

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

**ERIKA LAURINA OLIVEIRA RODRIGUES**

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS COMPOSTOS**  
 **$\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  E  $\text{Ca}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnReO}_6$  ATRAVÉS DA TÉCNICA DE**  
**ABORÇÃO DE RAIO X**

VITÓRIA

2014

ERIKA LAURINA OLIVEIRA RODRIGUES

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS COMPOSTOS  
 $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  E  $\text{Ca}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnReO}_6$  ATRAVÉS DA TÉCNICA DE  
ABSORÇÃO DE RAIO X**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Ciências Físicas.

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

VITÓRIA

2014

*À Deus, a meus pais,  
Izabel e Valmir, a minha irmã,  
Ellen, e ao meu marido, Valdi.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meu orientador, Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando, pela orientação e pelo exemplo de ética e profissionalismo.

Aos companheiros de laboratório: Janaína Bastos Depianti, Arthur Sant'Ana Cavichini, Jefferson Rodrigues Rocha e Valdi Antonio Rodrigues Junior pelo apoio e paciência.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFES.

A CAPES pelo apoio financeiro.

*“Mude seus pensamentos e  
estará mudando seu mundo.”  
Norman Vicent Paele*

## RESUMO

Neste trabalho apresentamos a descrição dos métodos de síntese através de reação de estado sólido utilizando a técnica do tubo de quartzo encapsulado, além da descrição das características estruturais e morfológicas dos compostos  $Ca_2MnReO_6$  e  $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$ . Análise do padrão de raio X através do método Rietveld mostrou que a amostra dopada com 5% de cério é monofásica e também foi possível notar uma expansão da cela unitária sem alteração na simetria da amostra dopada. As imagens de microscopia eletrônica mostraram uma homogeneidade de tamanho e forma das partículas na amostra. Medidas de absorção de raio X por luz síncrotron nas bordas  $K$  do  $Mn$  e  $L_3$  do  $Re$  mostram que ambos tem valência mista nas amostras com e sem dopagem, assumindo para o  $Mn$  os valores +2.3 na amostra não dopada e +2.2 na amostra dopada e para o  $Re$ , +5,7 na amostra não dopada e + 5.8 na amostra dopada.

Palavras-Chave: perovskitas duplas, XANES, EXAFS, difração de raio X, microscopia de varredura eletrônica, dopagem com cério

## ABSTRACT

In this work will be presented a description about the synthesis methods using solid state reaction using the encapsulated quartz tube technique and a description about the morphological and structural characteristics of the compounds  $Ca_2MnReO_6$  and  $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$ . The analysis of the diffraction pattern using Rietveld show us that the doped sample doped with 5% cerium is monophasic to and it was also possible to note an expansion of the unit cell without changing the symmetry of the doped sample. The electron microscopy images showed a homogeneous size and shape of the particles in the sample. The measurements of X-ray absorption by synchrotron radiation at the edge K of *Mn* and the edge  $L_3$  of *Re* show that both elements have mixed valence in samples with and without doping , assuming a value for *Re* +7 in the doped , while the change was not observed value the valence of *Mn* .

Key words : double perovskitas , XANES , EXAFS , X-ray diffraction , scanning electron microscopy , cerium doping.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Simetria da perovskita ideal; (a) mostrando o arranjo $\text{BO}_6$ ; (b) representada pelo titanato de estrôncio.....	15
Figura 2.2 - Projeção de duas células unitárias ao longo do eixo c representando os sistemas de rotação a - b + a - e a 0 a 0 c +.....	17
Figura 2.3 do tipo perovskita dupla com os possíveis arranjos dos sítios B e B'.....	18
Figura 2.4 Classificação dos 12 grupos espaciais possíveis para as perovskitas duplas derivados a partir da inclinação dos octaedros. As linhas tracejadas representam transições de fase de segunda ordem [19].....	19
Figura 2.5 Projeção espacial dos orbitais do subnível d. Modificada de: <a href="http://zeus.qui.ufmg.br">http://zeus.qui.ufmg.br</a> . Acesso em 11/01/2013. ....	21
Figura 2.6 Distribuição espacial dos orbitais d de um metal com coordenação octaédrica. Fonte: MIT OpenCourseWare. Disponível em: <a href="http://ocw.mit.edu">http://ocw.mit.edu</a> acesso em 11/01/2013. ....	23
Figura 2.7 Ação do campo cristalino de 6 ligantes sobre os orbitais d do metal em um complexo octaédrico [27]. ....	24
Figura 2.8 Configuração eletrônica para um sistema $d^4$ . (a) Configuração de spin baixo. (b) configuração de spin alto. ....	25
Figura 2.9 Configuração do spin em sistemas $d^n$ .....	26
Figura 2.10 Estados fundamentais $d^n$ degenerados e não degenerados.....	27
Figura 2.11 Distorção tetragonal - Efeito Jahn Teller [27]. ....	28
Figura 3.1 Interferência em nível planar.....	30
Figura 3.2 Interação do feixe de elétrons incidente com a amostra. ....	33
Figura 3.3 Espectro de absorção de raios X. (a) Coeficiente de absorção em função da energia. (b) Região de XANES e EXAFS [58]. ....	36
Figura 3.4 Esquema da medida de absorção de raios X. Nas medidas sob pressão a amostra é colocada dentro da célula de pressão e alinhada na posição da amostra na figura. <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
Figura 4.1 Padrão de difração de raios X para a amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ feito para reconhecimento de fase durante o processo de síntese.....	41
Figura 4.2 Padrão de difração de raios X para a amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ feito para reconhecimento de fase durante o processo de síntese.....	42
Figura 4.3 Padrão de difração de raios X para a amostra $\text{Ca}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnReO}_6$ feito para reconhecimento de fase durante o processo de síntese. ....	43
Figura 4.4 Padrão de difração de raios X para a amostra $\text{Ca}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnReO}_6$ feito para reconhecimento de fase durante o processo de síntese .....	44
Figura 5.1 Micrografia de elétrons secundários da amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ .....	46
Figura 5.2 Micrografia de elétrons secundários da amostra $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$ .....	46
Figura 5.3 Análise de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ .....	48
Figura 5.4 Estrutura da amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . (a) Vista do plano ab. (b) Vista ao longo do eixo cristalográfico c. ....	50
Figura 5.5 Análise de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra $\text{Ca}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnReO}_6$ . ....	51
Figura 5.6 Estrutura da amostra $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$ . (a) Vista do plano ab. (b) Vista ao longo do eixo cristalográfico c. ....	53



Figura 5.7 Espectro de absorção das amostras $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$ na região de XANES plotado junto com os padrões.....	54
Figura 5.8 Espectro de absorção das amostras $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ , $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnReO}_6$ e dos padrões $\text{ReO}_2$ e $\text{ReO}_3$ na borda L3 do rênio. ....	55

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Correlação entre o fator de tolerância e a estrutura cristalina para perovskitas duplas [22]. .....	20
Tabela 2.2.2 - Fator de tolerância f .....	20
Tabela 2.3 Configurações eletrônicas que seguem ou não a primeira regra de Hund. ....	25
Tabela 5.1 Fator de tolerância calculado com o programa SPUDS .....	45
Tabela 5.2 Dados estruturais da amostra Ca <sub>2</sub> MnReO <sub>6</sub> . ....	48
Tabela 5.3 Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico. ....	48
Tabela 5.4 Comprimentos de ligação nos octaedros BO <sub>6</sub> e B'O <sub>6</sub> e ângulos de ligação Mn-O-Re.....	49
Tabela 5.5 Dados estruturais da amostra Ca <sub>1,921</sub> Ce <sub>0,079</sub> MnReO <sub>6</sub> . ....	51
Tabela 5.6 Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico da amostra Ca <sub>1,921</sub> Ce <sub>0,079</sub> MnReO <sub>6</sub> . ....	52
Tabela 5.7 Comprimentos de ligação nos octaedros BO <sub>6</sub> e B'O <sub>6</sub> e ângulos de ligação Mn-O-Re na amostra Ca <sub>1,921</sub> Ce <sub>0,079</sub> MnReO <sub>6</sub> . ....	52

## Produção Científica

- Trabalho publicado em periódicos nacionais:
  1. Structural and magnetic investigation of  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  doped with Ce. **Cerâmica**, v.59, p. 262-268, 2013
  
- Trabalhos apresentados em congressos:
  1. Analysis of the valences of Mn and Re in ceramics compounds  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  and  $\text{Ca}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{MnReO}_6$ . **V Encontro Científico de Física Aplicada**, 2014, Vitória.
  2. Structural and Magnetic Properties in  $\text{Ca}_{2-x}\text{A}_x\text{MnO}_6$  compounds with A = Y, Ce. **IV Encontro de Física Aplicada**, Domingos Martins, 2013.
  3. Influence of grain boundaries on thermal diffusivity of double perovskites doped with cerium. **IV Encontro de Física Aplicada**, Domingos Martins, 2013.
  4. Effect of Ce doping on the structural and magnetic properties of  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  polycrystals. **III Encontro de Física Aplicada**, Domingos Martins, 2012.
  5. Effect of Ce doping on the structural and magnetic properties of  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  polycrystals. **20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**, 2012, Joinville, 2012.
  6. EXAFS and XANES of  $\text{Ca}_{2-x}\text{Ce}_x\text{MnReO}_6$  under pressure up to 1.2 GPa. **Reunião Anual de Usuários do LNLS**, 2011, Campinas.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>15</b>
2.1	ESTRUTURA DA DUPLA PEROVSKITA .....	15
2.2	TEORIA DO CAMPO CRISTALINO E DO ORBITAL MOLECULAR .....	21
2.2.1	<b>Teoria do Campo Cristalino</b> .....	<b>21</b>
2.2.2	<b>O campo cristalino em compostos octaédrico</b> .....	<b>23</b>
2.2.3	<b>Teoria do orbital molecular</b> .....	<b>28</b>
<b>3</b>	<b>TECNICAS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>30</b>
3.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	30
3.1.1	<b>Difração de raio X por pó</b> .....	<b>31</b>
3.2	MÉTODO DE RIETVELD.....	32
3.3	MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV).....	32
3.4	XAS- XANES E EXAFS .....	35
3.4.1	<b>Região XANES:</b> .....	<b>37</b>
3.4.2	<b>Região EXAFS:</b> .....	<b>38</b>
<b>4</b>	<b>SÍNTESE DE AMOSTRAS</b> .....	<b>40</b>
4.1	AMOSTRA SEM DOPAGEM ( $Ca_2MnReO_6$ ).....	41
4.2	AMOSTRA DOPADA ( $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$ ) .....	42
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>45</b>
5.1	PREVISÃO DA ESTRUTURURA.....	45
5.2	MEDIDAS DE MEV .....	45
5.3	MEDIDAS DE DIFRAÇÃO .....	47
5.3.1	<b><math>Ca_2MnReO_6</math></b> .....	<b>47</b>
5.3.2	<b><math>Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6</math></b> .....	<b>50</b>
5.4	MEDIDAS DE ABSORÇÃO DE RAIOS X.....	53
<b>6</b>	<b>EFEITO DA PRESSÃO EM SUPERCONDUTORES HG-12(N-1)N E EFEITO CASIMIR EM ESCALA NANOMÉTRICA</b> .....	<b>57</b>
6.1	CENÁRIO PARA A APLICAÇÃO DO EFEITO DE CASIMIR NOS SUPERCONDUTORES DE ALTA $T_C$ .....	<b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>
6.2	EFEITO DA PRESSÃO NOS SUPERCONDUTORES HG-12(N-1)N .....	<b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>

6.3	DISCUSSÃO.....	<b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>
7	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>

# 1 INTRODUÇÃO

As perovskitas são óxidos de metais de transição, de fórmula química  $ABX_3$ , com estrutura similar ao Titanato de Cálcio  $CaTiO_3$ . Em geral, são matérias cerâmicas que combinam elementos metálicos e não-metálicos, na maioria das vezes o oxigênio, e têm um arranjo atômico específico. Em particular, podemos citar o trabalho de Imada *et al.* [1], que apresenta uma completa revisão das características intrínsecas de uma grande variedade de óxidos com valência mista no metal de transição.

Os óxidos de valência mista como as manganitas (óxidos de manganês), cuja fórmula química é dada por  $R_{1-x}A_xMnO_{3+d}$ , sendo  $R$  um elemento do grupo das terras raras e  $A$  um metal bivalente, apresentam propriedades singulares e importantes. O estudo dessas propriedades levou dois cientistas (Albert Fert e Peter Grunberg) a receberem o prêmio Nobel, em 2007, pela descoberta da magnetoresistência colossal [2] fato que aumentou o interesse da comunidade científica a respeito dessas matérias. Outro composto de grande importância é  $Sr_2FeMoO_6$  [3] devido à descoberta da magnetoresistência à temperatura ambiente para esse composto. Por essa e outras propriedades, a aplicação desses materiais é bastante promissora no campo da eletrônica de spin [3] e [4] na construção de dispositivos como junções com tunelamento magnético, sensores magnetoresistivos em campos baixos e dispositivos de injeção de spin [5].

As manganitas têm seus estudos primordiais na década de 1950, quando buscava-se desenvolver novos materiais magnéticos para aplicações em temperaturas próximas à temperatura ambiente. O estudo pioneiro desses ferromagnetos com valência mista do manganês é devido à Jonker e Van Santen [6].

A partir daí, outros estudos foram feitos e constatou-se que as propriedades desses

materiais (características de metal ou isolante, cristais iônicos ou covalentes, ordem magnética, transição de fase induzida por pressão, entre outras) são ligadas, principalmente, por aqueles parâmetros que caracterizam o composto, tais como, a estrutura cristalina e a sua composição. Fatores externos como campo magnético e temperatura também influenciam em suas propriedades. Ao tentar entender as correlações entre essas propriedades, alguns conceitos físicos importantes foram elaborados, como a interação de dupla troca proposta por Zener [7] e o efeito Jahn-Teller [8]. A configuração estrutural desses compostos causa interferência entre os orbitais atômicos, formando orbitais moleculares susceptíveis a modificações do campo cristalino.

A estabilidade das estruturas tipo perovskita  $ABX_3$  é primeiramente derivada da energia eletrostática (energia de Madelung) atingida se os cátions ocupam as posições de octaedros unidos pelos vértices; assim o primeiro pré-requisito para uma perovskita  $ABX_3$  estável é a existência de blocos estruturais estáveis em sítios octaedrais [9]. Isso, por sua vez, requer que o cátion  $B$  tenha uma preferência pela coordenação octaédrica e que se tenha uma carga efetiva sobre este cátion. Um segundo pré-requisito é que o cátion  $A$  tenha o tamanho adequado para que o mesmo ocupe o relativamente grande interstício aniônico criado pelos octaedros de vértices compartilhados. Quando este é grande demais, o comprimento da ligação  $B-X$  não pode ser otimizado e um empilhamento hexagonal com octaedros de faces compartilhadas aparece como arranjo competitivo. Quando o cátion  $A$  é muito pequeno, as ligações  $A-X$  estabilizam em estruturas com coordenação aniônica menor ao redor do cátion  $A$ . Ainda é possível que um ou mais dos íons originais sejam substituídos por outros íons. Na maioria dos casos esta substituição acontece nos sítios dos cátions e gera um grupo numeroso de compostos conhecidos como

perovskitas duplas ordenadas,  $A_2BB'X_6$ ; onde  $A$  é ocupado por um íon alcalino-terroso ou terra-rara e os sítios  $B$  são ocupados alternadamente por íons de algum metal de transição.

Uma classe de perovskita dupla bastante estudada é a que possui como base o átomo de rênio. Essas perovskitas exibem uma variedade de propriedades magnéticas dependendo dos cátions  $A$  e  $B$ . Por exemplo: o composto  $Sr_2MnReO_6$  [10] é um isolante, enquanto que o composto  $Sr_2CrReO_6$  tem caráter metálico [11] mudando apenas o cátion  $B$ . Entretanto não existem muitas pesquisas sobre as perovskitas dupla com composição  $A_2MnReO_6$  ( $A = Ba, Sr$  e  $Ca$ ). O composto com  $Ba$  foi sintetizado por Sleight *et al* [12]. São menores ainda os dados referentes a essa composição quando o átomo  $A$  é o  $Ca$ . Kato *et AL* [11] encontrou que o  $Ca_2MnReO_6$ , possui características de um isolante ferromagnético .

A proposta dessa dissertação foi analisar caracterizar a perovskita dupla  $Ca_2MnReO_6$  e a peroviskita dopada com cério  $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$ .

A caracterização dos compostos obtidos foi feita com base em medidas de difração e absorção de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva.

Os capítulos estão organizados da forma como apresentada a seguir.

No segundo capítulo temos os conceitos teóricos que são necessários para a compreensão das características das duplas peroviskitas.

No terceiro capítulo apresentadas as técnicas experimentais que foram usadas para a caracterização das amostras.

No quarto capítulo estão as técnicas e procedimentos de síntese das amostras com e sem dopagem de cério.

O quinto capítulo se dedica a apresentação dos resultados obtidos.

E finalmente, o sexto capítulo vem com as conclusões desse trabalho.



## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. ESTRUTURA DA DUPLA PEROVISKITA

O mineral perovskita foi descrito pela primeira vez por G. Rose, em 1839 e recebeu este nome em homenagem ao mineralogista russo mineralogista russo A. von Perovskij [13]. A estrutura da perovskita possui estequiometria  $ABX_3$ , tais que  $A$  é o cátion maior, em geral, e  $B$  é o cátion menor. Na maioria dos casos o anião  $X$  é o oxigênio, desta forma a estrutura da perovskita é representada como um óxido de estequiometria  $ABO_3$ .

A estrutura da perovskita é um cubo onde nos vértices encontram-se os cátions  $A$  e ao centro do cubo o cátion  $B$ , no centro de cada face encontra-se um oxigênio, formando um arranjo  $BO_6$ , conforme mostrado na figura 2.1.a. O cátion  $A$  está cercado por 12 oxigênios formando uma estrutura cuboctraédrica [14]. A simetria da perovskita ideal é representada pela estrutura do  $SrTiO_3$  (titanato de estrôncio) Figura 2.1.b, que pertence ao grupo espacial  $Pm\bar{3}m$

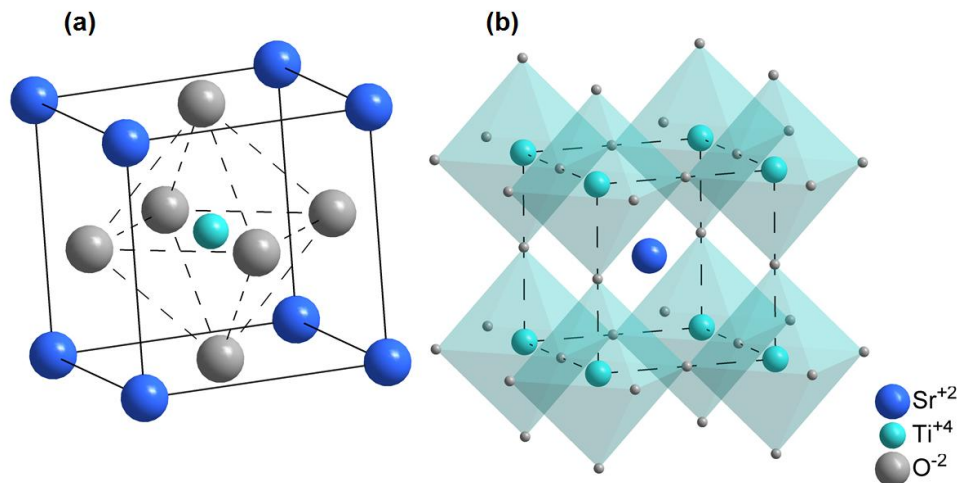


Figura 2.1 Simetria da perovskita ideal; (a) mostrando o arranjo  $BO_6$ ; (b) representada pelo titanato de estrôncio

A maior parte das perovskita se cristaliza em estrutura de baixa simetria, causando uma distorção da estrutura ideal. Existem três fatores que podem ser atribuídos a esta distorção: Distorção dos comprimentos de ligação do octaedro  $BO_6$  e Substituições no cátion do sítio  $B$ , devidos a instabilidade eletrônica do íon octaédrico, como exemplo de instabilidade eletrônica podemos citar o efeito Jahn-Teller e inclinação do octaedro  $BO_6$ , esse tipo de distorção ocorre quando o cátion  $A$

é pequeno e com isso há um encurtamento da distância de A-O, sem causar qualquer modificação na primeira esfera de coordenação de B.

Essas mudanças ocorrem porque as ligações dos cátions A e B devem minimizar a energia da estrutura. Tendo como base as características dos cátions A e B é possível prever algumas dessas alterações. 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  $\alpha$ ) levando em consideração um empacotamento fechado de esferas rígidas [15]. O fator de tolerância pode ser calculado de acordo com a

Equação 2.1.

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

onde:

$r_A$  é o raio do cátion A

$r_B$  é o raio do cátion B

$r_O$  é o raio do oxigênio

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

Com a distorção da estrutura o octaedro sofre uma inclinação rígida, isso quer dizer que a distância entre o cátion B e os 6 oxigênios não se alteram, mesmo que haja um encurtamento da distância entre o cátion A e os 12 oxigênios que o cercam.

A inclinação dos octaedros é descrita pela notação de Glazer [16] 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 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

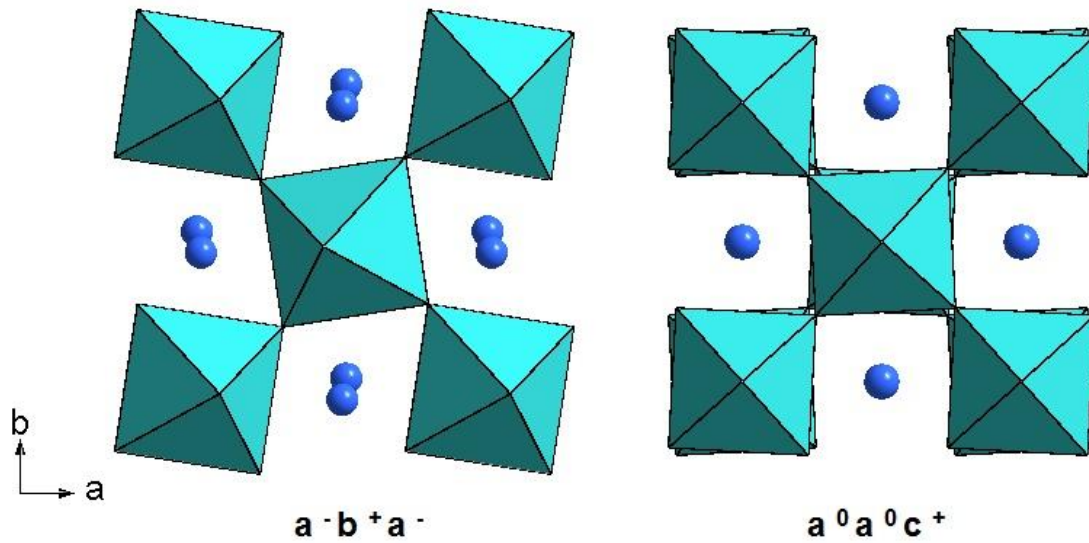
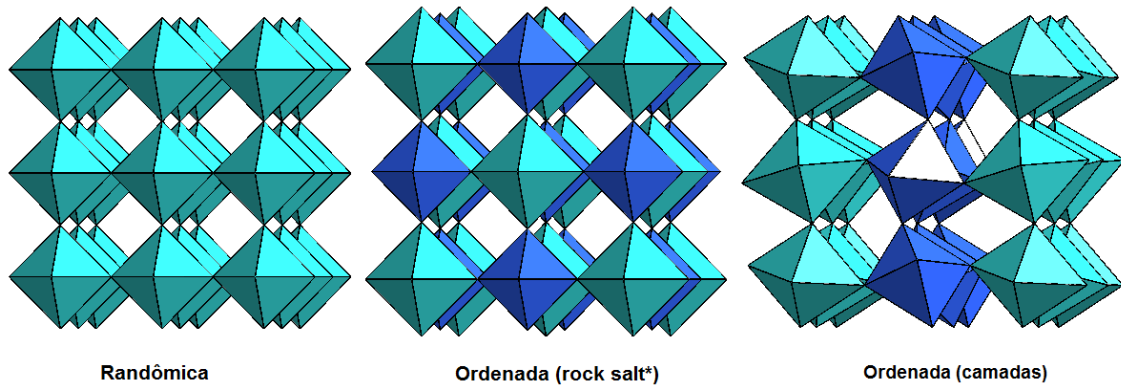


Figura 2.2 - Projeção de duas células unitárias ao longo do eixo  $c$  representando os sistemas de rotação  $a^- b^+ a^-$  e  $a^0 a^0 c^+$ .

Se os sítios de  $A$  e  $B$  forem ocupados por dois dos mais cátions, outras estruturas são formadas. A ocupação pode ser de forma ordenada (parcialmente ordenada) ou randômica.

A estrutura da dupla perovskita (DP) é uma superestrutura ordenada variante da estrutura da perovskita, por isso é importante entender a estrutura da perovskita simples. Quando sítio  $B$  é ocupado de forma ordenada (parcialmente ordenada) por dois cátions ( $B$  e  $B'$ ) temos aí a estrutura de uma dupla perovskita, cuja estequiometria é  $A_2BB'O_6$ . O sítio  $A$  é ocupado por um cátion bi ou trivalente, e o sítio  $B(B')$  por metal 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, como pode ser visto na Figura 2.3 do qual são conhecidos poucos exemplos [17].



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

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

O ordenamento pode ser medido de forma empírica. 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  $\geq 2$  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.

Na realidade as duplas perovskita ordenadas são, de fato, parcialmente ordenadas. Cátions de  $B$  e  $B'$  estão misturados, ou, seja alguns cátions  $B$  podem ocupar os sítios de  $B'$  e vice-versa.

Para determinar o desvio da perovskita dupla em relação a simetria ideal é necessário introduzir um parâmetro que descreve o grau de desordem dos sítios B e B', esse fator é conhecido como  $\alpha$  desordem local e é dado por:

$$\alpha = \frac{R}{F}$$

Onde R é a ocupância mista refinada e F é a ocupância total

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

O valor de R pode ser obtido através de refinamento Rietveld. Para uma perovskita totalmente ordenada  $\alpha=0$ , já para uma perovskita desordenada  $\alpha=0,5$ .

Como não existem sítios  $B$  distintos, o ordenamento de  $B$  e  $B'$  implicará numa mudança de simetria e a estrutura cúbica ideal será descrita pelo grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , com os parâmetros de rede duplicados. Tanto para duplas perovskita

quanto para as simples, as distorções que levam a uma estrutura de mais baixa simetria têm os mesmo motivos.

Pode-se submeter duplas perovskita de baixa simetria estrutural a diversas transições de fase com o objetivo de aumentar a simetria das mesmas. Essas transições são feitas aumentando a temperatura ou fazendo a substituição do cátion do sítio *A* por um cátion de raio atômico maior. A substituição do sítio *A* por outro cátion, em geral, leva a outras alteração além da inclinação do octaedro.

A partir de análises teóricas Howard *et al.*[18] relataram 12 grupos espaciais possíveis para perovskitas duplas, considerando apenas a inclinação dos octaedros para determinar o desvio da estrutura cúbica. Os grupos e subgrupos dispostos na Figura 2.4 estão relacionados mediante transições de fase de primeira e segunda ordem segundo os critérios da teoria de Landau.

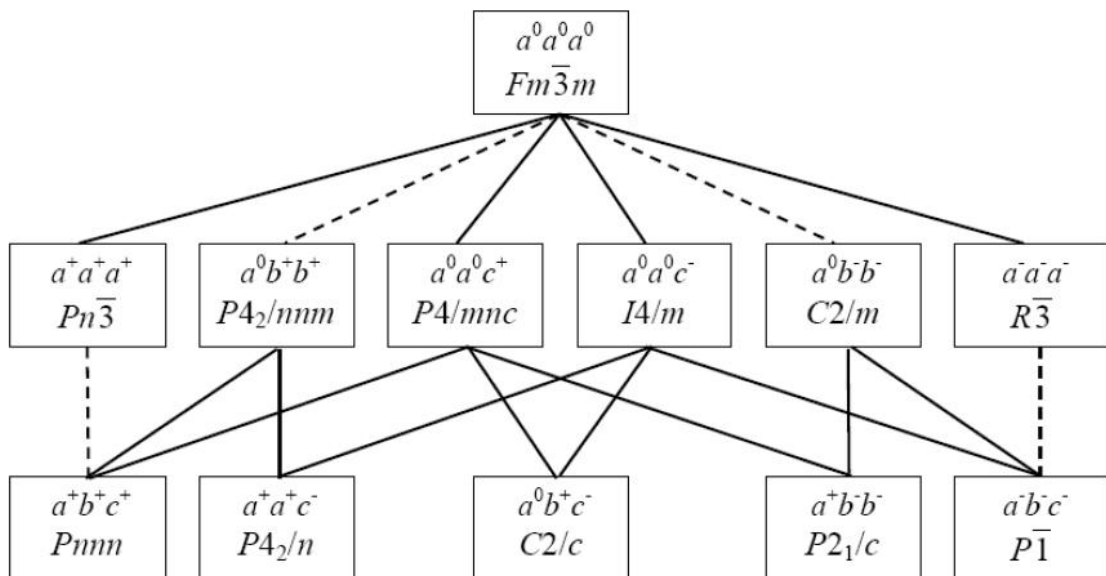


Figura 2.4 Classificação dos 12 grupos espaciais possíveis para as perovskitas duplas derivados a partir da inclinação dos octaedros. As linhas tracejadas representam transições de fase de segunda ordem [19].

A transição de fase entre diferentes simetrias se dá, em geral, por saltos e causa uma súbita reestruturação da rede cristalina, esse tipo de transição de fase é conhecida como transição de primeira ordem. Transições de segunda ordem, nas quais as propriedades do corpo variam de maneira contínua, podem ocorrer também, entretanto é necessário que uma das fases possua uma simetria mais

elevada que a outra. Dessa maneira se faz impossível uma transição de segunda ordem entre um sistema hexagonal e um cúbico [19].

O fator de tolerância pode ser adaptado para uma dupla perovskita. Para uma dupla perovskita com sítio A misto  $A_{2-x}A'_xBB'O_6$  o fator de tolerância pode ser calculado pela

Equação 2.2 [10]

$$f = \frac{(1 - x/2)r_A + x/2r_{A'} + r_0}{\sqrt{2}(r_B/2 + r_{B'}/2 + r_0)} \quad \text{Equação 2.2}$$

Onde  $r_A$ ,  $r_{A'}$ ,  $r_B$  e  $r_{B'}$  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 [20] e a partir do seu valor pode-se prever o tipo de estrutura cristalina de acordo com os valores da Tabela 2.1.

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

<b>Tabela 2.2.2 - Fator de tolerância f Estrutura cristalina</b>	
<b>&gt; 1,05</b>	hexagonal
<b>1,05 – 1,00</b>	cúbica
<b>1,00 – 0,97</b>	tetragonal
<b>&lt; 0,97</b>	monoclínica ou ortorrômbica

Existem programas que preveem a ordem e desordem na estrutura perovskita dupla. Um software bastante utilizado para fazer previsões dessa estrutura é o SPuDS [21]. Esse software fornece informações a respeito do sistema cristalino, que é previsto pelo fator de tolerância, distorções na inclinação dos octaedros, grupo espacial, possíveis posições dos sítios atômicos, distorção Jahn-Teller, etc. Esse programa é bastante utilizado em cristalografia, pois fornece parâmetros iniciais da estrutura que podem ser tomados como ponto de partida em refinamentos através do método de Rietveld, quando a estrutura for desconhecida.

## 2.2. TEORIA DO CAMPO CRISTALINO E DO ORBITAL MOLECULAR

Metais de transição são caracterizados por terem o orbital do subnível  $d$  incompletos e estão orientados espacialmente de acordo com a Figura 2.6

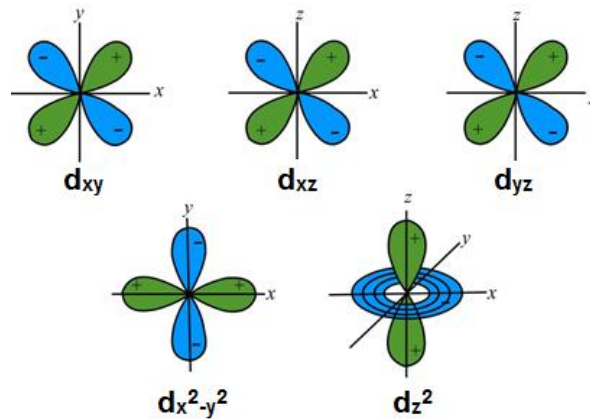


Figura 2.5 Projeção espacial dos orbitais do subnível  $d$ . Modificada de: <http://zeus.qui.ufmg.br>. Acesso em 11/01/2013.

A interação dos metais de transição com qualquer outro íon se dá através dos elétrons do orbital incompleto mais externo, que neste caso é o orbital  $d$ .

### 2.2.1. Teoria do Campo Cristalino

O campo cristalino é um campo eletrostático criado pela rede sobre os íons. Os íons quando estão separados uns dos outros, se comportam como íons livres. Quando se encontram em um sólido, além dos efeitos que ocorrem para um átomo livre, tem-se um desdobramento do campo cristalino e, no caso de íons de metais de transição, um “quenching” do momento angular orbital.

A teoria do campo cristalino é baseada em um sólido iônico onde cada átomo doa ou recebe elétrons de maneira a atingir uma configuração mais estável. O íon central (M) é rodeado por íons de cargas opostas, chamados de ligantes (L). Que por sua vez, produzem uma energia eletrostática  $eV(r_i, \theta_i, \phi_i)$  sobre o íon central. Incluindo essa energia na Hamiltoniana do íon central tem-se [22]:

$$H = \sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{p_i^2}{2m} \right) - \frac{e^2 Z}{r_i} \right] + \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \sum_{i=1}^n eV(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad \text{Equação 2.3}$$

que pode ser escrita da seguinte forma:

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

onde

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

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

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

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

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

Campo cristalino forte – separa o acoplamento  $L$ - $S$  dos elétrons atômicos. O momento angular orbital é bloqueado pela força do campo cristalino. Ocorre principalmente em metais de transição cujas camadas  $3d$  são incompletas.

Campo cristalino médio – o campo cristalino possui magnitude comparável à interação spin-órbita, bloqueando parcialmente o momento angular orbital. Um bom exemplo desse caso são os metais  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ .

Campo cristalino fraco – quando o campo cristalino é pequeno se comparado à interação spin-órbita. É comum nos íons terras raras, pois a camada  $4f$  interage diretamente com os elétrons dos íons a sua volta.

O potencial cristalino pode ser encontrado somando-se o potencial de cargas pontuais dos primeiros vizinhos, segundo vizinhos, etc. Dessa forma, o potencial cristalino não exhibe simetria esférica e sim, a simetria da rede cristalina [23]:



### 2.2.2. O campo cristalino em compostos octaédrico

Em um composto octaédrico o metal tem seis ligantes negativos formando um octaedro. Para entender o efeito da aproximação desses seis ligantes negativos sobre a energia dos orbitais  $d$  do metal, deve-se conhecer a forma e tipo dos orbitais  $d$  mostrados na Figura 2.5 e observar como esses orbitais estão distribuídos no octaedro. Os orbitais  $d$  estão distribuídos espacialmente de acordo com a Figura 2.6.

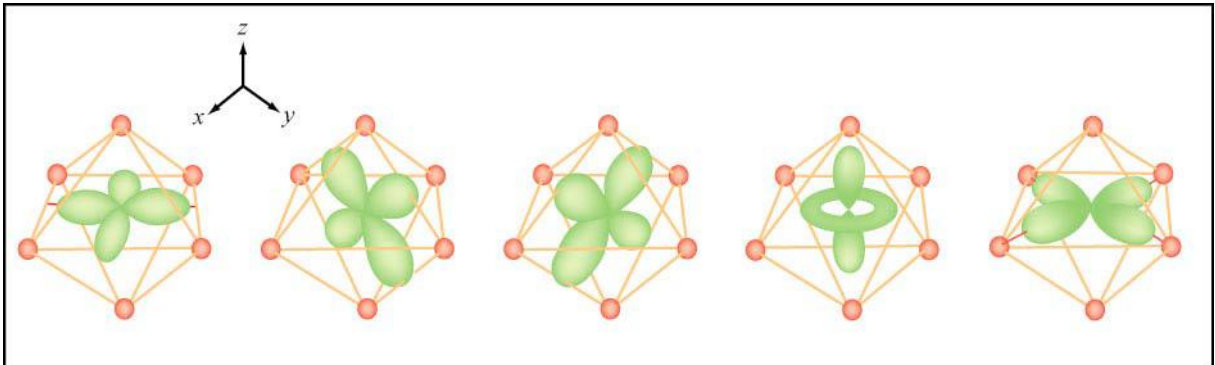


Figura 2.6 Distribuição espacial dos orbitais  $d$  de um metal com coordenação octaédrica. Fonte: MIT OpenCourseWare. Disponível em: <http://ocw.mit.edu> acesso em 11/01/2013.

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

Os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  estão distribuídos entre as cargas pontuais do ligante fazendo com que a repulsão seja menor, tornando esses orbitais mais estabilizados em relação aos orbitais  $d_z^2$  e  $d_{x^2-y^2}$ . Os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  são degenerados, pois se estabilizam da mesma maneira [24].

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

Cada elétron no metal situado em um orbital  $t_{2g}$  estabilizará o complexo em  $-4 Dq$  enquanto cada elétron em um orbital  $e_g$  desestabilizará o complexo em  $+6 Dq$  conforme mostrado na Figura 2.7 [25].

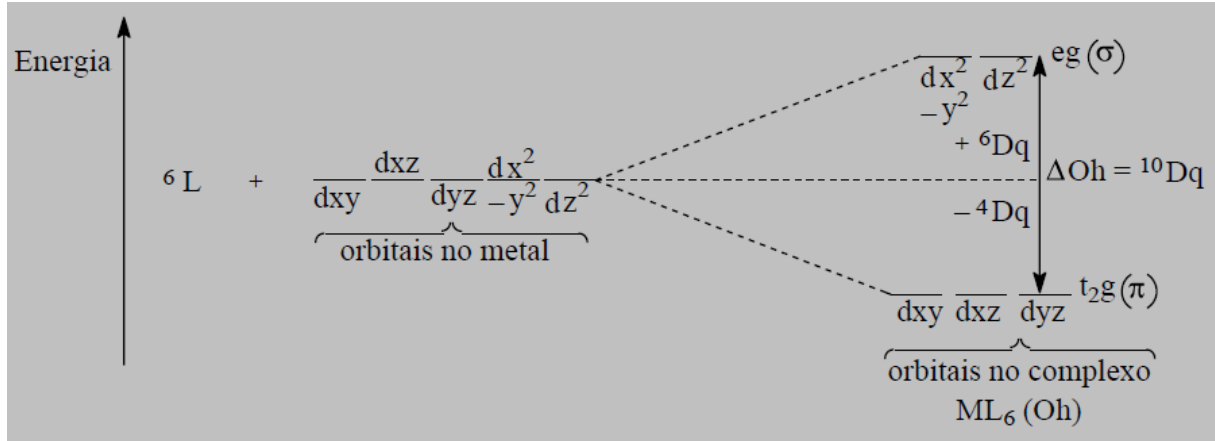


Figura 2.7 Ação do campo cristalino de 6 ligantes sobre os orbitais d do metal em um complexo octaédrico [25].

O parâmetro do campo cristalino pode ser determinado através da Equação 2.4 [26]:

$$D_q = \frac{1}{6} \frac{Z_{eff} e^2 \langle r^4 \rangle_d}{(4\pi\epsilon_0) R^5} \quad \text{Equação 2.4}$$

Onde:

$Z_{eff}$  é a carga efetiva do ligante;

$e$  é a carga do elétron;

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

$R$  é a distância do metal ao ligante.

Todas as unidades estão de acordo com o sistema internacional de unidades.

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

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

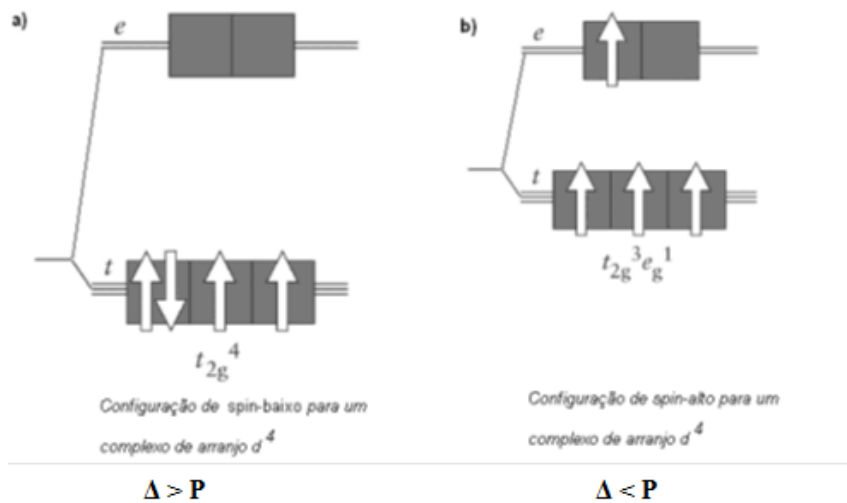


Figura 2.8 Configuração eletrônica para um sistema  $d^4$ . (a) Configuração de spin baixo. (b) configuração de spin alto.

A distribuição dos elétrons nos orbitais poderá ou não seguir a primeira regra de Hund. A Tabela 2.3 mostra um panorama geral de quando essa regra deve ser seguida e Figura 2.9 mostra as possíveis configurações de spin.

Tabela 2.3 Configurações eletrônicas que seguem ou não a primeira regra de Hund.

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

	forte	
--	-------	--

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

Figura 2.9 Configuração do spin em sistemas  $d^n$

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

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

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

Essa mudança nos comprimentos das ligações na direção  $z$  é conhecida como distorção tetragonal  $D_{4h}$  da estrutura octaédrica, que por sua vez, faz com que o octaedro perca simetria, mas, preservando seu centro de inversão. Isso faz com que o conjunto de orbitais  $e_g$  e  $t_{2g}$  degenerados perca a degenerescência. A quebra da degenerescência nesses orbitais é conhecida como efeito Jahn Teller [25].

O efeito considera que uma estrutura onde os orbitais são degenerados é instável, existindo outra possibilidade de estrutura com simetria mais baixa, que remove a degenerescência minimizando a energia de modo a estabilizar a estrutura [27].

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

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

Figura 2.10 Estados fundamentais  $d^n$  degenerados e não degenerados

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

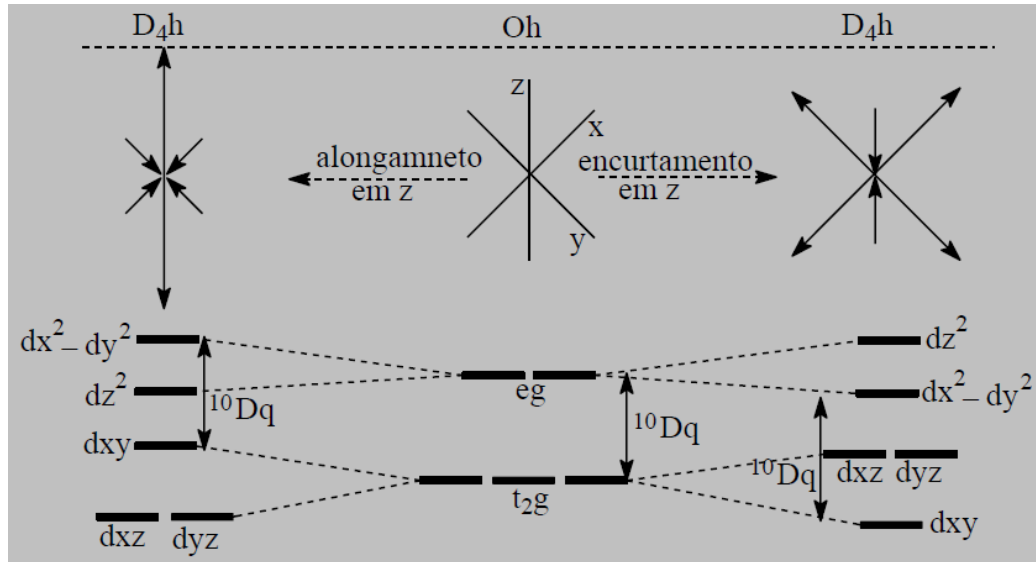


Figura 2.11 Distorção tetragonal - Efeito Jahn Teller [27]

### 2.2.3. Teoria do orbital molecular

Na teoria dos orbitais moleculares (TOM) [28] os elétrons de valência são tratados como se estivessem associados a todos os núcleos da molécula. Portanto, os orbitais atômicos de átomos diferentes devem ser combinados para formar orbitais moleculares (OM). A função de onda que descreve um orbital molecular pode ser obtida através da Combinação Linear de Orbitais Atômicos. Considere duas funções de onda que descrevem os orbitais atômicos de dois átomos A e B, como sempre respectivamente  $\Psi_A$  e  $\Psi_B$ . Se esses dois átomos formarem uma molécula AB, podemos escrever a função de onda molecular como uma combinação linear dos orbitais atômicos dos elétrons envolvidos na ligação, ou seja:

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

onde  $N$  é a constante de normalização.

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

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

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

A presença de muitos núcleos faz os cálculos de mecânica quântica muito mais complicados, como isso faz-se necessário cálculos numéricos para encontrar a função de onda, a estrutura eletrônica ou as propriedades estruturais correlacionadas [29].

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

- A simetria dos orbitais deve permitir que regiões com o mesmo sinal de  $\psi$  se sobreponham;
- As energias dos orbitais atômicos devem ser próximas;
- A distância entre os átomos deve permitir a sobreposição de maneira que não haja repulsão entre os elétrons e entre os núcleos [30]

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

Maiores detalhes podem ser obtidos nas seguintes referências: [31], **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e [32]

### 3 TECNICAS EXPERIMENTAIS

#### 3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os raios X são radiações eletromagnéticas de mesma natureza da luz visível, mas de comprimento de onda muito menor variando de  $10^{-1}$  Å a  $10^2$  Å.

Quando radiações eletromagnéticas incidem sobre um átomo isolado os elétrons desse átomo excitam-se e vibram, emitindo assim raio X em todas as direções e com a mesma frequência do feixe incidente. Para átomos regularmente espaçados num cristal a incidência de uma radiação eletromagnética, cujo comprimento de onda deve ser da ordem do espaçamento, faz com que haja interferência destrutiva em certas direções e interferência construtiva em outras. A difração se dá nas direções onde há interferência construtiva.

Para que haja interferência construtiva das ondas refletidas é necessário que a diferença de caminhos entre os raios seja um múltiplo inteiro da radiação incidente, que em geral é monocromática, satisfazendo assim a condição de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde  $n$  é um número inteiro que corresponde a ordem de difração,  $d$  é a distancia interplanar para um conjunto de planos  $hkl$  ( Índices de Miller) da estrutura cristalina e  $\theta$  é ao ângulo de incidência dos raios X, também chamado de ângulo de Bragg

Figura 3.1 Interferência em nível planar:

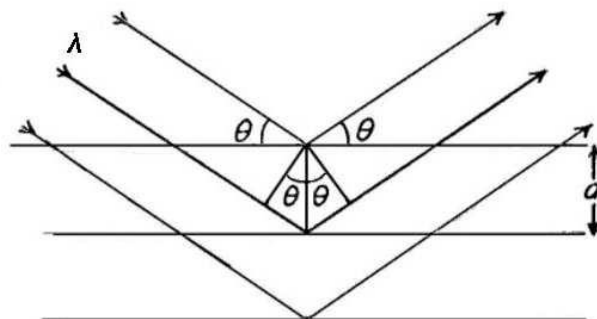


Figura 3.1 Interferência em nível planar



A distância entre os planos paralelos  $d_{hkl}$  no espaço real é definida para os sistemas cristalinos cúbico, tetragonal e ortorrômbico como:

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

onde  $a$ ,  $b$ ,  $c$  são as constantes cristalográficas da rede no espaço real.

### 3.1.1. Difração de raio X por pó

A difração de raios X por pó (amostras cristalinas) foi descoberta por Max Von Laue logo após suas experiência histórica com monocristal de sulfeto de cobre hidratado ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) até a década de 1960 a técnica de difração de pó (powder diffraction) foi muito pouco usada como ferramenta estrutural [33]. Por mais de 50 anos a difração por pó foi um método analítico muito difundido para a caracterização de solos, minérios, rochas, metais, ligas e outras matérias. Os métodos experimentais continuaram evoluindo permitindo registrar padrões de alta resolução com a razão sinal-ruído melhor. Em 1957 já haviam sido coletados e publicados um grande número de dados de difração confiáveis para análise qualitativa rápida. Até o início de 1980 muitos difratômetros de pó não eram automatizados e forneciam apenas registros em papel dos padrões de difração. Por causa dos fatores citados, análises qualitativas e semi-quantitativas eram lentas e tediosas. Vários grupos ao redor do mundo puseram-se a desenvolver programas específicos e algoritmos numéricos capazes de resgatar toda a informação possível a partir de um padrão de difração de uma fase cristalina complexa, ou de uma mistura de fases.

Quando a difratometria é feita como amostra em pó, os picos de difração com intensidade proporcional a  $|F_{hkl}|^2$  para um ângulo ( $2\theta$ ) serão observados somente se a condição de Bragg for satisfeita, onde  $F_{hkl}$  é a amplitude da onda espalhada dada por:

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

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.

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

Também foram realizadas medidas de difração de raios X de pó de alta resolução na linha XRD1 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Foram tomadas medidas sob pressão e à pressão ambiente utilizando um comprimento de onda  $\lambda = 1.20368 \text{ \AA}$ . Os parâmetros instrumentais foram obtidos a partir do padrão de difração do composto  $\text{Al}_2\text{O}_3$  produzido pelo NIST [35].

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

### 3.2. MÉTODO DE RIETVELD

O método de Rietveld [36] 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.

Nesse trabalho os dados de difração foram analisados através do software GSAS [37] utilizando a plataforma EXPGUI [38]. Os dados de entrada para o refinamento estrutural das amostras sintetizadas nesse trabalho foram retirados da referência [39].

### 3.3. MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que fornece dados sobre a microestrutura das amostras, tais como, tamanho, geometria e “empacotamento” dos

grãos . Além disso, alguns microscópios possuem um detector de raios X que permite investigar também a composição química.

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de alta energia ( de 1 a 50kV, em geral) e de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela. Quando a amostra não é condutora é necessário revesti-la com uma camada condutora (em geral, ouro ou carbono) e fixa-la no porta amostra com uma fita de carbono, para que os elétrons possam percorrer a superfície da amostra. No modo de varredura, o feixe de elétrons é movido através da amostra por um conjunto de lentes eletromagnéticas. Esse feixe pode penetrar poucos micrometros na amostra dependendo da sua voltagem e da composição da amostra. Os elétrons incidentes podem interagir de diversas formas com amostra, como mostra a Figura 3.2.

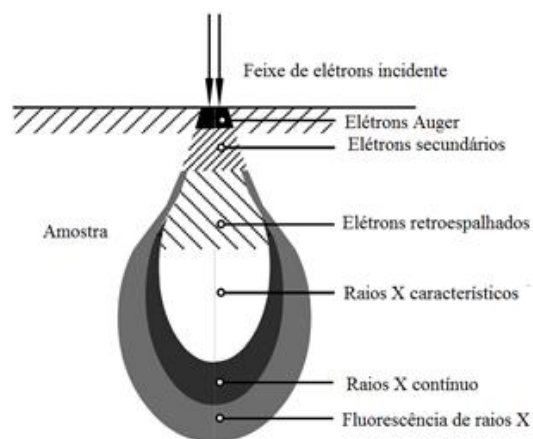


Figura 3.2 Interação do feixe de elétrons incidente com a amostra.

Os dois sinais mais comuns utilizados em estudos de superfícies são os provenientes dos elétrons retroespalhados e secundários [40] e [41]. Para medir cada tipo de interação é necessário utilizar um detector específico.

Os elétrons secundários (SE) resultam da interação do feixe eletrônico com os elétrons fracamente ligados da amostra, o que leva à ejeção de elétrons da banda de condução. Imagens formadas predominantemente por elétrons secundários podem revelar detalhes finos da superfície da amostra, sendo, por esta razão, amplamente utilizadas para análise topográfica [40]. O contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra.

Os elétrons retroespalhados (BSE) são aqueles que sofreram espalhamento elástico. A emissão desse tipo de elétrons é fortemente dependente do número atômico dos elementos da amostra, possibilitando diferentes contrastes em regiões de diferentes composições químicas. Em geral a imagem gerada por esses elétrons possui uma resolução espacial pior do que a dos elétrons secundários, pois o volume de interação desses elétrons com a amostra é maior [42].

Os raios X característicos são emitidos quando o átomo é excitado pela criação de vacâncias em suas camadas eletrônicas mais profundas e retorna ao seu estado fundamental emitindo raios X com energia característica da configuração eletrônica do átomo. A resolução espacial nesse caso é pior que a dos elétrons retroespalhados, mas com essa técnica (espectroscopia de energia dispersiva) é possível obter informações sobre a composição química da amostra [43].

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

### 3.4. XAS- XANES E EXAFS

Ao se fazer incidir raios-X sobre a matéria, parte dessa radiação é absorvida e outra parte é transmitida. A relação entre as intensidades de radiação transmitida e incidente é dada pela seguinte equação:

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

Onde  $\mu(E)$  é o coeficiente de absorção, e pode ser escrito como:

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

$I$  é a intensidade da onda transmitida,  $I_0$  a intensidade da onda incidente e  $x$  é a espessura da amostra.

A interação fótons-amostra é medida através da absorção do feixe incident , cuja energia é  $E = h\nu$ . Essa interação, que varia de acordo com a energia do feixe, pode causar diversos efeitos, os quais nos indicam propriedades distintas dos materiais em questão:

- Para energias menores que 100keV há predomínio do efeito fotoelétrico;
- Diminuição do coeficiente de absorção com o aumento da energia;
- Um fóton altamente energético pode ionizar mais camadas do átomo, levando a aumento acentuado da absorção para essa energia específica. Essa região do espectro é chamada de borda de absorção e nessa região os elétrons transacionam para estados não ocupados acima da energia de Fermi.

Após a borda de absorção, ocorrem oscilações que nos fornece informações a respeito da vizinhança do átomo absorvedor.

Em um experimento de absorção é possível escolher um espécime atômico em particular do composto, uma vez que a energia de ligação dos elétrons mais internos é característico de cada átomo, ou seja, cada átomo possui uma borda de absorção específica. Uma vez escolhido o átomo absorvedor é possível estudar as propriedades dele, tais como o estado de oxidação e o tipo de coordenação .

O gráfico do coeficiente de absorção em função da energia é um espectro de absorção. Em um espectro de absorção há duas regiões de interesse: a região do XANES e a região do EXAFS.

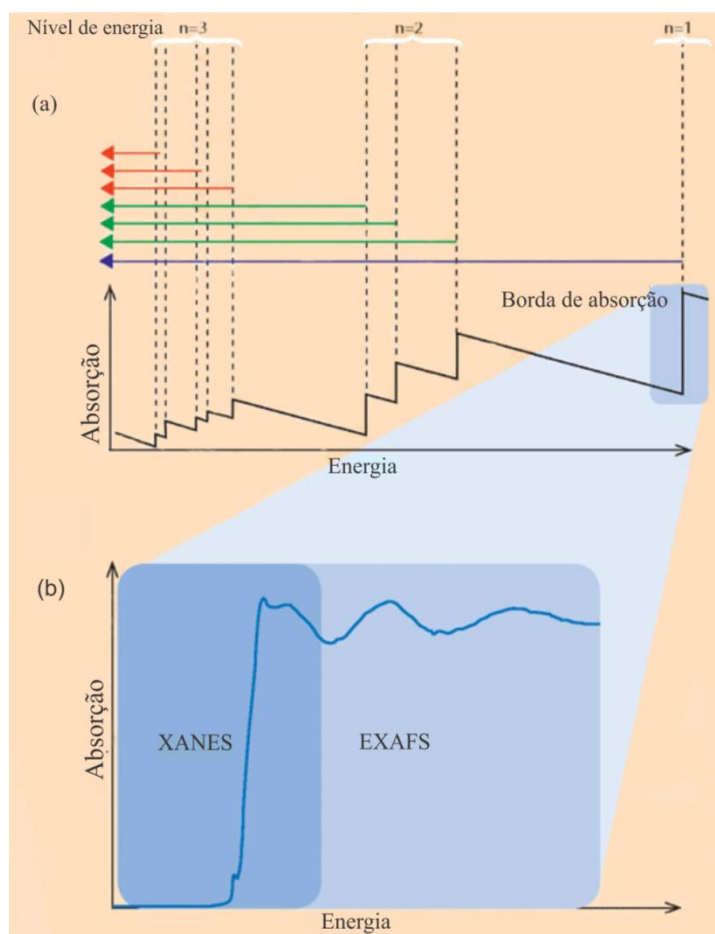


Figura 3.3 Espectro de absorção de raios X. (a) Coeficiente de absorção em função da energia. (b) Região de XANES e EXAFS [58].

### 3.4.1. Região XANES:

É a primeira região do espectro e compreende a pré-borda, a borda propriamente dita e uma região de 50eV acima da borda de absorção. O que caracteriza essa região é o pico proeminente que chamamos de *White-line*, que corresponde a maior parte da absorção pelo material. A forma e, principalmente, a área abaixo do pico fornecem informações importantes, como a ocupância dos orbitais eletrônicos, que pode ser calculada a partir de uma Lorentziana para a segunda derivada da borda de absorção.

Para analisar a região de XANES é necessário levar em consideração a região da pré-borda, a forma e a posição do pico. A borda de absorção define o grau de ionização próximo ao estado contínuo e sua posição na escala de energia define o estado de valência do átomo.

Existem duas maneiras de localizar a borda de absorção: o máximo da primeira derivada do coeficiente de absorção pela energia ou quando o coeficiente de absorção for a metade do seu valor máximo,

O aumento do estado de oxidação leva a um deslocamento da borda de absorção para energias mais altas, esse deslocamento é, em geral, linear com o aumento do estado de oxidação. A forma da pré-borda e da borda são causadas pelas transições eletrônicas para os estados ligados vizinhos e revelam detalhes da simetria local, valência e ocupância dos orbitais eletrônicos. A probabilidade de transições é dada, em geral, pelas regras de seleção e daí temos:

- Em um metal o espectro de XANES é o reflexo da sua banda de condução;
- Se os íons absorvedores possuem simetria octaédrica a forma da borda apresenta duas proeminências bastante sutis na pré-borda que estão associadas a transições eletrônicas dos elétrons 1s dos orbitais antiligantes com a simetria octaédrica;
- Em uma configuração tetraédrica a vizinhança mais próxima do átomo absorvedor com centro de simetria produz um pico na pré-borda bastante intenso devido à transição permitida do elétron 1s para o orbital antiligante desocupado  $t_{2g}^*$ .

### 3.4.2. Região EXAFS:

É a segunda região do espectro e compreende a região que vai dos 50eV depois da borda de absorção até os 100 eV.

Os átomos próximos ao átomo absorvedor geram oscilações no espectro de absorção, o que pode ser explicado pelo comportamento oscilatório dos elétrons. A incidência de raio-X faz com que os elétrons absorvam e emitam fótons. O fotoelétron emitido tem vetor de onda dado por:

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

Onde  $E$  é a energia do fóton incidente e  $E_0$  é a energia do fotoelétron emitido.

Devido a interferência entre as ondas emitidas pelo átomo absorvedor e as retroespalhadas dos átomos vizinhos a região de EXAFS possui algumas oscilações. Os átomos vizinhos podem ser considerados novas fontes de ondas esféricas [43]. A energia dos raios X muda e com isso o vetor  $k$  também muda. Essas mudanças geram interferências construtivas e destrutivas e o sinal do espectro total de EXAFS é dado pela soma de todas as oscilações.

O espectro de EXAFS carrega informações a respeito da vizinhança do átomo absorvedor como número de coordenação e distância entre os átomos vizinhos. Sendo assim, o EXAFS não fornece a relação entre três ou mais átomos como, por exemplo, o ângulo de ligação entre eles e, portanto, não é possível diferenciar um arranjo tetraédrico de um quadrado planar a não ser que as distâncias das ligações apresente uma diferença significativa. Já o espectro de XANES é como uma impressão digital da estrutura tridimensional local do átomo absorvedor.

As medidas de absorção de raios X foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha de luz XAFS1 [43] 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. Foram feitas medidas nas bordas de absorção  $K$  do manganês ( $K$ -Mn) no intervalo de energia de 6.400 a 6.620eV e na borda  $L_3$  do rênio ( $L_3$ -Re) no intervalo



de energia de 10.400 a 11.190eV utilizando o monocromador de silício (111). A energia do feixe para o manganês foi calibrada com o Mn metálico e a do rênio com o óxido  $ReO_3$ .

Para investigar o estado de valência desses átomos em função da dopagem e por meio da aplicação de pressão hidrostática, foram utilizados como padrões os compostos  $MnO$  ( $Mn^{+2}$ ),  $Mn_2O_3$  ( $Mn^{+3}$ ),  $MnO_2$  ( $Mn^{+4}$ ),  $ReO_2$  ( $Re^{+4}$ ) e  $ReO_3$  ( $Re^{+6}$ ). Para determinar o estado de valência a posição da borda de absorção é comparada à desses compostos cuja valência é conhecida. O esquema da medida encontra-se na Figura 3.4.

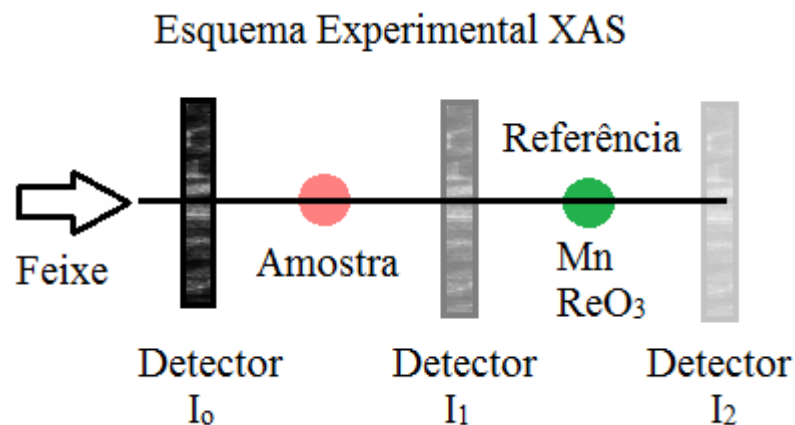


Figura 3.4 Esquema da medida de absorção de raios X

Todas as medidas foram feitas com uma referência para verificar se houve deslocamento da energia entre as medidas. Para a análise dos dados os espectros foram normalizados utilizando o programa Athena que vem junto com pacote de softwares desenvolvidos para a análise de espectros de absorção de raios X [45].

Os fundamentos matemáticos e de análise da XAFS não serão tratados aqui, mas podem ser consultados em diversas bibliografias existentes [46], [47], [48], [49] e [32].

## 4 SÍNTESE DE AMOSTRAS

As amostras de  $Ca_2MnReO_6$  dopadas com cério (Ce) foram preparadas através de reação do estado sólido em um tubo de quartzo encapsulado. Como reagentes foram utilizados óxido de cálcio (CaO), óxido de manganês ( $MnO_2$ -Alfa Aesar, Puratronic 99,9%), óxido de rênio ( $ReO_2$ -Sigma Aldrich 99,7%) e óxido de cério (-Sigma Aldrich 99,995%)

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



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

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

A taxa de aquecimento/resfriamento forno para todas as amostras foi de 100 °C/h. A quantidade de tratamentos térmicos realizados para cada amostra variou de acordo com a formação da fase desejada, que foi acompanhada através de medida de difração de raios X por pó. As fases presentes foram identificadas através do banco de dados do International Center for Diffraction Data (ICDD) PDF-2 [50] juntamente com o programa Search Match [51]. Entre cada tratamento térmico foi realizada uma moagem para homogeneizar os grãos e facilitar a difusão durante a síntese.

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

#### 4.1. AMOSTRA SEM DOPAGEM ( $Ca_2MnReO_6$ )

A relação estequiométrica para a amostra  $Ca_2MnReO_6$  foi obtida de acordo com a equação abaixo:



Inicialmente, foram realizados dois tratamentos térmicos: o primeiro a 900 °C durante 24 horas e o segundo a 960 °C durante 48 h. Em seguida foi feita uma medida de difração de raios X (Figura 4.1) que mostrou a presença de fases residuais identificadas como:

- 1-1160 óxido de cálcio ( $CaO$ ),
- 86-2342 carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ),
- 44-992 óxido de manganês ( $MnO_2$ ) e
- 73-1582 óxido de rênio ( $ReO_2$ ).

O número que aparece na frente do composto é a referência da ficha PDF.

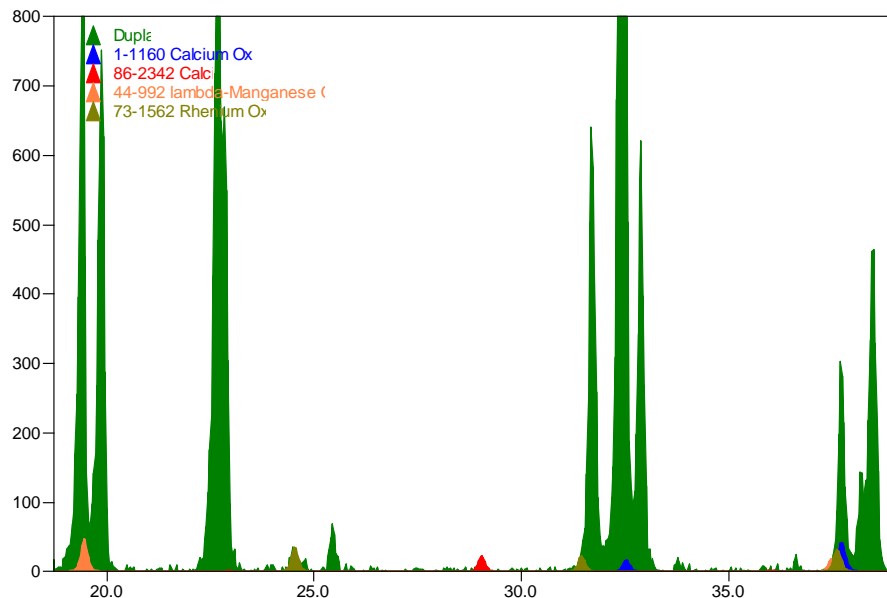


Figura 4.1 Padrão de difração de raios X para a amostra  $Ca_2MnReO_6$  feito para reconhecimento de fase durante o processo de síntese.

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

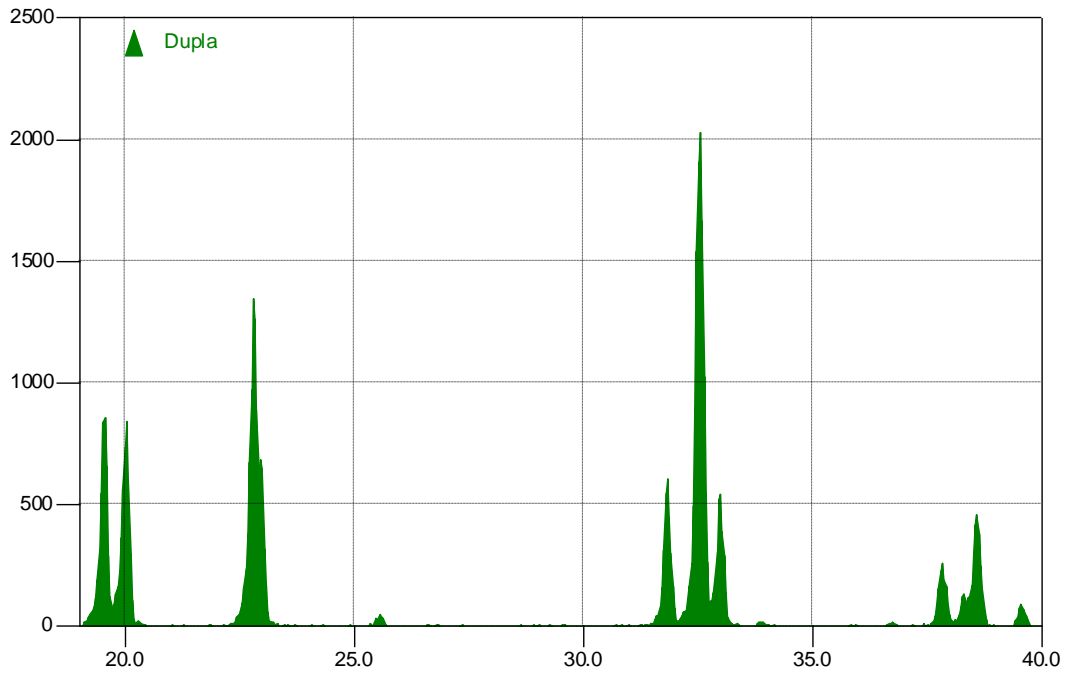
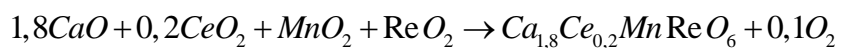


Figura 4.2 Padrão de difração de raios X para a amostra  $Ca_2MnReO_6$  feito para reconhecimento de fase durante o processo de síntese.

#### 4.2. AMOSTRA DOPADA ( $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$ )

A relação estequiométrica para a amostra  $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$  foi obtida de acordo com a equação:



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

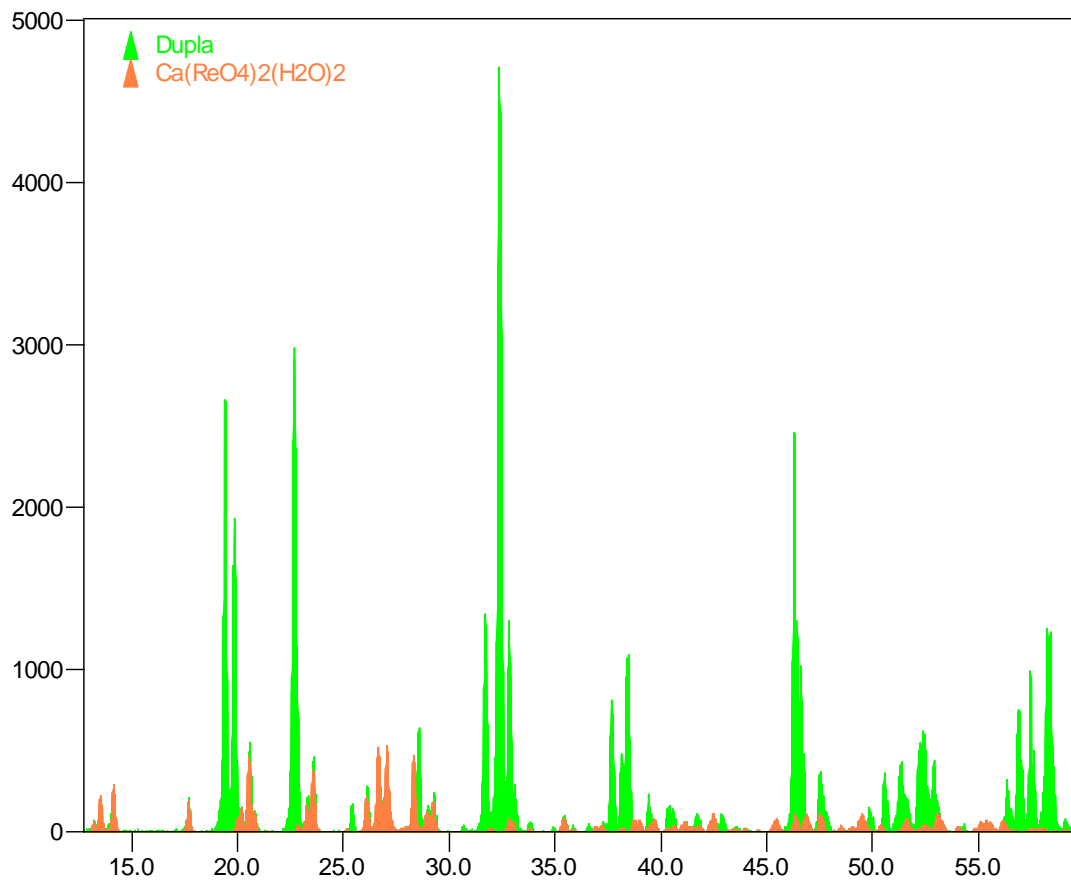


Figura 4.3 Padrão de difração de raios X para a amostra  $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$  feito para reconhecimento de fase durante o processo de síntese.

O padrão de difração mostrou que a estrutura dupla perovskita começou a formar, mas ainda há uma fase residual presente 84-24 óxido de cálcio e rênio hidratado  $(Ca(ReO_4))_2 \cdot (H_2O)_2$ .

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



Figura 4.4 Padrão de difração de raios X para a amostra  $\text{Ca}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnReO}_6$  feito para reconhecimento de fase durante o processo de síntese

Um quarto tratamento térmico foi realizado a 1.100 °C durante 10 horas. Mas o padrão de difração mostrou que ainda há presença de óxido de cério nessa amostra.

## 5 RESULTADOS

### 5.1. PREVISÃO DA ESTRUTURURA

A previsão da estrutura foi feita através do cálculo do fator de tolerância. Os cálculos foram realizados com o programa SPUDS [21]. Tabela 5.1 mostra o fator de tolerância calculado para cada amostra levando em consideração os diferentes estados de oxidação do manganês, rênio e cério.

Tabela 5.1 Fator de tolerância calculado com o programa SPUDS

Amostra	Estados de Oxidação	Fator de Tolerância
<b>Ca<sub>2</sub>MnReO<sub>6</sub></b>	Mn <sup>+2</sup> /Re <sup>+6</sup>	0,8979
	Mn <sup>+3</sup> /Re <sup>+5</sup>	0,9430
<b>Ca<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub>MnReO<sub>6</sub></b>	Ce <sup>+4</sup> /Mn <sup>+2</sup> /Re <sup>+6</sup>	0,9140
	Ce <sup>+3</sup> /Mn <sup>+3</sup> /Re <sup>+5</sup>	0,9500
	Ce <sup>+3</sup> /Mn <sup>+2</sup> /Re <sup>+7</sup>	0,9374
	Ce <sup>+2</sup> /Mn <sup>+2</sup> /Re <sup>+7</sup>	0,9264

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

### 5.2. MEDIDAS DE MEV

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras em forma de pastilha encontram-se nas Figura 5.1e Figura 5.2

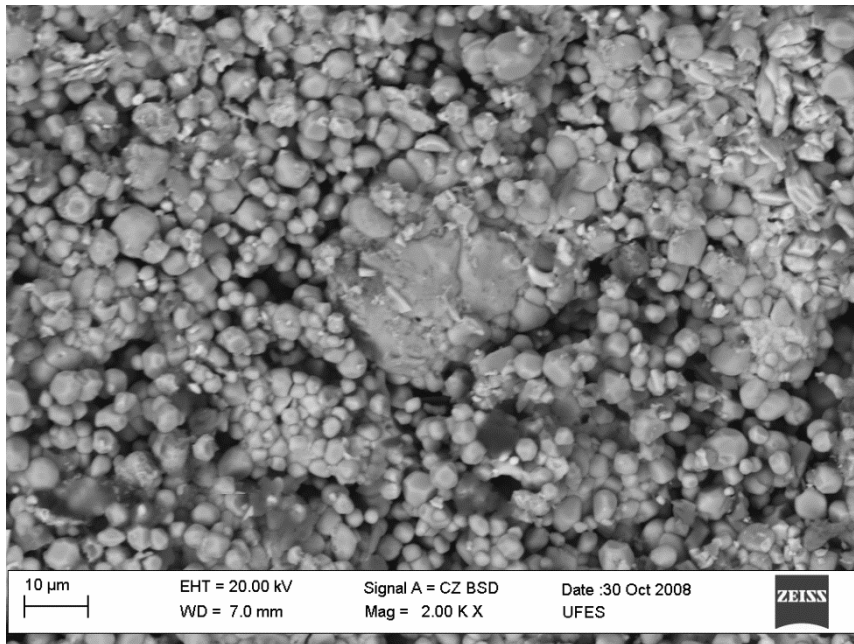


Figura 5.1 Micrografia de elétrons secundários da amostra  $Ca_2MnReO_6$

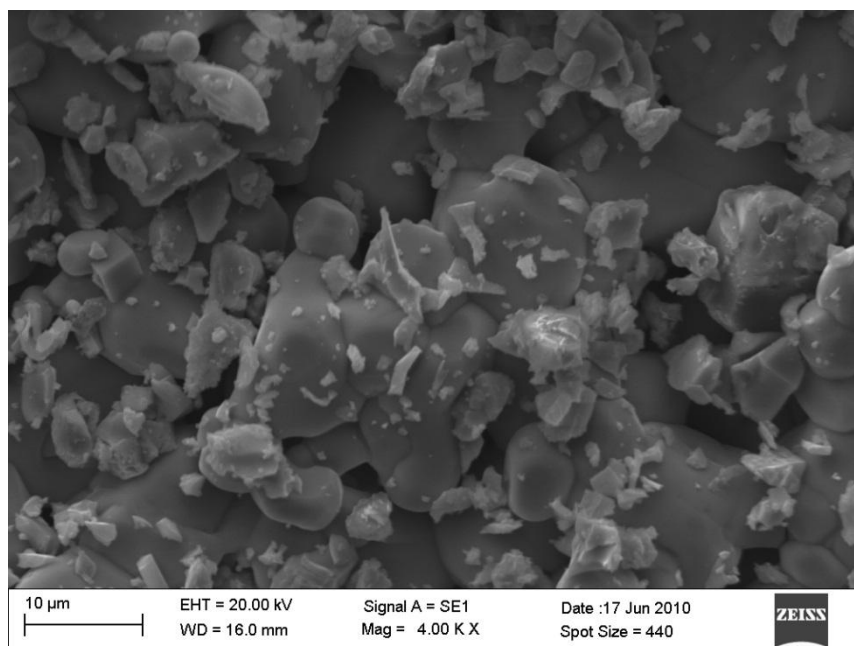


Figura 5.2 Micrografia de elétrons secundários da amostra  $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$

As amostras apresentaram uma microestrutura homogênea no que se refere à forma e tamanho das partículas, são bastante porosas, possuindo apenas algumas regiões de mais alta densidade. Para tornar essas amostras mais densas seria necessário



fazer mais tratamentos térmicos com temperaturas próximas do ponto de fusão. As micrografias com o sinal dos elétrons retroespalhados e análise da energia dispersiva de raios X das amostras não foram colocadas aqui pois não acrescentam informações novas ao trabalho. A análise composicional não apresentou nenhum elemento químico ou proporções diferentes das esperadas para cada amostra.

### 5.3. MEDIDAS DE DIFRAÇÃO

#### 5.3.1. $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$

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

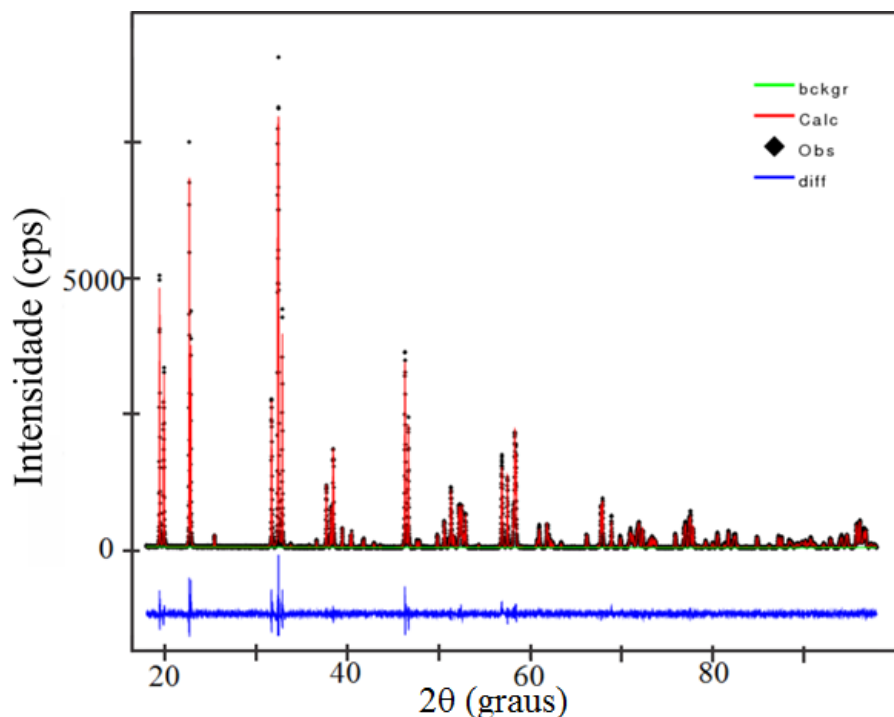


Figura 5.3 Análise de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra Ca<sub>2</sub>MnReO<sub>6</sub>Tabela 5.2 Dados estruturais da amostra Ca<sub>2</sub>MnReO<sub>6</sub>.

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

Tabela 5.3 Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico.

Átomo	Wyck	X	y	Z	Uiso(Å <sup>2</sup> )
Ca	4e	0,4860(5)	0,5543(3)	0,2530(3)	0,0075(5)
Mn	4c	½	0	½	0,0050(5)
Re	4d	½	0	0	0,0059(1)
O1	4e	0,311(1)	0,284(1)	0,0535(9)	0,009(1)
O2	4e	0,215(1)	0,809(1)	0,0485(9)	0,009(1)
O3	4e	0,599(1)	0,043(1)	0,2383(7)	0,009(1)

Tabela 5.4 Comprimentos de ligação nos octaedros  $BO_6$  e  $B'O_6$  e ângulos de ligação  $Mn-O-Re$ .

<b>MnO<sub>6</sub></b>		<b>ReO<sub>6</sub></b>	
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)
<b>Mn-O-Re</b>			
	Mn-O1-Re(°)	148,4(3)	
	Mn-O2-Re(°)	150,2(4)	
	Mn-O3-Re(°)	147,5(3)	

Os resultados encontrados são os mesmos publicados por Corrêa *et al* [39]. O fator de desordem entre os sítios  $B$  e  $B'$  é menor do que 3% e não foi considerado nos dados do refinamento. Segundo a notação de Glazer [16] a configuração ao longo dos eixos pseudo-cúbico é  $a^-a^-b^+$ . Com os dados do refinamento foi possível construir a estrutura da perovskita  $Ca_2MnReO_6$ . Na Figura 5.4.a a estrutura pode ser vista ao longo do eixo pseudo-cúbico  $a/b$ . Nessa figura nota-se a rotação fora de fase dos octaedros vizinhos. A Figura 5.4.b mostra a estrutura ao longo do eixo cristalográfico  $c$ . Ao longo desse eixo a rotação entre os octaedros vizinhos ocorre em fase

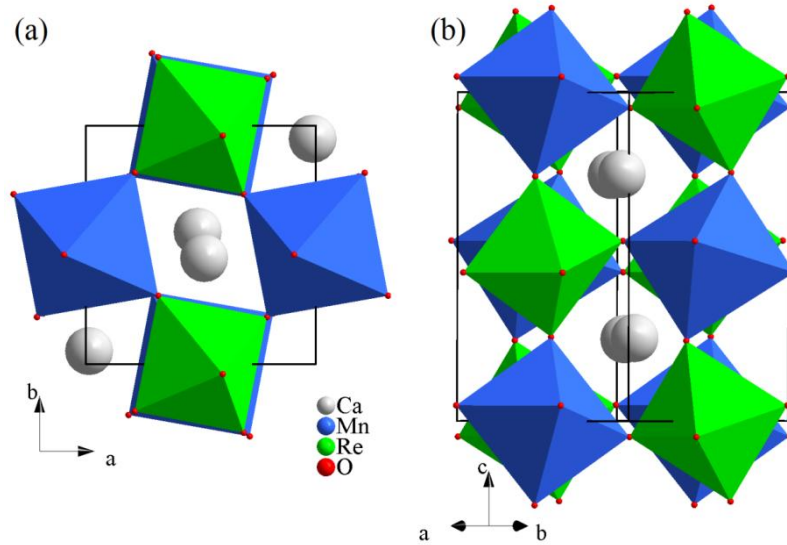


Figura 5.4 Estrutura da amostra  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ . (a) Vista do plano  $ab$ . (b) Vista ao longo do eixo cristalográfico  $c$ .

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

Os parâmetros de ajuste do refinamento foram  $R_{wp}=0,1280$ ,  $\chi^2 = 2,837$  e  $R_F^2 = 0,0511$ . O ajuste do padrão de difração da amostra  $\text{Ca}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnReO}_6$  pelo método de Rietveld está disposto na Figura 5.5. Os dados estruturais obtidos encontram-se nas Tabela 5.5, Tabela 5.6 e Tabela 5.7. Essa amostra apresentou traços residuais de óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ). Na Figura 5.5 essa fase está representada como o segundo conjunto de tick marks (em azul celeste). Essa amostra também apresentou uma pequena quantidade de óxido de manganês ( $\text{MnO}$ ) que não tinha sido detectado na medida para reconhecimento de fase durante o processo de síntese. A quantidade de  $\text{MnO}$  não influenciou o refinamento da estrutura e portanto não está presente na Figura 5.5.

A porcentagem em peso encontrada pelo ajuste para o  $\text{CeO}_2$  foi de  $\sim 2,7\%$ . O refinamento de fator de ocupação do sítio A mostrou que a real composição da amostra  $\text{Ca}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnReO}_6$  é  $\text{Ca}_{1,921}\text{Ce}_{0,079}\text{MnReO}_6$ . A mudança na composição ocorreu devido a presença de  $\text{CeO}_2$  fora da estrutura. O refinamento da desordem no sítio  $B$  e  $B'$  também foi menor do que 3% como na amostra sem dopagem.

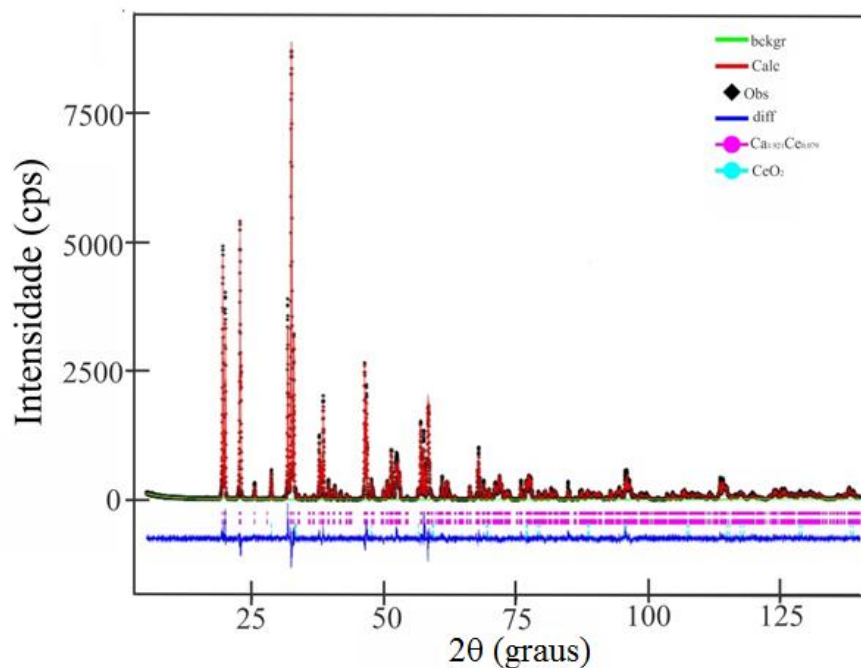


Figura 5.5 Análise de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra  $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$ .

Tabela 5.5 Dados estruturais da amostra  $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$ .

<b>Dados do cristal</b>	
Fórmula Unitária	$Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$
Peso	425,20 g/mol
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 1 2 <sub>1</sub> /n 1 (no. 14)
Dimensões da cela unitária	a = 5,4578(1) Å
	b = 5,6494(1) Å
	c = 7,7948(1) Å
	$\beta = 90,17(1)^\circ$
Volume da cela unitária	240,34(1) Å <sup>3</sup>
Z	2

Densidade calculada 5,875(1) g/cm<sup>3</sup>

Tabela 5.6 Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico da amostra  $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$ .

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

Tabela 5.7 Comprimentos de ligação nos octaedros  $BO_6$  e  $B'O_6$  e ângulos de ligação  $Mn-O-Re$  na amostra  $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$ .

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

A Figura 5.6 Estrutura da amostra  $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$ . (a) Vista do plano ab. (b) Vista ao longo do eixo cristalográfico c. traz uma visão da estrutura da amostra  $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$  ao longo do plano ab (a) e ao longo do eixo cristalográfico c (b). Pode se notar que, assim como na amostra  $Ca_2MnReO_6$ , a rotação dos octaedros é do tipo  $a^-a^+b^+$ .

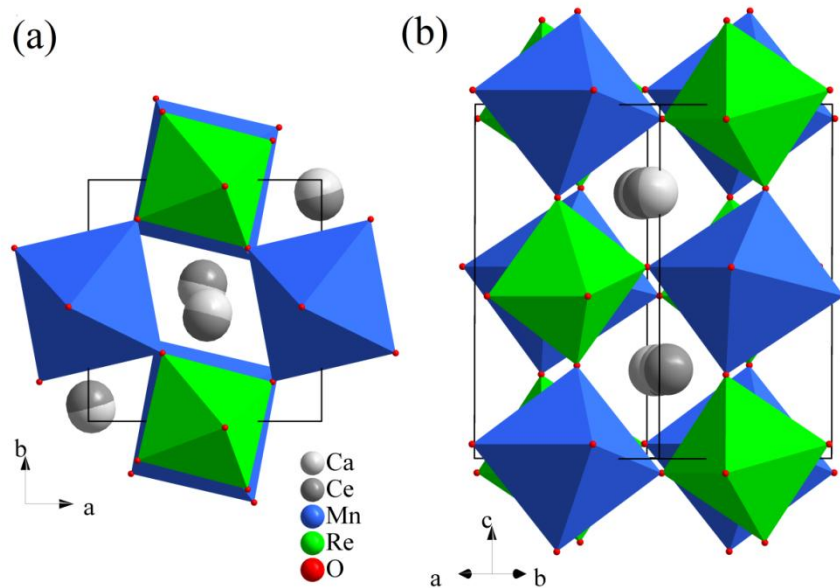


Figura 5.6 Estrutura da amostra  $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$ . (a) Vista do plano ab. (b) Vista ao longo do eixo cristalográfico c.

#### 5.4. MEDIDAS DE ABSORÇÃO DE RAIOS X

Medidas de absorção de raios X na borda  $L_3$  do rênio foram feitas na amostra  $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$ .

A Figura 5.7 Espectro de absorção das amostras  $Ca_2MnReO_6$  e  $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$  na região de XANES plotado junto com os padrões. Figura 5.7 mostra o espectro de absorção de raios X na borda  $K-Mn$  das amostras  $Ca_2MnReO_6$  e  $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$  na região de XANES plotado com os padrões  $Mn^{2+}O$ ,  $Mn_2^{3+}O_3$  e  $Mn^{4+}O_2$ . Próximo ao coeficiente de absorção normalizado igual a 1 é possível observar que a borda do  $Mn$  e a proeminência indicada na figura por A

em ambas as amostras são similares ao padrão  $MnO$ . A análise visual indicou que a valência do manganês nas amostras é próxima de +2. Entretanto, concluímos que o manganês possui uma valência mista nas amostras.

Esses valores foram estimados, pois o deslocamento da borda K do manganês apresenta um comportamento linear em relação ao estado de oxidação átomo de manganês [52] e [53]. Os valores encontrados para a valência do manganês na amostra dopada com cério foi de  $\sim +2,2$  e na amostra não dopada foi de  $\sim +2,3$ .

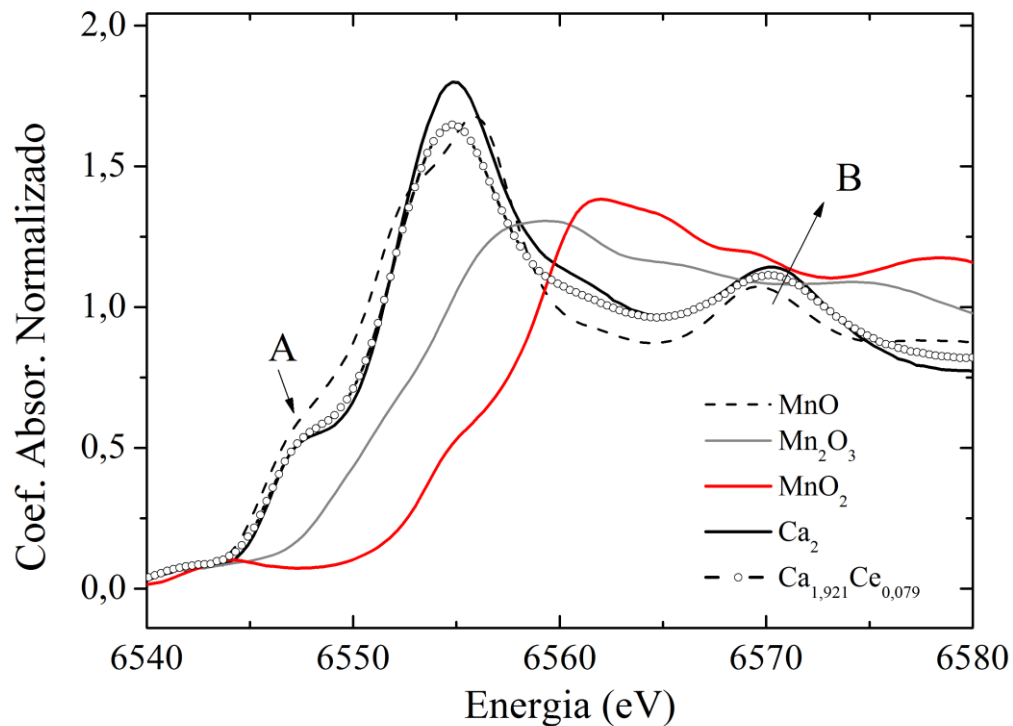


Figura 5.7 Espectro de absorção das amostras  $Ca_2MnReO_6$  e  $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$  na região de XANES plotado junto com os padrões.

Outro aspecto importante a notar na Figura 5.7 é a proeminência indicada na figura por **B**, que está relacionado com a simetria de coordenação do átomo absorvedor, que neste caso é o manganês. Em **B**, o espectro de absorção para ambas as amostras se assemelha ao do padrão  $MnO$ , que possui coordenação octaédrica.



A Figura 5.8 mostra o espectro de XANES das amostras  $Ca_2MnReO_6$ ,  $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$  na borda  $L_3$  do rênio plotadas juntamente com os padrões  $Re^{+4}O_2$  e  $Re^{+6}O_3$ .

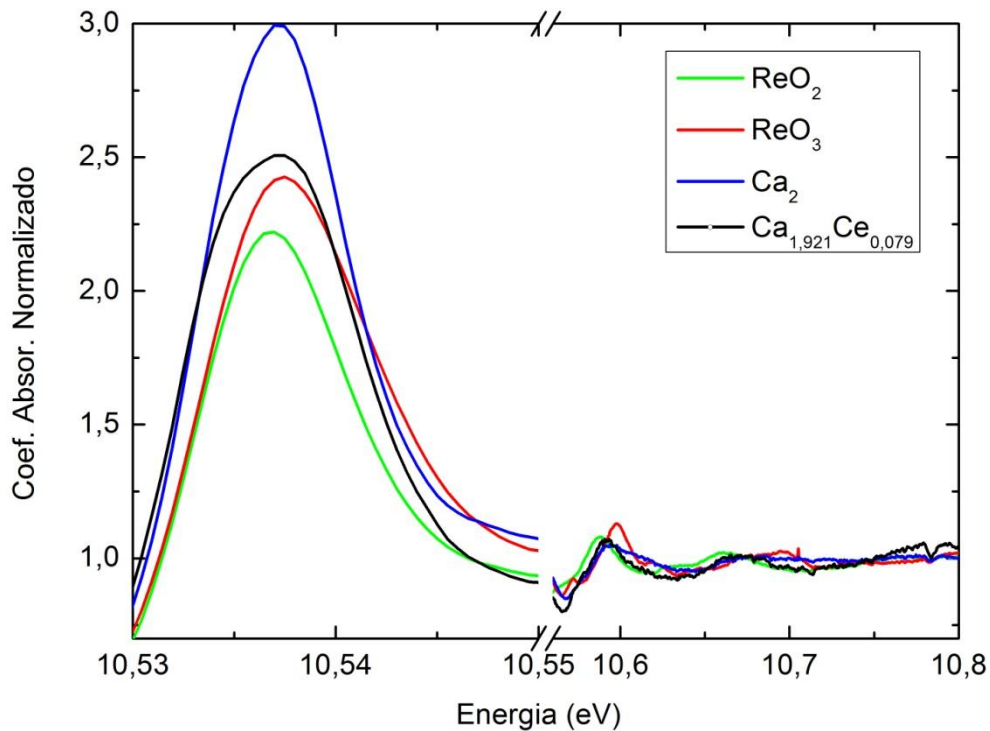


Figura 5.8 Espectro de absorção das amostras  $Ca_2MnReO_6$ ,  $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$  e dos padrões  $ReO_2$  e  $ReO_3$  na borda  $L_3$  do rênio.

A alta intensidade da linha branca nessa borda ocorre devido às transições para estados finais  $d$  [54] e pode ser relacionada ao número de buracos no orbital  $d$  e ao estado de oxidação [55].

A distorção promovida pelo campo cristalino octaédrico que divide os estados  $d$  nos multipletos  $e_g$  e  $t_{2g}$  é refletida na borda na forma da borda de absorção tornando imprecisa a determinação de sua posição. Assim, para o cálculo da valência do rênio nas amostras utilizamos a notação de primeiro momento ( $E_m$ ) para calcular a

posição da borda de absorção. Essa notação foi proposta primeiramente por Alp *et al* [56] e também adotada por Popov *et al.* [54] e Corrêa *et al.* [39] em seus trabalhos. Os valores encontrados para a valência do rênio na amostra sem dopagem foi de ~5,7 e para as amostras dopadas com cério foi de ~5,8.

## 6 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como principal produto produção e a caracterização de amostras monofásicas de peroviskita duplas sem e com dopagem com cério. A dopagem da peroviskita  $Ca_2MnReO_6$  com de cério só foi possível pela síntese por reação sólida até um conteúdo de 5%.

A dopagem com cério fez com que todos os parâmetros de rede aumentassem, além da expansão da célula unitária.

As valências calculadas foram para o *Mn* os valores +2.3 na amostra não dopada e +2.2 na amostra dopada e para o *Re*, +5,7 na amostra não dopada e + 5.8 na amostra dopada,

Na amostra dopada a valência do *Re* sobe para +7 (quando aplicada pressão hidrostática) enquanto a valência do *Mn* não apresenta nenhuma alteração, conforme apresentado no artigo publicado por Depianti *et al* [57].

## REFERÊNCIAS

- [1] IMADA, M.; FUJIMORI, A.; TOKURA, Y. Metal-insulator transitions. **Reviews of Modern Physics**, v. 70, n. 4, p. 1039 – 1263, Oct 1998
- [2] The Royal Swedish Academy of Science (Org.). **The Nobel Prize in Physics 2007: “For the Discovery of Gigant Magnetoresistance”**. Information for the public. Disponível em: <<http://nobelprize.org>>. Acesso em: 21/03/2009.
- [3] WOLF, S. A.; AWSCHALOM, D. D.; BUHRMAN, R. A.; DAUGHTON, J. M.; VON MOLNÁR, S.; ROUKES, M. L.; CHTCHELKANOVA, A. Y.; TREGGER, D. M. Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future, **Science**, v. 294, p. 1488-1495, 2001
- [4] PRINZ, G. A.; Magnetoelctronics, **Science**, v. 282, p. 1660-1663, 1998.
- [5] OPEL M., Spintronic oxides grown by laser-MBE, **Journal of physics D: Applied physics**, v. 45, p. 033001, 2012
- [6] JONKER, G. H.; VAN SANTEN, J. H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. **Physica**, v. 16, n. 3, p. 337 – 349, Mar 1950
- [7] ZENER, C. Interaction between the d-shells in transition metals: II. Ferromagnetic compounds with perovskite structure. **Physical Review**, v. 82, n.3, p. 403 –405, May. 1951
- [8] JAHN, H. A.; TELLER, E. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy. **Proceedings of the Royal Society of London A**, v. 161, p. 220 – 235, 1937.
- [9] PÉREZ, O. A. G.; **Estudos Estruturais a Baixas Temperaturas em Compostos com Estrutura Perovskita**. 2000. Tese (Doutorado) – Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000
- [10] FISHER, B.; GENOSSAR, J.; CHASHKA, K. B.; KNIZHNIK, A.; PATLAGAN, L.; REISNER, G. M. Variable range hopping in  $A_2MnReO_6$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ ), **Journal of Applied Physics**, v. 104, p. 033716, 2008
- [11] KATO, H.; OKUDA, T.; OKIMOTO, Y.; TOMIOKA, Y.; OIKAWA, K.; KAMIYAMA T.; TOKURA, Y. Structural and eletronical proprties of the ordered double perovskite  $A_2MReO_6$  ( $A= Sr, Ca$ ;  $M=Mg, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ ), **Physical Review B**, v. 69, p. 184412, 2004.
- [12] SLEIGHT, A. W.; LONGO, J.; WARD R. Compounds of Osmium and Rhenium with the Ordered Perovskite Structure, **Inorganic Chemistry**, v. 31, p. 245-250, 1962
- [13] RAVEAU B., The perovskite history: More than 60 years of research from the discovery of ferroelectricity to colossal magnetoresistance via high  $T_C$  superconductivity, **Progress in Solid State Chemistry**, v. 35, p. 171-173, 2007.
- [14] NARAYANAN, N. **Physical properties of double perovskites  $La_{2-x}Sr_xCoIrO_6$  ( $0 < x < 2$ )**. 2010. PhD Thesis. Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt, Darmstadt, 2010

- [15] GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie, **Naturwissenschaften**, v. 14, p. 477-485, 1926.
- [16] GLAZER, A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites, **Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.**, v. 28, p. 3384-3392, 1972
- [17] ANDERSON, M. T.; GREENWOOD, K. B.; TAYLOR, A. G.; POEPPELMEIER, R. K. B-Cation arrangements in double perovskites, **Prog. Solid St. Chem.**, v. 22, p. 197-233, 1993
- [18] HOWARD, C. J.; KENNEDY, B. J.; WOODWARD, P. M. Ordered double perovskites -a group-theoretical analysis, **Acta Crystallographica Section B**, v. 59, n. 4, p. 463-471, 2003.
- [19] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Statistical Physics** - course of theoretical physics. 2 ed. New York: Pergamom, 1959
- [20] SHANNON, R. D.; Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976
- [21] LUFASO, M. W.; BARNES, P. W.; WOODWARD, P. M. Structure prediction of ordered and disordered multiple octahedral cation perovskites using SpuDS, **Acta Crystallographica section B**, v. 62, p. 397-410, 2006
- [22] GOODENOUGH, J. B. **Magnetism and the Chemical Bond**. v. 1. New York-London: JOHN WILEY & SONS, 1963, p. 48
- [23] FLORES A. F. G., **Acoplamento Spin-Fônon em Sistemas Magneticamente Frustrados**. 2007. 152fl. Tese (Mestrado em Física) Instituto de Física Gleb Wataghin - UNICAMP, Campinas, 2007, p. 88
- [24] MIT, **Principles of Chemical Science**. Disponível em: <<http://ocw.mit.edu/courses/chemistry/5-111-principles-of-chemical-science-fall-2008/readings-and-lecture-notes/lecnotes28.pdf>> Acesso em: 11 jan. 2013
- [25] BRITO, M. A. DE. **Química inorgânica Teórica II**, Santa Catarina, 2010, p. 45-107
- [26] VAN VLECK, J. H. **Theory of Magnetic and Electric Susceptibilities**, Oxford and New York: Oxford University Press, 1932.
- [27] JANH, H. A; TELLER, E. Stability of Polyamonic Molecules in Degenerate Eletronic States - I Orbital Degeneracy, **Proceedings of the royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences**, v. 161, p. 220-235, 15 julho 1937.
- [28] MULLIKEN, H. S. Electronic Structures of Polyatomic Molecules and Valence. **Physical Review**, v. 40, p. 55, 1932
- [29] LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 5th edition, New Jersey: Prentice-Hall, 2000
- [30] CASSÚS, E. Disponível em: <<http://edu.cassus.tripod.com/sitebuildercontent/sitebuilderfiles/tom.pdf>>. Acesso em 13 jan. 2013

- [31] SOUZA, D. O., **Caracterização estrutural, morfológica e magnética da dupla perovskita  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$** . 2009. 123f. Dissertação (Mestrado em física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009
- [32] DEPIANTE, J. B., **Estudos de propriedades estruturais e magnéticas em compostos de  $\text{Ca}_{(2-x)}\text{A}_{(x)}\text{MnReO}_6$  com  $\text{A}=\text{Y}, \text{Ce}$** , 2013, 120f. Tese (Doutorado em Física) Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.
- [33] Garner, W. E., & Lennard-Jones, J. E. Molecular spectra and molecular structure. **Nature**, v. 124(3128), p. 584-588, 1929
- [34] MASCIOCCHI, N. The contribution of powder diffraction methods to structural crystallography: Rietveld and Ab-initio techniques. **The Rigaku Journal**, Japan, v. 14, n. 2, p. 9-20, 1997
- [35] NIST, **Certificate of Analysis, Standard Reference Material 676, Alumina Internal Standard**, Gaithersburg, Maryland, 2005
- [36] YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**, London: Oxford University Press, 1993
- [37] LARSON, A. C.; e VON DREELE B. General Structure Analysis System (GSAS), **Report LAUR**, p. 86-748, 2000.
- [38] TOBY, B. H. EXPGUI, A Graphical User Interface for GSAS, **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, 2001
- [39] CORRÊA, H. P.; CAVALCANTE, J. P.; SOUZA, D. O.; SANTOS, E. Z.; ORLANDO, M. T. D.; BELICH, H.; SILVA, F. J.; MEDEIRO, E. F.; PIRES, J. M.; PASSAMAI, J. L.; MARTINEZ, L.; G. ROSSI, J. L. Synthesis and structural characterization of the  $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$  double perovskite, **Cerâmica**, v. 56, p. 193-200, 2010.
- [40] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura, Aplicações e Preparação de Amostras**. Porto Alegre: ediPUCRS, 2007.
- [41] KESTENBACH, H. J.; BOTTA FILHO, W. J. **Microscopia Eletrônica: Transmissão e varredura**. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1994
- [42] J.I.; NEWBURY, E. D.; ECHIL, P.; JOY, D. C.; ROMIG, A. D JR.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E., **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. New York: Plenum Press, 1992
- [43] MICHALIK, D. J. M. **Structural, magnetic and electronic properties of Re-based double perovskites**. 2008. *PhD thesis*. Departamento de Física de la Materia Condensada Facultad de Ciencias Universidad de Zaragoza, 2008
- [44] TOLENTINO, H. C. N.; RAMOS, A. Y.; ALVES, M. C. M.; BARREA, R. A.; TAMURA, E.; CEZAR, J. C. & WATANABE; N., **A 2.3 to 25 keV XAS beamline at LCLS, J. Synchrotron Rad.**, p. 1040-1046, 2001.
- [45] NEWVILLE, M., EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT, **Journal of synchrotron radiation**, v. 8, n. 2, p. 96-100, 2001.

- [46] KONINGSBERGER, D. C.; PRINS, R. (Ed). **X – Ray Absorption: Principles, Applications, Techiques of EXAFS, SEXAFS, XANES, Chemical Analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1988
- [47] REHR, J. J. ALBERS, R. C. Theoretical Approaches to X- Ray Absorption Fine Structure. **Reviews of Modern Physics**, v. 72, n. 3, p. 621 (34), Jul 2000
- [48] KAWAI, J. Absorption Thecnique in X- Ray Spectrometry. In: MEYERS, R. A. (Ed.). **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, p. 13288 – 13315. Chichester:John Wiley & Sons, 2000
- [49] NEWVILLE, M. **Fundamentals of XAFS**. Chicago: Consortion for Advanced Radiation Sources (University of Chicago), 2008
- [50] P. D. File, “"PDF-2 Database Release 1998, Announcement of New Database Release.",” **International Centre for Diffraction Data (ICDD)**, 1998
- [51] CRYOSYSTEMS, OXFORD, Crystallographica Search-Match., **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 2, p. 379-380, 1999
- [52] Herrero-Martín, J.; Subías, G.; Blasco J.; García, J.; Sánchez, M. C. X-ray absorption spectroscopic study on  $A_2FeReO_6$  double perovskites, **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 17, p. 4963, 2005
- [53] GARCÍA, J. M. CONCEPCIÓN, S.; GLORIA S.; BLASCO J. High resolution x-ray absorption near edge structure at the Mn K edge of manganites, **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 13, p. 3229, 2001
- [54] POPOV, G.; GREENBLATT, M.; e CROFT, M. Large effects of A-site average cation size on the propoities of double perovskites  $Ba_{2-x}Sr_xMnReO_6$ : A  $d^5-d^1$  sytem, **Physical Review B**, v. 67, p. 024406, 2003.
- [55] BLASCO, J., MICHALIK, J. M.; GARCÍA, J.; SUBÍAS, G.; TERESA, J. M. DE Effects of the lanthanide addition to the  $Sr_2CrReO_6$  double perovskite., **Physical Review B**, v. 76, p. 144402, 2007.
- [56] ALP, E. E.; GOODMAN, G. L.; SODERHOLM L., MINI, S. M. RAMANATHAN, “A New Approach to Determining the Charge Distribution in Cooper Compounds,” **Journal of Physics**;, v. 1, p. 6463 – 6468, 1989.
- [57] DEPIANTE, J. B., A. S. Cavichini, H. P. S. Corrêa, V. A. Rodrigues, J. L. Passamai, E. L. O Piedade, H. Belich, E. F. Medeiros, F. C. L.de Melo, *Investigação estrutural e magnética de  $Ca_2MnReO_6$  dopado com Ce, Cerâmica* , v. 59, p. 262-268, 2013