $h = 1$), 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):

$$G(x) = \frac{2}{\Gamma} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\frac{4 \ln 2}{\Gamma^2} x^2} \quad (3.6)$$

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

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

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) [42]. A correção da largura a meia altura Γ em função de 2θ deve ser feita separadamente para a contribuição Lorentziana e Gaussiana:

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

$$\Gamma_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (3.10)$$

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

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

- Intensidade de Bragg

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

sendo, $I_{hkl} = m.F_{hkl}^2$ 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 valor desses parâmetros em um bom ajuste pode ser obtida na referência [43] e maiores detalhes sobre o método podem ser encontrados na referência [44].

3.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X (XAS)

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 11:

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

que é uma consequência direta da lei da absorção:

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

Dependendo da energia do feixe incidente ele pode interagir com a amostra causando diversos efeitos e a partir deles podem-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

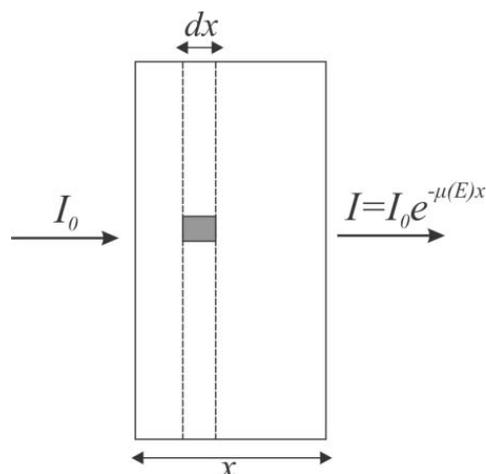


Figura 11 – Absorção do feixe de raios X de intensidade I_0 em uma amostra de espessura x [14].

essa região do espectro é chamada de borda de absorção (Figura 12-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.

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 muita 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 12(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*).

Neste trabalho só será tratado a região do XANES.

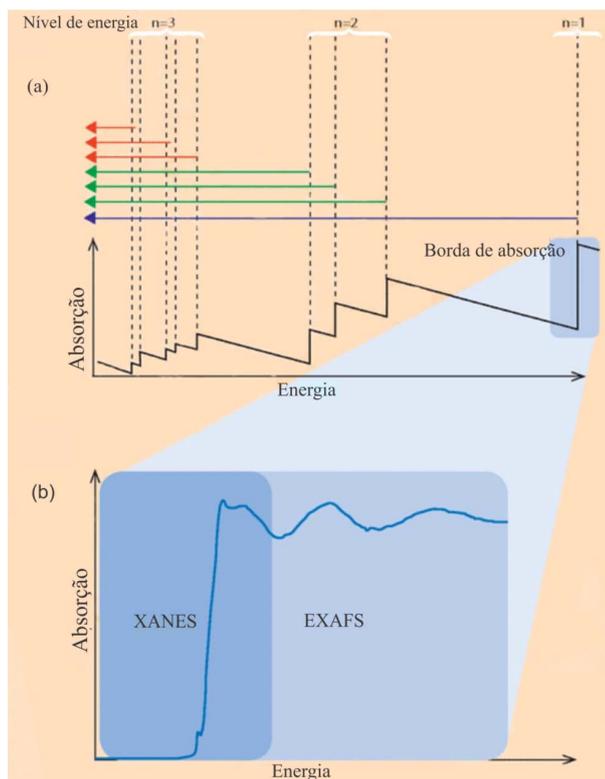


Figura 12 – Espectro de absorção de raios X. (a) Coeficiente de absorção em função da energia. (b) Região de XANES e EXAFS [45].

3.3.1 Região de XANES

Na análise do espectro de XANES (Figura 13), 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

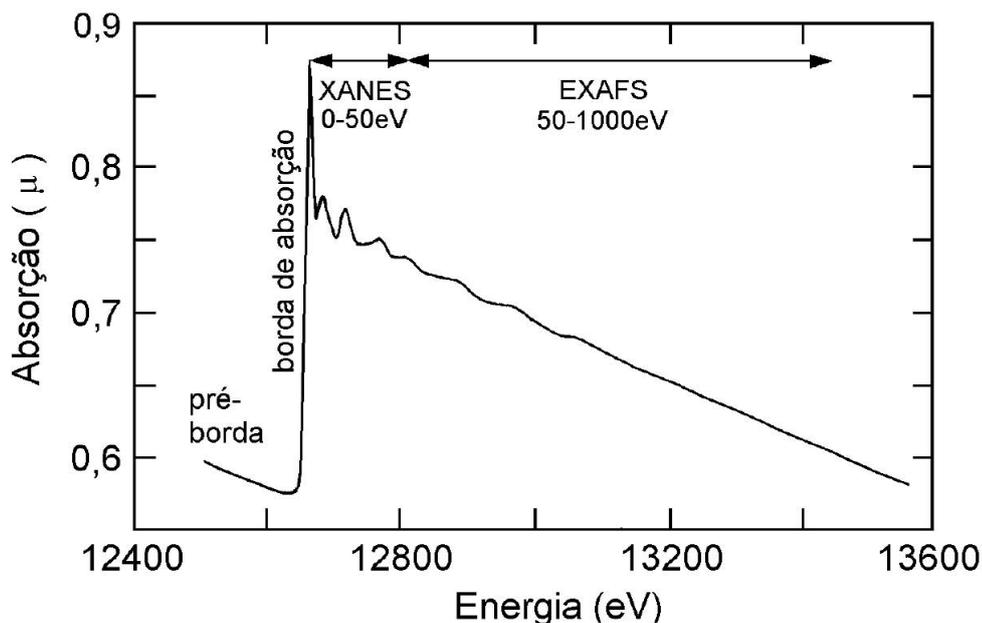


Figura 13 – Espectro de absorção de raios X da borda K do Mn mostrando as regiões de pré-borda, XANES e EXAFS [46].

orbitais eletrônicos. A probabilidade das transições é dada pelas regras de seleção. Em geral tem-se:

- 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.

Capítulo 4

ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA E ELETRÔNICA DOS COMPOSTOS Ca_2 MnReO_6 E $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$

Kato *et al.* [2] foi o primeiro a estudar o composto cerâmicos $\text{Ca}_2 \text{MnReO}_6$, sendo que o mesmo apresentou caráter isolante e ordenamento ferrimagnético, grupo espacial $P 12_1/n1$ e estrutura cristalina monoclinica. A caracterização estrutural foi determinada utilizando difração de nêutrons, sendo que os resultados dos parâmetros estruturais e comprimento das ligações são mostrados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 – Dados estruturais da amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ segundo Kato *et al.* [2].

| Dados do cristal | |
|----------------------------|--|
| Fórmula unitária | $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ |
| Sistema cristalino | Monoclínico |
| Grupo espacial | $P 1 2_1/n 1$ (no. 14) |
| Dimensões da cela unitária | $a = 5,44651(3) \text{ \AA}$ $b = 5,63997(3) \text{ \AA}$ $c = 7,77657(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90,1775(1)^\circ$ |
| Volume da cela unitária | $238,9 \text{ \AA}^3$ |
| Densidade calculada | $5,805(1) \text{ g/cm}^3$ |

Utilizando o modelo de soma de valências Kato *et al.* [2] estimou a valência de +5,92 e +2,13, para o Re e Mn, respectivamente. Para realizar o cálculo ele utilizou o parâmetro R_0 de 1,732

Å para o Mn e propôs um parâmetro 1,91 Å para o Re, pois o parâmetro sugerido na literatura para o Re^{6+} de 1,86 Å, associado distância de ligação $\text{Re}^{7+}-\text{F}^{1-}$ [47]. Essa distância gerou uma valência subestimada.

Os dados estruturais e eletrônicos de ambas as cerâmicas estudadas nesse trabalho foram cedidos pelo Laboratório de Altas Pressões (PRESLAB) da Universidade Federal do Espírito Santo, alguns resultados já se encontram publicados em trabalhos anteriores [14, 15, 48]. Os dados estruturais e eletrônicos de ambas as amostras deste trabalho são apresentados na próxima seção.

Tabela 4 – Comprimentos de ligação nos octaedros BO_6 e $\text{B}'\text{O}_6$ e ângulos de ligação Mn-O-Re para a amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ segundo Kato *et al.* [2].

| MnO₆ | | ReO₆ | |
|------------------------|------------|------------------------|------------|
| Mn-O1(Å) | 2,1715(12) | Re-O1(Å) | 1,9125(13) |
| Mn-O2(Å) | 2,1416(14) | Re-O2(Å) | 1,9207(13) |
| Mn-O3(Å) | 2,1343(13) | Re-O3(Å) | 1,9120(13) |
| Mn-O-Re | | | |
| Mn-O1-Re(°) | 147,38(7) | | |
| Mn-O2-Re(°) | 149,57(8) | | |
| Mn-O3-Re(°) | 147,82(7) | | |

4.1 ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA

A síntese dos compostos cerâmicos $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ foi realizada através de reação de estado sólido realizado em uma ampola de quartzo selada a vácuo a partir de óxidos com alta pureza. O processo de síntese é detalhado em trabalhos anteriores [14, 15].

As amostras foram caracterizadas estruturalmente a partir de difração de raios X de pó e analisadas por meio do método de Rietveld [41] utilizando o pacote de software GSAS [49] com plataforma EXPGUI [50].

As medidas de difração de raios X de pó de alta resolução na linha XRD1 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), 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 [51].

Ambas as amostras se apresentaram cristalinas e monofásicas [14]. Os gráficos dos ajustes das análises de Rietveld são mostrados nas Figuras 14 e 15, os parâmetros estruturais nas Tabelas 5 e 7 e os comprimentos das ligações e cátion-ânion e os ângulos cátion-ânion-cátion na Tabela 6 e Tabela 8 para os compostos $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$, respectivamente.

Os parâmetros estruturais apresentados por Depianti [14] para o composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ são bem próximos dos apresentados para o mesmo composto por Kato *et al.* [2].

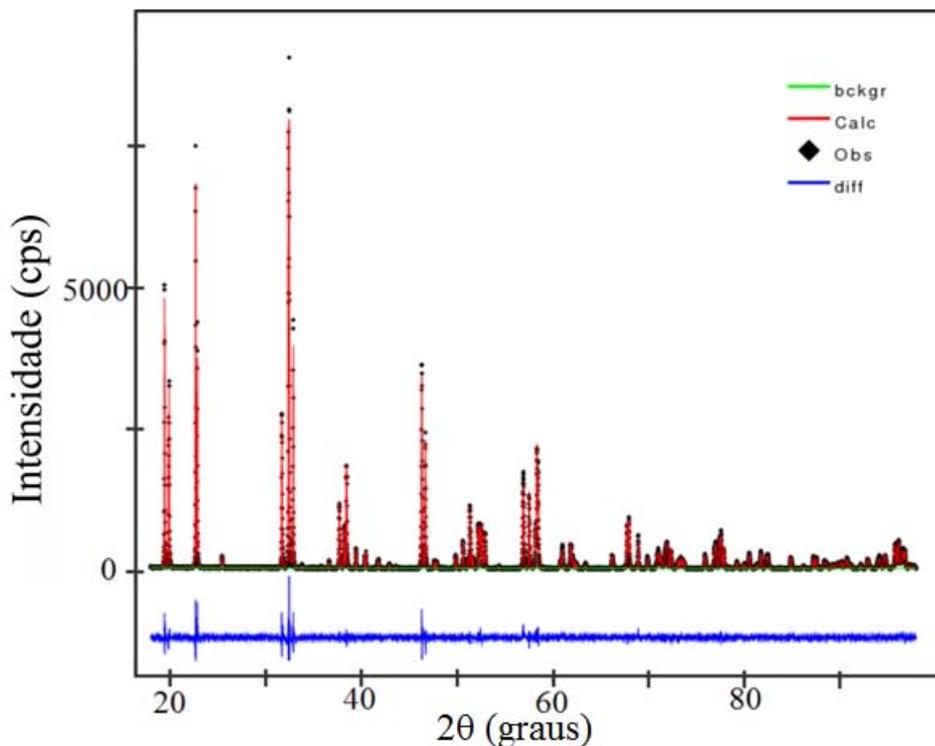


Figura 14 – Análise de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ [14].

Tabela 5 – Dados estruturais da amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ segundo Depianti [14].

| Dados do cristal | |
|----------------------------|---|
| Fórmula unitária | $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ |
| Peso | 417,30 g/mol |
| Sistema cristalino | Monoclínico |
| Grupo espacial | $P 1 2_1/n 1$ (no. 14) |
| Dimensões da cela unitária | $a = 5,4445(1) \text{ \AA}$ $b = 5,6396(1) \text{ \AA}$ $c = 7,7753(1) \text{ \AA}$ $\beta = 90,18(1)^\circ$ |
| Volume da cela unitária | $238,74(1) \text{ \AA}^3$ |
| Z | 2 |
| Densidade calculada | $5,805(1) \text{ g/cm}^3$ |

Tabela 6 – Comprimentos de ligação nos octaedros BO₆ e B'O₆ e ângulos de ligação Mn-O-Re para a amostra Ca₂MnReO₆ segundo Depianti [14].

| 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) | | |

Ambos os compostos apresentaram estrutura monoclinica e simetria espacial $P 1 2_1/n 1$. É possível observar uma pequena mudança nos parâmetros estruturais a e c , e uma mudança considerável no parâmetro b , se for comparado a cerâmica Ca₂MnReO₆ com a cerâmica dopada com ítrio Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO₆ produzidas por Depianti [14].

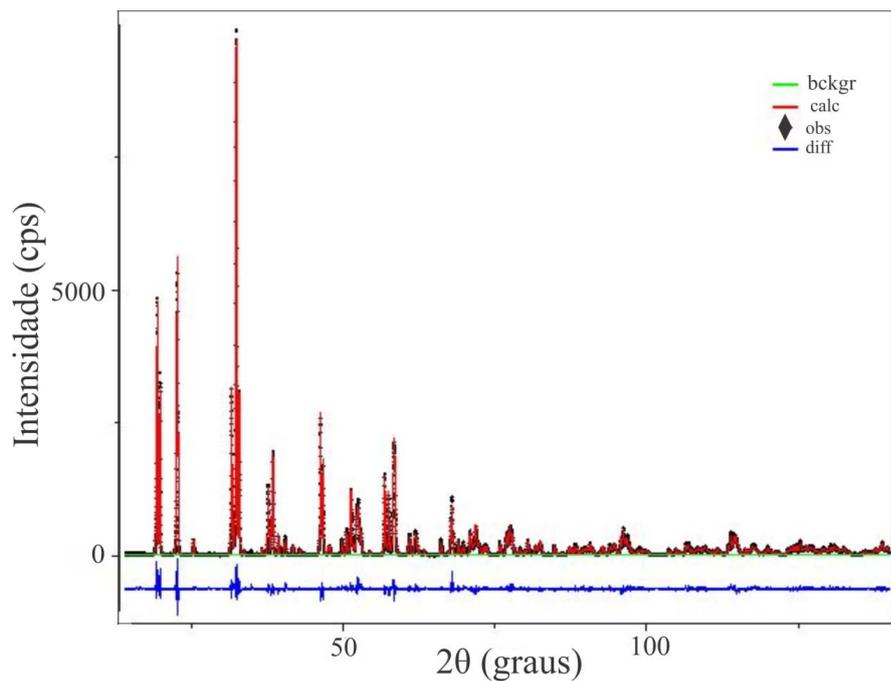
Figura 15 – Análise de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO₆ [14].

Tabela 7 – Dados estruturais da amostra $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ segundo Depianti [14].

| 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 | $5,865(1) \text{ g/cm}^3$ |

Tabela 8 – Comprimentos de ligação nos octaedros BO_6 e $\text{B}'\text{O}_6$ e ângulos de ligação Mn-O-Re para a amostra $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ segundo Depianti [14].

| 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) |

4.2 ESTRUTURA ELETRÔNICA

A caracterização das valências do Mn e Re para o composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e da valência do Re para o composto $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ através de espectroscopia de absorção de raios X (XAS), já foram apresentados por Depianti [14]. Neste trabalho será apresentada a análise da valência do Mn para o composto dopado com ítrio.

As medidas de absorção de raios X realizadas por Depianti [14] foram efetuadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha de luz XAFS1 [51] 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.

Nesta linha foram realizadas medidas nas bordas de absorção K do manganês no intervalo de energia de 6.400 a 6.620 eV para a cerâmica $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e na borda L_3 do rênio no intervalo de energia de 10.400 a 11.190 eV para ambas cerâmicas, utilizando o monocromador de silício (111).

Neste trabalho foram realizadas medidas de absorção de raios X dispersivo na borda K do Mn nos compostos $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$, no intervalo de energia entre 6.430 e 6.730 eV, na linha de luz DXAS [52, 53] do LNLS. Neste equipamento é utilizado um policromador de cristal de silício (111) com espessura de $1,8 \times 10^{-6}$ m de espessura. Um instrumento modelo Princeton ST-133 com um conjunto com uma câmera PI-MAX de alta resolução com taxa de transferência de 1 megapixel por segundo é usado para aquisição dos dados. A resolução de energia nesta linha varia de 5 keV a 14 keV com uma resolução variando de $2 \text{ eV} \cdot \text{pixel}^{-1}$ para a geometria padrão até $0,46 \text{ eV} \cdot \text{pixel}^{-1}$ para a geometria mais otimizada.

Em ambas as linhas a energia do feixe para o manganês foi calibrada com o Mn metálico e na linha de luz XAFS1 foi utilizado o óxido ReO_3 para a calibração do Re.

Para investigar o estado de valência desses átomos em função da dopagem 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.

Através da análise visual dos espectros normalizados da borda do Mn, Depianti [14] concluiu

que a valência da cerâmica $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ é próxima de +2, porém apresentando valência mista. Através do deslocamento da borda de absorção foi estimada uma valência de +2,3 para o manganês nesse composto.

Para as medidas realizadas na borda L_3 do Re, Depianti [14] adotou o princípio do primeiro momento (E_m) proposta por Alp *et al.* [54], dado em função da energia (E) e do coeficiente de absorção (μ), como definido pela equação abaixo:

$$E_m = \frac{\int_{E_L}^{E_H} E\mu(E)dE}{\int_{E_L}^{E_H} \mu(E)dE} \quad (4.1)$$

onde E_L é o limite de integração inferior de energia, geralmente adotado como o valor à 100 eV antes da borda de absorção, E_H o limite superior de integração, geralmente adotado quando o coeficiente de absorção cai para 1,4 após a borda de absorção.

As valências apresentadas para o rênio nos compostos $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$, através do princípio do deslocamento químico foram de 5,7 e 5,8 respectivamente [14]. Os espectros de absorção da borda L_3 do Re dos compostos juntamente com os padrões são apresentados na Figura 16.

Os espectros da borda K do manganês adquiridos através linha DXAS foram normalizados utilizando o programa WINXAS [55].

Após a normalização os espectros da borda K do Mn foram analisados visualmente, comparando o espectro dos compostos $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ com os espectros dos padrões Mn^{2+}O , $\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_3$ e Mn^{4+}O_2 como mostrado na Figura 17.

A análise visual, levando em consideração a região próxima ao coeficiente de absorção igual a 1, e as regiões A, B e C, indicou que o espectro das amostras é uma mistura do padrão Mn^{2+}O do padrão $\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_3$. Conclui-se que a valência para o manganês nas amostras é mista, apresentando valores entre +2 e +3.

Assumindo a borda de absorção como o ponto de inflexão mais alto da primeira derivada dos espectros, pode-se inferir a valência através do deslocamento da borda de absorção dos compostos em relação aos padrões. Levando em consideração esse deslocamento foi encontrado uma valência para o manganês de aproximadamente +2,18 e +2,24 para as cerâmicas $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$, respectivamente.

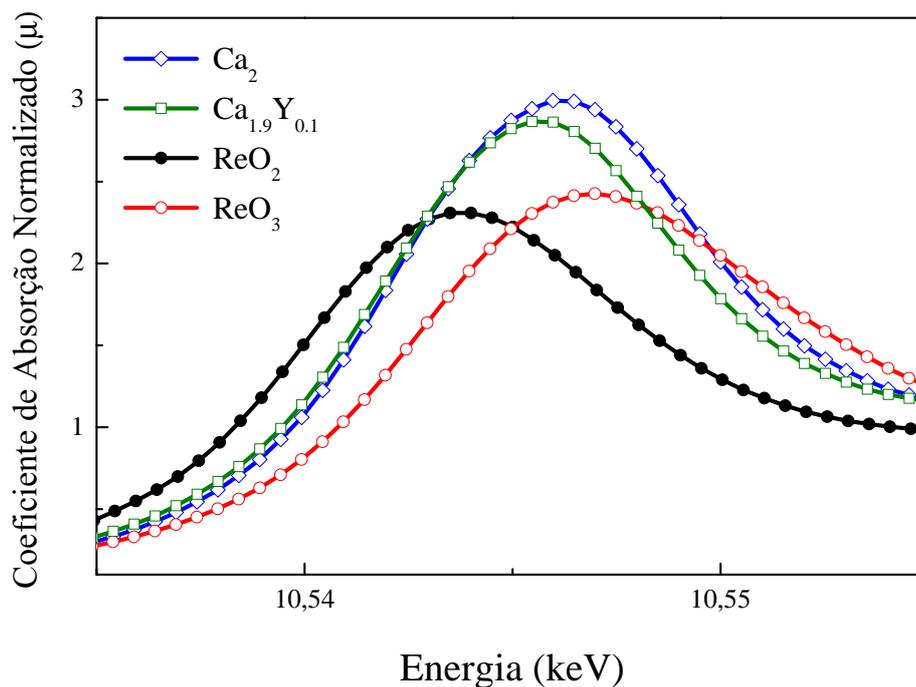


Figura 16 – Espectro de absorção da borda L_3 do Re das amostras $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ na região de XANES plotado junto com os padrões.

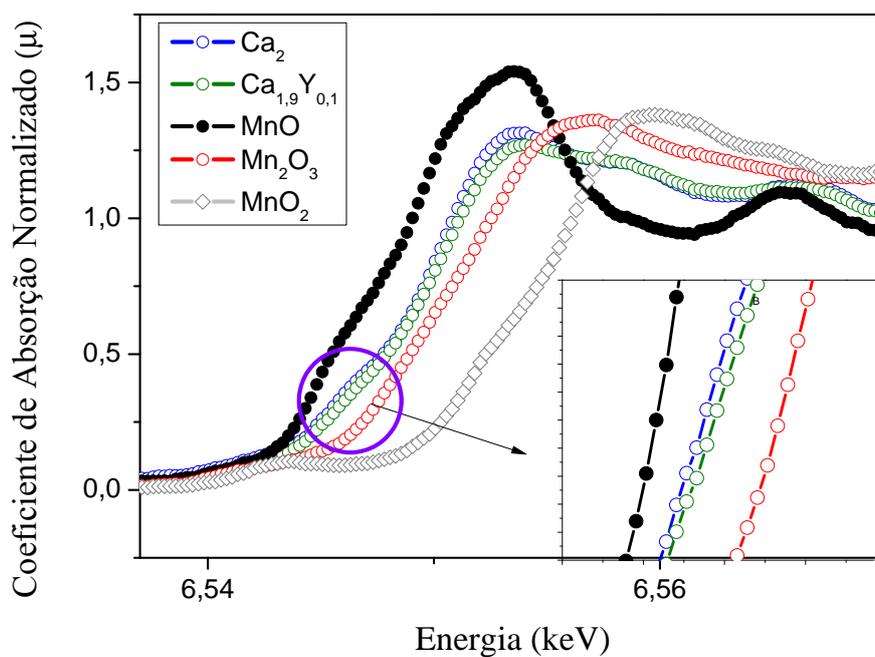


Figura 17 – Espectro de absorção da borda K do Mn das amostras $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ na região de XANES plotado junto com os padrões.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das distâncias de ligações cátion-ânion obtidas através do refinamento de Rietveld apresentadas nas Tabelas 6 e 8, calculou-se a valência de ligação experimental (Equação 2.9) para cada ligação do Mn-O e Re-O e a valência final (V_f) utilizando a regra da soma das valências (Equação 2.11).

Considerando que os valores de valência obtidos por XANES variam entre +5 e +6 para o Re, e entre +2 e +3 para o Mn, foram considerados confiáveis, valores de valência $V_f \geq +5$ no caso do Re e $V_f \geq +2$ para o Mn.

Os cálculos foram realizados admitindo-se três parâmetros R_0 diferentes para o Re, admitindo valência atômica nos compostos de +6. O primeiro parâmetro utilizado foi de $R_0^1 = 1,8735 \text{ \AA}$, obtido através refinamento Rietveld de difração e raios X por pó de alta resolução [56]. Esse valor corresponde à distância de ligação Re–O no composto ReO_3 com simetria cúbica.

O segundo parâmetro $R_0^a = 1,91 \text{ \AA}$ utilizado foi proposto por Kato *et al.* [2]. O terceiro parâmetro foi proposto neste trabalho é nomeado $R_0^b = 1,93 \text{ \AA}$. Os resultados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Valência calculada (V_f) através da regra da soma das valências para o Re, assumindo valência +6, nos compostos $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ para três parâmetros R_0 diferentes. O parâmetro B assumido para todos os cálculos foi de $0,37 \text{ \AA}$.

| Composto | V_f | V_f | V_f |
|---|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| | $(R_0^1 = 1,873 \text{ \AA})$ [56] | $(R_0^a = 1,91 \text{ \AA})$ [2] | $(R_0^b = 1,93 \text{ \AA})$ |
| $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ | $4,9 \pm 0,3$ | $5,4 \pm 0,3$ | $5,7 \pm 0,3$ |
| $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ | $4,6 \pm 0,3$ | $5,1 \pm 0,3$ | $5,4 \pm 0,3$ |

Considerando que a valência do Re é mista nos compostos [14], foi também realizado o cálculo assumindo a valência +5 para o Re. Foi utilizado o parâmetro $R_0^2 = 1,86 \text{ \AA}$ proposto pela literatura [47] e outros dois parâmetros propostos por esse trabalho rotulados como $R_0^a = 1,91 \text{ \AA}$ [2] e $R_0^b = 1,93 \text{ \AA}$. Os resultados são expostos na Tabela 10.

Tabela 10 – Valência calculada (V_f) através da regra da soma das valências para o Re, assumindo valência +5, nos compostos $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ para três parâmetros R_0 diferentes. O parâmetro B assumido para todos os cálculos foi de $0,37 \text{ \AA}$.

| Composto | V_f ($R_0^2 = 1,86 \text{ \AA}$) [47] | V_f ($R_0^c = 1,90 \text{ \AA}$) | V_f ($R_0^d = 1,92 \text{ \AA}$) |
|---|--|---|---|
| $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ | $4,7 \pm 0,3$ | $5,2 \pm 0,3$ | $5,5 \pm 0,3$ |
| $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ | $4,4 \pm 0,3$ | $4,9 \pm 0,3$ | $5,2 \pm 0,3$ |

Comparando as valências encontradas pelo modelo de valência de ligação e XANES, e levando em conta as incertezas, podemos considerar que os parâmetros R_0^a e R_0^b , para Re^{+6} , geram resultados confiáveis. A valência obtida utilizando o parâmetro R_0^1 subestimou a valência do Re nos compostos, isso é de se esperar, pois esta distância é considerada para um octaedro sem distorções em uma estrutura cúbica [56].

Para o Re^{+5} o parâmetro R_0^2 não se mostrou confiável. O R_0^c gerou uma valência confiável para o composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$, mas não para o composto dopado com ítrio. O parâmetro R_0^d foi o que mostrou maior confiabilidade.

Para o cálculo da valência do manganês foram utilizados dois parâmetros $R_0^e = 1,790 \text{ \AA}$ [57] e $R_0^f = 1,765 \text{ \AA}$ [58], ambos encontrados na literatura, admitindo que o composto assume valência +2.

Considerando que o Mn também apresenta valência mista, foi realizado cálculo para V_f assumindo a valência +3 no sítio. Para o cálculo foram utilizados dois parâmetros retirados da literatura, rotulados de $R_0^g = 1,760 \text{ \AA}$ [57] e $R_0^h = 1,732 \text{ \AA}$ [58].

Os resultados de (V_f) para o manganês são mostrados nas Tabela 11 e Tabela 12.

Considerando as incertezas, os parâmetros R_0 para ambas as valências assumidas no sítio do Mn gerou V_f confiáveis.

A partir dos resultados de V_f do Mn e do Re, foram calculados os fatores de ocupação eletrônica (p_1) (equação 2.12) e a valências médias dos sítios ($\langle V^{Re} \rangle$) (equação 2.14), considerando Re^{5+} e Re^{6+} no sítio do rênio, e Mn^{+2} e Mn^{+3} no sítio do manganês.

Tabela 11 – Valência calculada (V_f) através da regra da soma das valências para o Mn, assumindo valência +2, nos compostos $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ para dois parâmetros R_0 diferentes. O parâmetro B assumido para todos os cálculos foi de 0,37 Å.

| Composto | V_f | V_f |
|---|---------------------------|---------------------------|
| | ($R_0^e = 1,790$ Å) [57] | ($R_0^f = 1,765$ Å) [58] |
| $\text{MnReO Ca}_2\text{MnReO}_6$ | $2,5 \pm 0,3$ | $2,4 \pm 0,3$ |
| $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ | $2,4 \pm 0,3$ | $2,2 \pm 0,3$ |

Para o cálculo da ocupação eletrônica no sítio do rênio (p_1^{Re}) foram considerados somente os parâmetros R_0^a e R_0^b para valência +6, e R_0^c e R_0^d para valência +5. Os resultados das configurações são mostrados nas Tabela 13.

Tabela 12 – Valência calculada (V_f) através da regra da soma das valências para o Mn, assumindo valência +3, nos compostos $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ para dois parâmetros R_0 diferentes. O parâmetro B assumido para todos os cálculos foi de 0,37 Å.

| Composto | V_f | V_f |
|---|---------------------------|---------------------------|
| | ($R_0^g = 1,760$ Å) [57] | ($R_0^h = 1,732$ Å) [58] |
| $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ | $2,3 \pm 0,3$ | $2,2 \pm 0,3$ |
| $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ | $2,2 \pm 0,3$ | $2,0 \pm 0,3$ |

Se forem consideradas as incertezas, todas as configurações se aproximam da valência obtida por Depianti [14] de +5,7 para o composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$, com exceção da configuração (R_0^b e R_0^c). Entretanto, como a valência do rênio nesse composto é próxima de +6, no nosso entendimento, é de se esperar uma ocupação maior de Re^{6+} no sítio. Assim concluímos que a melhor configuração eletrônica neste composto é a que utiliza os parâmetros R_0^b e R_0^d .

Tabela 13 – Fator de ocupação eletrônica do sítio (p_1^{Re}) do Re por átomos com valência +6 e a valência média do sítio ($\langle V^{\text{Re}} \rangle$). O cálculo foi realizado utilizando a valência (V_f) obtida pelos parâmetros $R_0^a = 1,91$ Å e $R_0^b = 1,93$ Å para o Re^{6+} e $R_0^c = 1,90$ Å e $R_0^d = 1,92$ Å para o Re^{5+} .

| Composto | $p_1^{\text{Re}}(\text{Re}^{6+})$ | $p_1^{\text{Re}}(\text{Re}^{6+})$ | $p_1^{\text{Re}}(\text{Re}^{6+})$ | $p_1^{\text{Re}}(\text{Re}^{6+})$ |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Re^{6+} | R_0^a | R_0^a | R_0^b | R_0^b |
| Re^{5+} | R_0^c | R_0^d | R_0^c | R_0^d |
| $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ | 26% | 45% | 40% | 61% |
| $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ | – | 19% | – | 25% |
| | $\langle V^{\text{Re}} \rangle$ | $\langle V^{\text{Re}} \rangle$ | $\langle V^{\text{Re}} \rangle$ | $\langle V^{\text{Re}} \rangle$ |
| $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ | $5,4 \pm 0,3$ | $5,3 \pm 0,3$ | $5,4 \pm 0,3$ | $5,6 \pm 0,3$ |
| $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ | – | $5,2 \pm 0,3$ | – | $5,2 \pm 0,3$ |

Para o composto dopado com ítrio, no nosso ponto de vista, nenhuma das configurações se mostrou confiável, pois mostrou uma baixa ocupação do $\text{Re}6+$ e uma valência média muito abaixo de $+5,8$, obtida por Depianti [14].

O fator de ocupação (p_1^{Mn}) e a valência média para o sítio do Mn ($\langle V^{Mn} \rangle$) foram calculados levando em consideração somente os parâmetros $R_0^e = 1,790 \text{ \AA}$, $R_0^f = 1,765 \text{ \AA}$ para o Mn^{2+} e $R_0^g = 1,760 \text{ \AA}$ e $R_0^h = 1,732 \text{ \AA}$ para o Mn^{3+} . Os resultados se encontram na Tabela 14.

Tabela 14 – Ocupância eletrônica do sítio do Mn (p_1^{Mn}) por átomos com valência $+2$ e a valência média do sítio. O cálculo foi realizado utilizando a valência obtida pelos parâmetros $R_0^e = 1,790 \text{ \AA}$ e $R_0^f = 1,765 \text{ \AA}$ para o Mn^{2+} , $R_0^g = 1,760 \text{ \AA}$ e $R_0^h = 1,732 \text{ \AA}$ para o Mn^{3+} .

| Composto | $p_1^{Mn}(\text{Mn}^{2+})$ | $p_1^{Mn}(\text{Mn}^{2+})$ | $p_1^{Mn}(\text{Mn}^{2+})$ | $p_1^{Mn}(\text{Mn}^{2+})$ |
|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Mn^{2+} | R_0^e | R_0^e | R_0^f | R_0^f |
| Mn^{3+} | R_0^g | R_0^h | R_0^g | R_0^h |
| $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ | 55% | 60% | 63% | 68% |
| $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ | 67% | 71% | 77% | 80% |
| | $\langle V^{Mn} \rangle$ | $\langle V^{Mn} \rangle$ | $\langle V^{Mn} \rangle$ | $\langle V^{Mn} \rangle$ |
| $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ | $2,4 \pm 0,3$ | $2,4 \pm 0,3$ | $2,4 \pm 0,3$ | $2,3 \pm 0,3$ |
| $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ | $2,3 \pm 0,3$ | $2,3 \pm 0,3$ | $2,2 \pm 0,3$ | $2,2 \pm 0,3$ |

É possível observar que todas as configurações, em ambos os compostos, geraram resultados considerados confiáveis de $\langle V^{Mn} \rangle$ para Mn, o que está de acordo com os valores de $+2,18$ e $+2,24$ para os compostos $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$, respectivamente. Os resultados para o composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$, também estão de acordo com a valência de $+2,3$ obtida por Depianti [14].

Entretanto, como a valência do Mn nos compostos é mais próxima de $+2$, entendemos que neste caso deve haver uma maior ocupação de Mn^{2+} em relação ao Mn^{3+} . O maior fator de ocupação do Mn^{2+} foi obtido quando se utilizou os parâmetros R_0^f e R_0^h na realização do cálculo, sendo esta configuração a que melhor representa a distribuição eletrônica do manganês em ambas as cerâmicas estudadas.

Capítulo 6

CONCLUSÃO

O modelo de valência de ligação (BVM) se mostra bastante útil para o cálculo da valência de elementos presentes em um composto. Apesar de depender de técnicas como difração de raios X ou EXAFS para se retirar as distâncias de ligação através de refinamentos, o modelo em si poupa tempo por não necessitar de cálculos rebuscados ou teorias complexas.

Esse trabalho teve como principal objetivo o estudo das valências do Mn e Re nos compostos cerâmicos do tipo perovskita dupla $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ a partir do BVM em comparação aos resultados obtidos por XANES.

As valências (V_f) foram obtidas utilizando a regra da soma das valências. Foram também calculados o fator de ocupação eletrônicas (p_1) e valência média dos sítios $\langle V \rangle$ do Re e Mn, utilizando equações propostas pelo mesmo modelo.

Conclui-se que, o parâmetro de valor $R_o^a = 1,93 \text{ \AA}$ proposto por esse trabalho, pode vir a ser um parâmetro de referência no uso do BVM para composto do tipo perovskita dupla com base de rênio, diferentemente do valor proposto por Kato *et al.* [2], de valor $R_o^a = 1,91$. Para isso, deve-se verificar seu grau de confiança em outros compostos deste tipo. Entretanto o uso do parâmetro $R_o^d = 1,92 \text{ \AA}$ para o Re^{5+} deve ser revisto, pois o fator de ocupação calculado através dele não gerou resultados satisfatórios para o composto dopado com ítrio.

Foi também observado, que os parâmetros R_o para o manganês apresentados na literatura, geram resultados confiáveis, mas o uso dos parâmetros $R_o^f = 1,765 \text{ \AA}$ para o Mn^{2+} e $R_o^h = 1,732 \text{ \AA}$ para o Mn^{3+} gerou a melhor concordância com os resultados oriundos de XANES. O seu uso também deve ser expandido para cerâmicas do mesmo tipo, para verificar se produzem resultados aceitáveis.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que o composto cerâmico $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ possui valência mista de $+5,6 \pm 0,3$ no sítio do Re, contendo 61% de íons Re^{6+} e 39% dos íons Re^{5+} , e valência $+2,3 \pm 0,3$ no sítio do Mn, contendo 68% de íons Mn^{2+} e 32% de íons Mn^{3+} .

Para o composto cerâmico $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ foi obtido resultado de valência mista de $5,2 \pm 0,3$ no sítio do Re, contendo 25% de íons Re^{6+} e 75% de íons Re^{5+} , e valência de $2,2 \pm 0,3$ no sítio do Mn, contendo 80% de Mn^{2+} e 20% de Mn^{3+} . Esses resultados conflitantes para a valência do átomo de Re obtida por Depianti [14], levou a rever as análises de XANES na borda L_3 do Re na amostra dopada com ítrio. A presente revisão preliminar levou a um resultado para a valência de $+5,5$. Isso corroborou a análise aqui apresentada.

Como continuidade deste trabalho já se encontram agendadas medidas de difração de nêutrons para avaliar as distâncias de ligação envolvidas entre o Mn–O e Re–O nesses compostos. Há também medidas já realizadas de EXAFS que estão sendo analisadas. Com a análise dos resultados das medidas, acredita-se ser possível determinar, com maior precisão, as distâncias de ligação e as valências do Mn e do Re nas cerâmicas estudadas.

REFERÊNCIAS

- [1] KOBAYASHI, K.-I. et al. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. **Nature**, v. 395, n. 6703, p. 677–680, out. 1998. ISSN 0028-0836. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/27167>>.
- [2] KATO, H. et al. Structural and electronic properties of the ordered double perovskites A_2MReO_6 (A=Sr,Ca; M=Mg,Sc,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Zn). **Physical Review B**, v. 69, n. 18, p. 184412, maio 2004. ISSN 1098-0121. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.184412>>.
- [3] SERRATE, D.; TERESA, J. M. D.; IBARRA, M. R. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, n. 2, p. 023201, jan. 2007. ISSN 0953-8984. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/19/i=2/a=023201?key=crossref.c682812d9d899d156577e366cddf1dbd>>.
- [4] LEKSHMI, P. N. et al. Room temperature relaxor ferroelectricity and spin glass behavior in Sr_2FeTiO_6 double perovskite. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier B.V., v. 522, p. 90–95, maio 2012. ISSN 09258388. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838812001636>>.
- [5] ERTEN, O. et al. Theory of Half-Metallic Ferrimagnetism in Double Perovskites. **Physical Review Letters**, v. 107, n. 25, p. 257201, dez. 2011. ISSN 0031-9007. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.257201>>.
- [6] PHILIPP, J. et al. Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A_2CrWO_6 (A=Sr, Ba, and Ca). **Physical Review B**, v. 68, n. 14, p. 144431, out. 2003. ISSN 0163-1829. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.144431>>.

- [7] TAKAHASHI, R. et al. High-temperature thermoelectric properties of the double-perovskite ruthenium oxide $(\text{Sr}_{(1-x)}\text{La}_x)_2\text{ErRuO}_6$. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 7, p. 073714, 2012. ISSN 00218979.
- [8] SUGAHARA, T. et al. Structure and thermoelectric properties of double-perovskite oxides: $\text{Sr}_{(2-x)}\text{K}_x\text{FeMoO}_6$. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 120, n. 1402, p. 211–216, 2012. ISSN 1882-0743.
- [9] HU, R. et al. Preparation and catalytic activities of the novel double perovskite-type oxide $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ for methane combustion. **Catalysis Communications**, Elsevier B.V., v. 21, p. 38–41, maio 2012. ISSN 15667367. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566736712000209>>.
- [10] WOLF, S. a. et al. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. **Science (New York, N.Y.)**, v. 294, n. 5546, p. 1488–95, nov. 2001. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11711666>>.
- [11] PRINZ, G. A. Magnetoelectronics. **Science**, v. 282, n. 5394, p. 1660–1663, nov. 1998. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/content/282/5394/1660.abstract>>.
- [12] STRATEN, P. van der. Condensed-matter physics: Spintronics, the atomic way. **Nature**, Nature Publishing Group, a division of Macmillan Publishers Limited. All Rights Reserved., v. 498, n. 7453, p. 175–176, jun. 2013. ISSN 0028-0836. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/498175a>>.
- [13] de SOUZA, D. O. **Caracterização Estrutural, Morfológica e Magnética da Dupla Perovskita $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$** . Vitória: Dissertação (Mestrado em Física), 2009. 123 p.
- [14] DEPIANTI, J. B. **Estudo de Propriedades Estruturais e Magnéticas em Compostos de $\text{Ca}_{(2-x)}\text{A}_{(x)}\text{MnReO}_6$ com $\text{A}=\text{Y}, \text{Ce}$** . Vitória: Tese (Doutorado em Física), 2013. 107 p.
- [15] DEPIANTI, J. B. et al. Structural and magnetic investigation of $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ doped with Ce. **Cerâmica**, scielo, v. 59, n. 350, p. 262–268, jun. 2013. ISSN 0366-6913. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132013000200011>>.
- [16] RAVEAU, B. The perovskite history: More than 60 years of research from the discovery of ferroelectricity to colossal magnetoresistance via high TC superconductivity. **Progress in**

- Solid State Chemistry**, v. 35, n. 2-4, p. 171–173, jan. 2007. ISSN 00796786. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079678607000441>>.
- [17] NARAYANAN, N. **Physical properties of double perovskites $\text{La}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{CoIrO}_6$ ($0 < x < 2$)**. Darmstadt: Tese (Doutor em Ciências Naturais), nov. 2010. Disponível em: <<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/2328/>>.
- [18] WOODWARD, P. Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations. **Acta Crystallographica Section B**, International Union of Crystallography, v. 53, n. 1, p. 32–43, fev. 1997. ISSN 0108-7681. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0108768196010713>>.
- [19] GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. **Naturwissenschaften**, Springer-Verlag, v. 14, n. 21, p. 477–485, 1926. ISSN 0028-1042. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF01507527>>.
- [20] GLAZER, A. The classification of tilted octahedra in perovskites. **Acta Crystallographica Section B**, International Union of Crystallography, v. 28, n. 11, p. 3384–3392, nov. 1972. ISSN 0567-7408. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0567740872007976>>.
- [21] ANDERSON, M. T. et al. B-cation arrangements in double perovskites. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 22, n. 3, p. 197–233, 1993. ISSN 0079-6786. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/007967869390004B>>.
- [22] HOWARD, C. J.; KENNEDY, B. J.; WOODWARD, P. M. Ordered double perovskites - a group-theoretical analysis. **Acta Crystallographica Section B**, International Union of Crystallography, v. 59, n. 4, p. 463–471, ago. 2003. ISSN 0108-7681. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0108768103010073>>.
- [23] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Statistical Physics - Course of Theoretical Physics**. 2. ed. [S.l.]: Pergamom, 1980.
- [24] POPOV, G.; GREENBLATT, M.; CROFT, M. Large effects of A-site average cation size on the properties of the double perovskites $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{MnReO}_6$: A d^5 - d^1 system. **Physical Review B**, v. 67, n. 2, p. 024406, jan. 2003. ISSN 0163-1829. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.024406>>.

- [25] SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, set. 1976. ISSN 0567-7394. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0567739476001551>>.
- [26] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. São Paulo: [s.n.], 2002. 623 p.
- [27] LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 544 p.
- [28] PAULING, L. The Principles Determining the Structure of Complex Ionics Crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 51, n. 4, p. 1010–1026, abr. 1929. ISSN 0002-7863. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01379a006>>.
- [29] PAULING, L. Atomic Radii and Interatomic Distances in Metals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 3, p. 542–553, mar. 1947. ISSN 0002-7863. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01195a024>>.
- [30] BYSTRÖM, A.; BYSTRÖM, a. M. The crystal structure of hollandite, the related manganese oxide minerals, and α -MnO₂. **Acta Crystallographica**, v. 3, n. 2, p. 146–154, mar. 1950. ISSN 0365110X. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0365110X5000032X>>.
- [31] ZACHARIASEN, W. H.; PLETTINGER, H. A. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XXV. The crystal structure of sodium uranyl acetate. **Acta Crystallographica**, v. 12, n. 7, p. 526–530, jul. 1959. ISSN 0365110X. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0365110X5900158X>>.
- [32] DONNAY, G.; ALLMANN, R. How to recognise O²⁻, OH⁻ and H₂O in Crystal structures determined by X-rays. **American Mineralogist**, v. 55, p. 1003–1015, 1970.
- [33] PYATENKO, Y. A. Unified approach to analysis of the local balance of valence in inorganic structures. **Soviet Physics Crystallography**, n. 17, p. 677–682, 1973.
- [34] BROWN, I. D.; SHANNON, R. D. Empirical bond-strength–bond-length curves for oxides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 29, n. 3, p. 266–282, maio 1973. ISSN 0567-7394. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0567739473000689>>.

- [35] PREISER, C. et al. Long-range Coulomb forces and localized bonds. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 55, n. 5, p. 698–711, out. 1999. ISSN 0108-7681. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0108768199003961>>.
- [36] BROWN, I. D. Recent developments in the bond valence model of inorganic bonding. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 15, n. 1, p. 30–34, out. 1987. ISSN 0342-1791. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF00307605>>.
- [37] BROWN, I. D. Modelling the structures of La_2NiO_4 . **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 199, n. 3-4, p. 255–272, jan. 1992. ISSN 0044-2968. Disponível em: <<http://www.degruyter.com/doi/10.1524/zkri.1992.199.3-4.255>>.
- [38] BROWN, I. D. **The Chemical Bond in Inorganic Chemistry - The Bond Valence Model**. New York, NY: Oxford University Press, 2002. 289 p. ISBN 9780198508700.
- [39] ALLMANN, R. Beziehungen zwischen Bindungslängen und Bindungsstärken in Oxidstrukturen. **Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly**, Springer-Verlag, v. 106, n. 3, p. 779–793, 1975. ISSN 0026-9247. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF00902183>>.
- [40] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**. 3. ed. Prentice Hall, 2001. 664 p. (Pearson education). ISBN 9780201610918. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=liXwAAAAMAAJ>>.
- [41] YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. Oxford University Press, 1995. (International Union of Crystallography monographs on crystallography). ISBN 9780198559122. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?id=z_53QIzn69wC>.
- [42] FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, n. 6, p. 892–900, dez. 1994. ISSN 00218898. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889894004218>>.
- [43] TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, n. 01, p. 67–70, mar. 2012. ISSN 0885-7156. Disponível em: <http://journals.cambridge.org/abstract_S0885715600003250>.

- [44] MCCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 1, p. 36–50, fev. 1999. ISSN 0021-8898. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889898009856>>.
- [45] BROWN, A. Van Gogh's darkening legacy. **Science in School**, v. 19, p. 19–25, 2011.
- [46] MONTES, P. J. R. **Produção e Caracterização de Nanopós Fosforescentes Dopados com Íons Terras Raras**. São Cristovão: Tese (Doutorado em Física), 2009.
- [47] BROWN, I. D. **International Union of Crystallography**. Disponível em: <http://www.iucr.org/_data/assets/file/0006/81087/bvparm2013.cif>.
- [48] CORRÊA, H. P. S. et al. Synthesis and structural characterization of the $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ double perovskite. **Cerâmica**, v. 56, n. 338, p. 193–200, jun. 2010. ISSN 0366-6913. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132010000200015>>.
- [49] LARSON, A. C.; Von Dreele, R. B. General Structure Analysis System (GSAS). **Report LAUR**, p. 86–748, 1994.
- [50] TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210–213, abr. 2001. ISSN 0021-8898. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889801002242>>.
- [51] NIST. **Certificate of Analysis, Standard Reference Material 676, Alumina Internal Standard**. Gaithersburg, Maryland: [s.n.], 2005.
- [52] TOLENTINO, H. C. N. et al. A 2.3 to 25 keV XAS beamline at LNLS. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 8, n. 3, p. 1040–1046, maio 2001. ISSN 0909-0495. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0909049501005143>>.
- [53] CEZAR, J. C. et al. Energy-dispersive X-ray absorption spectroscopy at LNLS: investigation on strongly correlated metal oxides. **Journal of synchrotron radiation**, v. 17, n. 1, p. 93–102, jan. 2010. ISSN 1600-5775. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20029117>>.
- [54] ALP, E. E. et al. A new approach to determining the charge distribution in copper compounds. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 1, n. 36, p.

- 6463–6468, set. 1989. ISSN 0953-8984. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/1/i=36/a=014?key=crossref.74c54b5c9cd358e82cafc8d16f75ab09>>.
- [55] RESSLER, T. WinXAS: a program for X-ray absorption spectroscopy data analysis under MS-Windows. **Journal of synchrotron radiation**, v. 5, n. Pt 2, p. 118–22, mar. 1998. ISSN 0909-0495. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16687813>>.
- [56] CORRÊA, H. P. S. **Estudo da Estrutura Cristalina do ReO_3 Cúbico e do ReO_2 Monoclínico por método de Difração de Raios X de Pó**. Vitória: Tese (Doutorado em Física), 2001. 129 p.
- [57] BROWN, I. D.; ALTERMATT, D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 41, n. 4, p. 244–247, ago. 1985. ISSN 0108-7681. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0108768185002063>>.
- [58] LIU, W.; THORP, H. H. Bond valence sum analysis of metal-ligand bond lengths in metalloenzymes and model complexes. 2. Refined distances and other enzymes. **Inorganic Chemistry**, v. 32, n. 19, p. 4102–4105, set. 1993. ISSN 0020-1669. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic00071a023>>.