

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

DANILO OLIVEIRA DE SOUZA

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL,
MORFOLÓGICA E MAGNÉTICA DA DUPLA
PEROVSKITA $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$**

VITÓRIA

2009

DANILO OLIVEIRA DE SOUZA

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL,
MORFOLÓGICA E MAGNÉTICA DA DUPLA
PEROVSKITA $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós – Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

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

Co-Orientador: Prof. Dr. Humberto Belich Junior

VITÓRIA

2009

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

S729c Souza, Danilo Oliveira de, 1981-
Caracterização estrutural, morfológica e magnética da dupla perovsqita $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ / Danilo Oliveira de Souza. – 2009.
123 f. : il.

Orientador: Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando.
Co-Orientador: Humberto Belich Junior.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Perovsqita. 2. Spintrônica. 3. Raios X - Difração. 4. Raios X. 5. Absorção. I. Orlando, Marcos Tadeu D'Azeredo. II. Belich Junior, Humberto. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

CDU: 53



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

“Caracterização Estrutural, Morfológica e Magnética da Dupla Perovsquita $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ ”

Daniilo Oliveira de Souza

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção
do título de Mestre em Física.

Aprovada por:

Prof.^a. Dr.^a. Vera Lucia Mazzocchi (IPEN)

Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azevedo Orlando (Orientador - UFES)

Prof. Dr. Humberto Belich Junior (Co-Orientador - UFES)

Prof. Dr. José Alexandre Nogueira (UFES)

Vitória-ES, 26 de maio de 2009.

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos a todas aquelas pessoas que de algum modo contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado. Em especial, gostaria de lembrar algumas pessoas que me foram fundamentais:

Ao Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando, pelo trabalho de orientação, pela plena confiança na minha pessoa como aluno e por não medir esforços para que a pesquisa pudesse ser conduzida de modo a produzir um trabalho prazeroso e de qualidade.

Ao Prof. Dr. Humberto Belich Jr., pela co-orientação, amizade e apoio.

Aos Pesquisadores Hamilton Corrêa (UFMS) e Eduardo Granado (Unicamp). Esse pelas medidas magnéticas realizadas e aquele pelas opiniões e sugestões fundamentais para o andamento do trabalho. Ainda, ao pesquisador Carlos Augusto Cardoso Passos e aos colegas José Luís Passamai Jr. e Valdi Jr.

À minha mais que amiga Janaina Bastos Depianti e a Letícia Kuplich.

À agência de fomento CAPES, pelo apoio financeiro.

À Clarice de Almeida Fiorillo.

“Foi o tempo que gastaste com a tua rosa que fez tua rosa tão importante. [...]

Tu te tornas eternamente responsável pelo que te cativas. Tu és responsável pela tua rosa.”

O Pequeno Príncipe, Antoine de Saint - Exupéry

Resumo

Compostos com estrutura tipo perovskita dupla ordenada, $A_2B'B''O_6$ (onde A é um cátion divalente e B é um metal de transição) têm despertado grande interesse científico e tecnológico nos últimos anos. Esses materiais apresentam propriedades magnéticas bem definidas e fortemente correlacionadas com a estrutura, embora de maneira complexa. Esses e outros aspectos colocaram esses compostos como fortes candidatos para produzir dispositivos com aplicação na eletrônica de spin, ou spintrônica. Em especial, se destacam as perovskitas duplas com base de rênio, ou seja, aquelas em que o sítio B'' é ocupado por um átomo desse tipo. As perovskitas duplas têm sido estudadas desde a década de 1960, no entanto, o recente contexto tecnológico da spintrônica foi o grande responsável pelo desenvolvimento acelerado na área desses compostos. Este trabalho descreve a síntese e a caracterização estrutural e magnética da perovskita dupla Ca_2MnReO_6 através das técnicas de difração e absorção de raios x por luz síncrotron, microscopia eletrônica de varredura e medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura. As imagens de microscopia eletrônica mostraram uma homogeneidade de tamanho e forma das partículas na amostra. Utilizou-se o refinamento Rietveld para se obter os parâmetros estruturais do composto. Esse refinamento indicou uma fase cristalográfica única na amostra, além de fornecer dados para que fosse possível o cálculo da valência do Re nessa estrutura. Os resultados obtidos pelo Rietveld concordam com as medidas de absorção de raios x e indicam uma valência formal (ou efetiva) para o átomo de Re de +5,5. Isso é interpretado admitindo-se que existem na estrutura do composto átomos de Rênio com valência Re^{+5} e valência Re^{+6} , alternando com ligações onde os átomos de Mn apresentam, respectivamente, valência Mn^{+3} e Mn^{+2} . As medidas de susceptibilidade magnética indicam transição de fase em torno de 120 K e um estado tipo *spin glass* abaixo dessa temperatura. Um possível modelo para os resultados magnéticos pode ser dado admitindo uma contribuição pífia, ou nula, dos momentos magnéticos dos átomos de Re nessa dupla perovskita.

Abstract

Compounds with structure of ordered double perovskite, $A_2B'B''O_6$ (A being an alkaline-earth and B being a transition-metal in alternate sites) have attracted interest of the researches because their strong correlated structural and magnetic properties. Moreover, they are suitable candidates to produce devices with great application in spin-electronic, named “spintronics”. The special group of these compounds, the Re-based ordered double perovskites, i. e., the double perovskites where the B'' sites are occupied by Re atoms, have been studied since 1961. However, it was only at the last decade, in spintronics framework, that these compounds have received a special attention. This work describes the synthesis and characterization of Ca_2MnReO_6 ordered double perovskite. It does that by marking out sintered procedures and the structural and magnetic properties, which have been investigated by synchrotron x – ray powder diffraction, x – ray absorption spectroscopy and magnetic measurements. SEM images have shown homogeneity phase composition, the morphology and size of the ceramic grains. The Rietveld refinement has revealed a monophasic compound and it was used to determinate the lattice parameters. The x – ray absorption spectroscopy agrees with the diffraction results and point to a formal (or effective) valence for Re atoms as +5,5. An interpretation of this result is that there exists a mixed valence for Re atoms, balanced by mixed valence of Mn atoms. The magnetic susceptibilities measurements were performed with temperature variation and have pointed a paramagnetic phase transition in 120 K with a spin glass type state below this value. An explanation for the magnetic result may be given with assumption of low contribution magnetic moment of Re atoms, or a nonexistent one.

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Mecanismo de Dupla Troca proposto por Zener.	18
Figura 2.2 - (a) Funções de onda radiais [25]. Orbitais atômicos: (b) orbital s , para $n = 1$ e $n = 2$; (c) orbitais p ; (d) orbitais $3d_x^2 - y^2$ à esquerda e $3d_z^2$ à direita; (e) orbitais $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$, respectivamente.	24
Figura 2.3 - 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 [25].	26
Figura 2.4 - Ligação σ e π na molécula de etileno (C_2H_4). Enquanto as ligações σ se concentram no mesmo plano a ligação π (responsável pela ligação dupla do carbono) ocorre entre dois orbitais p simples e numa direção perpendicular à esse plano. Em especial, a ligação C – C se dá através de um orbital híbrido tipo sp^2	30
Figura 2.5 - Níveis energéticos de orbitais atômicos e orbitais moleculares [25].	33
Figura 2.6 - Formas dos orbitais d . Acima, orbitais t_{2g} ; abaixo, orbitais e_g	36
Figura 2.7 - Diagrama dos níveis de energia dos orbitais d num campo octaédrico.	39
Figura 2.8 - Complexos de spin alto e spin baixo. a) arranjo d^4 de spin alto (campo ligante fraco); b) arranjo d^4 de spin baixo (campo ligante forte).	41
Figura 2.9 - Estrutura cristalina da dupla perovskita mostrando os octaedros compartilhados [9].	44
Figura 2.10 - Esquerda: estrutura de uma dupla perovskita cúbica ideal. As linhas sólidas representam a célula unitária tetragonal. Direita: visão superior da célula unitária tetragonal mostrando as distorções. A linha fina é o parâmetro de rede da célula cúbica (esquerda) e pseudocúbica (direita).	45
Figura 2.11 - Diagrama esquemático dos níveis de energia de Sr_2FeMoO_6 . O nível de Fermi esta na banda formada exclusivamente pelas sub-bandas Fe ($t_{2g} \downarrow$) – O	

(2p) – Mo (t_{2g} ↓) [39]. O símbolo Δ_{ex} representa a energia de troca (emparelhamento de elétrons).....	49
Figura 2.12 - Diagrama de fase para A_2FeMoO_6 com dados de diversos autores (ver [39]). As áreas escuras correspondem à fase ferromagnética, enquanto as claras correspondem à fase paramagnética.	53
Figura 3.1 - Espectro de absorção típico mostrando as regiões de XANES e EXAFS.	67
Figura 3.2 - Arranjos ordenados dos spins dos elétrons, (a) ferromagnético; mostrando o tipo <i>canted</i> como caso particular de ferromagnetismo, (b) antiferromagnético; mostrando o tipo helicoidal como caso particular do antiferromagnetismo e (c) ferrimagnético [79].....	78
Figura 3.3 - Sumário da dependência da magnetização, ou o inverso da susceptibilidade, em função da temperatura. No comportamento ferrimagnético, C_A , N_{AA} , N_{BB} e N_{AB} são termos da expansão do campo molecular; ou campo de Weiss [89].....	80
Figura 3.4 - (a) Exemplo simples de frustração. Se os três spins estiverem orientados como indicado, o quarto apresentará frustração (os sinais se referem à troca) [87]. (b) Susceptibilidade AC em função da temperatura do Cu:Mn [91]. (c) Susceptibilidade DC do Ag:Mn [92].	81
Figura 3.5 - Esquema simplificado do funcionamento do susceptômetro AC.	82
Figura 4.1 - Imagens de microscopia da amostra produzida. No topo à esquerda, imagem em SE; abaixo à esquerda, a mesma imagem em BSD. À direita, identificação dos compostos nas áreas indicadas pelos círculos.	86
Figura 4.2 - Imagens de MEV de Ca_2MnReO_6 aplicadas em 8000x (acima) e 12290x (abaixo).	87
Figura 4.3 - Estrutura cristalina da perovskita gerada pelo PowderCell.	89
Figura 4.4 - Padrão de difração calculado e medido para a dupla perovskita. No “inset” nota-se a maior resolução e alinhamento do padrão feito no LNLS.....	89
Figura 4.5 - Resultado do refinamento Rietveld para o Ca_2MnReO_6 . Os parâmetros de ajuste são: $R_{wp} = 0,1093$; $R_p = 0,0877$; $\chi^2 = 2,448$ e $R_F^2 = 0,0466$	90

- Figura 4.6 - Detalhes da estrutura do $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ contruída à partir dos dados do refinamento Rietveld, (a), (b) e (d) representam uma visão planar da estrutura e (c) uma visão em perspectiva..... 93
- Figura 4.7 - (a) Coordenação dos átomos de oxigênio (vermelho) em torno do rênio (verde) e (b) em torno do manganês (cinza); mostra-se, ainda, as distâncias das ligações. 94
- Figura 4.8 - Espectro de Absorção da perovskita dupla $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e dos padrões ReO_2 e ReO_3 (com as linhas tracejada apontando a posição das respectivas bordas de absorção). As características *A*, *B*, *C* e *D*, além da posição da borda de absorção, são pontos que indicam uma semelhança maior com o espectro do ReO_3 96
- Figura 4.9 - Valores dos primeiros momentos (E_m) calculados e posições das WL para os compostos envolvidos na XAS..... 99
- Figura 4.10 - Curvas de magnetização em função da temperatura para campo aplicado (campo alto, de 5 T, e campo baixo). O triângulo indica a temperatura de irreversibilidade termomagnética. 100
- Figura 4.11 - Medidas de SQUID do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. 101
- Figura 4.12 - Medidas do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura feitas no PresLAB através de susceptibilidade AC. 102
- Figura 4.13 - Arranjo dos spins do Mn^{+2} e do Re^{+6} no $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$ de acordo com os dois modelos propostos por Popov *et al.* Os octaedros mais escuros contêm Mn, que tem momento magnético maior. 106
- Figura 4.14 - Ilustração esquemática da origem da frustração para a componente *y* do momento do Re. Para uma clareza na ilustração somente as componentes *x* (FM) e *y* (AFM) são mostradas. 108

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Relação de Raios Limitantes e Estruturas.....	26
Tabela 2.2 - Principais propriedades cristalográficas e físicas das duplas perovskitas ordenadas $A_2BB'O_6$; o fator de tolerância teórico (f) obtido da definição dada na equação e da tabela de Shannon; o fator de tolerância observado (f_{obs}) calculado das estruturas cristalográficas relatadas nas referências indicadas (ver referência [42]); grupo espacial cristalográfico relatado (H = hexagonal, e O = ortorrômbico para os casos onde se desconhece o grupo espacial); parâmetros de rede (a , b , c); distorção tetragonal (t) como definido na equação; estados de valência representativos dos átomos B e B' determinados de acordo com cada referência citada (ver referência [42]); temperatura de ordenamento magnético (PM = paramagnético para todo intervalo de temperatura, AFM = antiferromagnético, C = <i>canted</i> ferromagnetismo).....	48
Tabela 4.1 - Dados Cristalográficos de Ca_2MnReO_6 obtidos através de refinamento Rietveld.....	91
Tabela 4.2 - Coordenadas Atômicas e Parâmetros de deslocamento isotrópicos (em Å^2).....	91
Tabela 4.3 - Alguns Parâmetros Seleccionados; Distância e Ângulo da Ligações (Å , $^\circ$).....	92
Tabela 4.4 - Cálculo da valência do átomo de Re em Ca_2MnReO_6 a partir das distâncias entre o íon (Re ou Mn) e o oxigênio.....	95
Tabela 4.5 - Valência formal determinada por diferentes métodos a partir dos padrões usados (ver texto).....	98
Tabela 4.6 - Valores Calculados e Medidos para o Magnetón de Bohr Efetivo para Algumas configurações do Mn e Re.....	104
Tabela 4.7 - Parâmetros magnéticos refinados do Sr_2MnReO_6 para $T = 8 K$ em três modelos: um com simetria $P2_1/n$ e dois com simetria $P2_1'/n'$ – com e sem um momento ordenado do Re.....	107
Tabela 4.8 - Comparação entre os parâmetros dos compostos Ca_2CrReO_6 e Ca_2MnReO_6	112

Sumário

Resumo	v
Abstract.....	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	x
Sumário.....	xi
Capítulo 1 Introdução	13
Capítulo 2 Duplas Perovskitas Ordenadas.....	17
2.1 - Histórico	17
2.2 - Conceitos Básicos e Fundamentais	21
2.2.1 - Ligações Químicas e Orbitais Atômicos.....	22
2.2.2 - Teoria dos Orbitais Moleculares	30
2.2.3 - Compostos de Coordenação	35
2.3 - Propriedades Estruturais e Magnéticas	43
2.3.1 - Estrutura Cristalográfica	43
2.3.2 - Correlação Entre Estrutura Eletrônica e Magnetismo.....	49
Capítulo 3 Materiais e Métodos.....	56
3.1 - Síntese das Amostras.....	57
3.2 - Caracterização Estrutural das Amostras.....	58
3.2.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
3.2.2 - Análise Cristalográfica.....	61
3.3 - Absorção de Raios X (XAS)	66
3.4 - Susceptibilidade Magnética.....	68

3.4.1 - Breve Teoria do Magnetismo.....	68
3.4.2 - Medidas de Susceptibilidade Magnética.....	82
Capítulo 4 Resultados e Discussões.....	85
4.1 - Resultados das Medidas de Microscopia (MEV).....	85
4.2 - Resultados da Difração de Raios X.....	88
4.3 - Resultados da Absorção de Raios X (XAS).....	96
4.4 - Resultados das Medidas Magnéticas.....	100
Capítulo 5 Conclusões.....	109
Referências Bibliográficas.....	114

Capítulo 1

Introdução

OS ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO com estrutura similar ao titanato de cálcio (CaTiO_3), conhecido como perovskita, oferecem um campo de grande interesse para a Física Moderna, seja do ponto de vista teórico, experimental, ou visando aplicações tecnológicas. Geralmente são materiais cerâmicos que combinam elementos metálicos e não-metálicos, na maioria das vezes o oxigênio, e têm um arranjo atômico específico. Eles têm atraído atenção dos pesquisadores interessados na variedade de fenômenos de transporte apresentados por materiais com essa estrutura, de fórmula química ABX_3 e rotulados como perovskitas. 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, o que resulta na interação entre as propriedades estruturais, magnéticas e eletrônicas dos compostos, criando assim uma rica variedade de fases. Um exemplo significativo do papel das perovskitas na Física Moderna é dado pelos compostos cerâmicos que apresentam supercondutividade de alta temperatura, denominados *high- T_c* .

Os óxidos de valência mista como as manganitas (óxidos de manganês), cuja fórmula química é dada por $R_{1-x}A_x\text{MnO}_{3+d}$, 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 Grumberg) a receberem o prêmio Nobel, em 2007, pela descoberta da magnetoresistência colossal [2]. Essa descoberta abriu caminho para a eletrônica de spin, também

chamada de magnetoeletrônica ou spintrônica¹[3], através do projeto e construção de dispositivos do tipo junções de tunelamento magnético, memórias magnéticas não voláteis de computadores e uma série de outros dispositivos que utilizam esse fenômeno [4].

Nesse campo, as manganitas têm seus estudos primordiais na década de 1950. Nesse tempo 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 [5]. 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 [6] e o efeito Jahn-Teller [7].

A configuração estrutural desses compostos causa interferência entre os orbitais atômicos, formando orbitais moleculares susceptíveis a modificações do campo cristalino. Os orbitais *d* são os tipos de orbitais utilizados para descrever a formação das ligações em compostos com coordenação. A teoria do campo ligante representa uma modificação da teoria do campo cristalino para abrigar as contribuições das ligações covalentes [8].

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

¹ Spintrônica é o neologismo usado para designar a eletrônica baseada no transporte do spin do elétron, e que foi introduzida pela primeira vez em 1996 para designar um programa da Agência de Projetos de Pesquisa de Defesa Avançada dos Estados Unidos (DARPA, em inglês).

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 que se tenha um grande número de perovskitas simples, ABX_3 , o número de compostos é multiplicado quando um ou mais dos íons originais são substituídos por outros íons. Na maioria dos casos esta substituição acontece nos sítios dos cátions e gera um grupo numeroso de compostos conhecidos como perovskitas duplas ordenadas, $A_2BB'X_6$; onde A é ocupado por um íon alcalino-terroso ou terra-rara e os sítios B são ocupados alternadamente por íons de algum metal de transição.

O objetivo deste trabalho é descrever a síntese e a caracterização estrutural e magnética do composto do tipo dupla perovskita ordenada Ca_2MnReO_6 (CMRO).

As amostras foram analisadas utilizando a técnica de difração de raios x de pó (XPD) para determinação da estrutura cristalográfica. Uma análise morfológica foi realizada usando microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além disso, medidas de susceptibilidade magnética AC e absorção de raios x também foram tomadas, a fim de se obter a caracterização magnética do composto e o estado de valência do átomo de Re, correlacionando, assim, essas duas grandezas.

Considerando os objetivos descritos acima, esta dissertação está dividida da seguinte forma:

No Capítulo 2 contextualizamos o problema através de um histórico do estudo das duplas perovskitas e os avanços obtidos nessa área. Tratamos das principais características estruturais desses compostos, definindo o fator de tolerância e analisando as possíveis distorções decorrentes na estrutura. Descrevemos esses aspectos correlacionando-os com algumas propriedades magnéticas mais comuns e que são recorrentes em estudos nesse tema. Também, descrevemos de forma sucinta alguns conceitos fundamentais objetivando dar maior clareza conceitual para o trabalho.

No Capítulo 3 são descritas as técnicas e instrumentação utilizada na pesquisa. Procuramos ser breves, porém concisos, na descrição das técnicas, fundamentação matemática e condições experimentais na síntese da amostra, em sua caracterização cristalográfica através de XPD (*X – ray Powder Diffraction*, difração de raios X de pó) e análise (refinamento) de Rietveld, na absorção de raios X utilizando radiação síncrotron, na caracterização micro estrutural por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), e na susceptibilidade magnética (χ) AC e DC *SQUID*.

No Capítulo 4 os resultados das medidas são apresentados e os aspectos mais importantes destes resultados são apontados e discutidos. Damos uma ênfase maior na caracterização estrutural porque acreditamos que ela forma o alicerce para o entendimento das demais propriedades (magnéticas e de transporte, por exemplo), tendo em vista a enorme correlação entre esses parâmetros, como será exposto nos capítulos posteriores.

No Capítulo 5 mostramos as conclusões do estudo ressaltando, novamente, a caracterização estrutural e sua correlação com as demais propriedades.

Ainda no Capítulo 5, uma breve perspectiva da continuação da pesquisa é apresentada. Dada a rica possibilidade de fenômenos envolvidos nestes sistemas físicos (as duplas perovskitas), as possíveis e promissoras aplicações (spintrônica, computação quântica, dispositivos nanoestruturados, entre outros), e a grande variedade de parâmetros, propomos a substituição parcial dos átomos de Mn localizados em um dos sítios *B* por átomos de Cr. Com essa substituição, podemos estudar a variação na temperatura de transição de fase e o próprio estado magnético e estrutural. Além disso, aplicando uma variação de pressão tanto na estrutura original $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$, quanto na estrutura dopada, podemos avaliar as modificações ocorridas; novamente, nos aspectos estruturais e magnéticos.

Capítulo 2

Duplas Perovsquitas Ordenadas

2.1 - Histórico

PEROVSQUITAS COM COMPORTAMENTO FERROMAGNÉTICO em temperaturas próximas a do ambiente foram primeiramente relatadas pelos físicos holandeses Jonker e Van Santen [5] em 1950, no estudo pioneiro em manganitas $AMnO_3$ (onde A é um íon divalente ou trivalente). A principal contribuição desse trabalho foi a reveladora correlação entre a temperatura de Curie T_C , a resistividade ρ e a magnetização de saturação M_S de algumas dessas manganitas (inclusive foram esses próprios pesquisadores que cunharam o termo manganita, um neologismo do inglês *manganise perovskite* para *manganite*).

Nesses compostos, a existência de valências mistas nos átomos de manganês através da transferência de elétrons pelos orbitais do oxigênio foi usada para explicar o comportamento ferromagnético via mecanismo de dupla troca proposto por Zener [6].

A proposta de Zener [6] descreve um novo tipo de interação para explicar a condutividade nas manganitas que apresentavam valência mista, bem como o comportamento ferromagnético encontrado nos trabalhos de Jonker e van Santer. No seu estudo, Zener [6] explicou essas duas propriedades com base na hipótese de os elétrons nos átomos de manganês Mn^{+3} e Mn^{+4} pudessem “transitar” entre eles tendo como mediador o átomo de oxigênio, o que explicaria a condutividade

desses compostos (Figura 2.1). Ainda, calculou que o estado mais favorável energeticamente entre os elétrons dos dois átomos de manganês favoreceria o acoplamento ferromagnético entre eles, isto é, nesses dois átomos (Mn^{3+} e Mn^{4+}) os elétrons de valência têm spins paralelos. A essa interação Zener [6] chamou de *dupla troca*. Ainda que incompleto, esse trabalho constitui a base do modelo para o entendimento dos óxidos magnéticos [6].

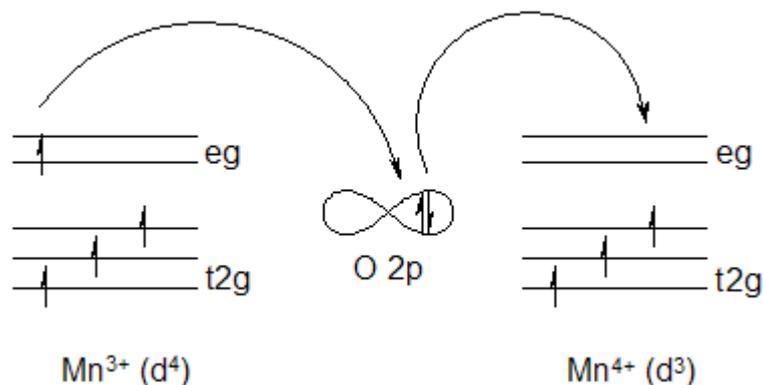


Figura 2.1 - Mecanismo de Dupla Troca proposto por Zener.

Essa descoberta encorajou mais estudos em óxidos que poderiam mostrar ferromagnetismo em altas temperaturas via algum mecanismo de transferência de elétrons entre metais de transição de valência mista, em análogo ao observado nas manganitas.

Foi em 1961 que se publicou o primeiro trabalho sobre duplas perovskitas com comportamento ferromagnético acima da temperatura ambiente (esse estudo foi realizado por J. Longo e R. Ward [10] que sintetizaram duplas perovskitas com base de rênio, $A_2B\text{ReO}_6$; onde o sítio B' é ocupado por um átomo de rênio e com o sítio B sendo ocupado por um outro metal de transição). Destaca-se nesse trabalho a atenção dada ao fato de que já é especulada uma relação entre estrutura e propriedades magnéticas, além da incompatibilidade na explanação das próprias propriedades magnéticas com as teorias conhecidas, isto é, a dificuldade de explicar as propriedades magnéticas em termos da interação entre os átomos dos sítios B .

Em experimentos posteriores (1962) Longo e Ward [11] se juntaram a A. W. Sleight [12] para estudar as propriedades magnéticas e elétricas nesses materiais (esse último, conduzido por Sleight *et al* [12] em 1972). Naquele trabalho [11], relataram a dificuldade de se produzir amostras monofásicas ou livres de impureza com relação à magnetização dos compostos, além disso, descreveram a divergência das

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

Motivados por esses resultados encontrados em perovskitas com base de rênio seguiram-se, então, estudos nessa área com variações de elementos na posição do sítio B' ; foram estudadas duplas perovskitas com base de molibdênio (Mo) e tungstênio (W) [13]. Esses resultados mostraram que o ferromagnetismo acima da temperatura ambiente era de fato possível em alguns desses compostos. A partir desses estudos na década de 60, formatou-se o conceito de que as regras de supertroca não davam conta de explicar o ordenamento ferrimagnético dos sítios B e B' nesses compostos. Ainda, descobriu-se o inesperado comportamento altamente condutor dos compostos A_2FeMoO_6 e A_2FeReO_6 [12]. Todas essas descobertas levaram a comunidade científica à crer que a física envolvida nesses compostos era muito mais rica que o esperado.

Ainda que alguma pequena atividade de pesquisa tenha se mantido nas três décadas seguintes nessa classe de materiais, a publicação de Kobayashi *et al* [14] em 1998 sobre as propriedades semi-metálicas do Sr_2FeMoO_6 engatilhou um interesse renovado nesses compostos no contexto de suas potenciais aplicações no campo da eletrônica de spin. Esse trabalho inovador teve seu foco exatamente nas propriedades de magnetorresistência desse material. Além disso, o trabalho sugere, com base nos dados encontrados de alta variação da resistividade à baixos campos aplicados (principalmente através de cálculos de estrutura eletrônica associados à medidas de resistividade e magnetorresistência em função da temperatura), que esse composto pode ser largamente explorado, no contexto da eletrônica de spin ou spintrônica.

De fato, a spintrônica é o novo paradigma da eletrônica baseada no grau de liberdade de spin do elétron [15, 16, 17]. É o campo emergente da ciência e tecnologia que provavelmente terá maior impacto significativo em todos os aspectos da eletrônica. Nessa tecnologia não é a carga do elétron, mas o spin quem carrega informação. Isso oferece uma gama enorme de oportunidades para uma nova geração de dispositivos combinando microeletrônica padrão com efeitos que

dependem do spin do elétron. Efeitos esses que surgem da interação entre o spin dos portadores de carga e as propriedades magnéticas do material. Dispositivos operando de maneira tal que gerem correntes de spins polarizados, semicondutores atuais com adição desse grau de liberdade, por exemplo, teriam a vantagem de serem não voláteis, consumindo menos energia e aumentando a capacidade de processamento, aliado a diminuição do tamanho dos dispositivos [18, 19]. Hoje, acredita-se que a fusão da eletrônica, fotônica e magnetismo levarão à dispositivos spintrônicos multifuncionais tais como spin-FET (Field Effect Transistor), spin-LED (Light Emitting Diode) e spin RTD (Resonant Tunneling Device), *switches* ópticos operando em frequências de tera-hertz, e *bits* quânticos para computação quântica e comunicação [20, 21, 22].

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

Com relação à dupla perovsquta título do trabalho, $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$, ela foi sintetizada pela primeira vez por Sleight, Longo e Ward [11] em 1962. Usando a reação estequiométrica



descreveram a estrutura desse composto utilizando os padrões gerados pela técnica de difração de raios x de pó; atribuíram à ela uma estrutura ortorrômbica. Ainda, usando medidas de magnetização de saturação, encontraram um momento magnético $\mu = 0,23 \mu_B$; quando o previsto (pela aproximação de *spin only*) seria $\mu = 1,0 \mu_B$ e $\mu = 2,0 \mu_B$ para o Re^{V} e Re^{VI} , respectivamente.

Um único outro registro nesse composto foi realizado mais recentemente (2004) por Kato e colaboradores [23]. Esses pesquisadores trataram de estudar as propriedades elétricas e magnéticas de uma série enorme de duplas perovsquitas com base de Re. Determinaram diversos parâmetros estruturais desses materiais (usando difração de raios x de pó e difração de nêutrons), como parâmetros de rede,

distância e ângulo da ligação $M - O$ e $Re - O$, entre outros. Para o composto título, encontraram uma estrutura de simetria monoclinica, de fase ferromagnética com temperatura de transição $T_C = 110$ K, magnetização de saturação sob campo de 5 T igual a $M_S = 0,9 \mu_B$, além de uma magnetização espontânea $M_r = 0,5 \mu_B$, força coerciva $H_C = 4$ Tesla e um caráter isolante. Ainda, avaliaram os estados de valência do rênio e do manganês pelas das somas das valências de ligação (*bond-valence*, V) calculadas através das distâncias das ligações $Re - O$ e $Mn - O$. Por esse método, a valência de ligação S_{ij} entre o i -ésimo e o j -ésimo átomo é definida pela expressão:

$$S_{ij} = \exp\left\{\frac{(d_o - d_{ij})}{0,37}\right\}, \quad (1)$$

(inicialmente demonstrada em [24]), onde d_{ij} é o comprimento da ligação entre o i -ésimo e o j -ésimo átomo e d_o é um parâmetro de valência que é empiricamente determinado para o par $i - j$. Ambos estão na unidade de Å. A valência efetiva do i -ésimo elemento metálico é dada pela soma, $V_i = \sum_j S_{ij}$. Assim, calcularam para o Re, $V_i = 5,92$, o que indica um caráter hexavalente. Por fim, conjecturou uma possível explicação para o fenômeno metal – isolante desses compostos baseando-se na configuração de spin dos orbitais dos átomos do sítio B e B' , em nosso caso, o átomo de Mn e Re, respectivamente (ver [23]).

2.2 - Conceitos Básicos e Fundamentais

As perovsquitas duplas estão inseridas em uma classe de materiais cujas propriedades físicas estão diretamente relacionadas à sua estrutura cristalina e ao modo com que os íons que formam a estrutura se ligam entre si. Isso nos remete ao tipo de ligação química que há entre eles. Dessa maneira, faz-se necessário entender muito bem alguns conceitos que permeiam a fronteira da física e da química para que haja um mínimo de compreensão dos fenômenos que cercam as propriedades desses compostos. Alguns deles, apesar de serem simples, estão inseridos em um contexto tal que os torna fundamentais no entendimento de

algumas propriedades básicas. Podemos citar, por exemplo, o momento magnético, que depende da maneira com que os spins estão distribuídos nos orbitais atômicos.

A revisão que se segue é baseada em livros básicos de química inorgânica [25] e segue um roteiro que envolve a maioria do conhecimento básico e necessário (de maneira sucinta) na compreensão das duplas perovsquitas. Têm-se como objetivo dessa seção contextualizar os conceitos mais simples com os aspectos fenomenológicos encontrados em sistemas como os que as duplas perovsquitas fazem parte, como será visto na próxima seção que trata das propriedades estruturais e magnéticas desses materiais. De maneira nenhuma temos a intenção de esgotar o assunto que será abordado nas seções que se sucedem. Entretanto, não nos deixamos guiar apenas por textos introdutórios (principalmente no tema abordado na próxima seção), de modo que algumas referências bibliográficas mais avançadas serviram de guia para a confecção desses parágrafos (por exemplo [26]).

2.2.1 - Ligações Químicas e Orbitais Atômicos

Os orbitais dos átomos surgem quando resolvemos a equação de Schrödinger e encontramos diversas funções de onda para descrever o estado do elétron; deixando transparecer a dependência nos números quânticos n , l , m ... Uma análise de todas as soluções permitidas para a equação de onda mostra que os orbitais se classificam em grupos.

No primeiro grupo, o valor da função de onda Ψ e, portanto, a probabilidade de se encontrar um elétron $|\Psi|^2$, é igual em todas as direções. A função de onda Ψ depende somente da distância r ao núcleo; $\Psi = f(r)$. Esse fato leva a um orbital esfericamente simétrico, o orbital s .

No segundo grupo, Ψ depende tanto da distância ao núcleo como da direção no espaço (x , y ou z). Esses são os orbitais p e são triplamente degenerados, quando o número quântico $l = 1$, temos $m = -1, 0, +1$. Assim, os três orbitais são iguais em energias e forma, mas apontam em direções diferentes; podem ser representados por $\Psi_x = f(r) \cdot f(x)$, $\Psi_y = f(r) \cdot f(y)$, $\Psi_z = f(r) \cdot f(z)$.

Assim, podemos compor os orbitais s , p , d e f que têm suas origens nos nomes das linhas espectrais atômicas dos elementos, *sharp*, *principal*, *diffuse* e *fundamental*.

Na verdade, a dependência das funções Ψ 's com seus números quânticos surge naturalmente quando resolvemos a equação de Schroedinger para o átomo de hidrogênio em coordenadas esféricas (aproximação de um elétron). Após usar o método de separação de variáveis, constatamos que a função radial $R(r)$ depende dos números quânticos n e l . A função angular $\Theta(\theta)$ depende dos números quânticos l e m . E a outra função angular $\Phi(\varphi)$ tem uma dependência no número quântico m .

Dessa maneira, podemos representar a probabilidade de encontrar o elétron em termos das componentes radiais e angulares separadamente, ou obter uma completa representação da probabilidade de encontrá-lo tomando o quadrado da função de onda total, $\Psi_{r,\theta,\varphi}^2 = R_{nl}^2(r) \cdot Y_{lm}^2(\theta,\varphi)$.

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

1. É mais conveniente visualizar a função de onda angular como uma superfície-limite sólida e fechada de modo que, por exemplo, 90% da densidade eletrônica esteja contida nesse volume. Deve-se frisar que Ψ é uma função contínua, como se percebe da Figura 2.2(a), onde as superfícies partem da origem (núcleo atômico). A densidade eletrônica é nula na origem no caso de orbitais p , de modo que alguns textos mostram um orbital p como sendo duas esferas que não se tocam.
2. Esses desenhos mostram a simetria dos orbitais $1s$, $2s$ e $3d$. Contudo, nos casos dos orbitais $2s$, $3s$, $4s$... $3p$, $4p$... $4d$, $5d$... o sinal (a simetria) muda dentro da superfície-limite do orbital. Esse fato pode ser facilmente visualizado pelo aparecimento de nós nos gráficos das funções radiais (Figura 2.2(a)).

3. $|\Psi|^2$ representa a probabilidade total de encontrar um elétron. Uma representação dessas funções está na Figura 2.2(b) – (e); note que (d) e (e) apresentam as simetrias das funções (dadas pelas cores diferentes). Os orbitais não estão representados em escala. Note que os orbitais p não são simplesmente duas esferas, mas elipsóides de revolução. Assim, o orbital $2p_x$ é esfericamente simétrico em torno do eixo x , mas não tem simetria esférica em outras direções. O raciocínio análogo funciona para os demais orbitais.

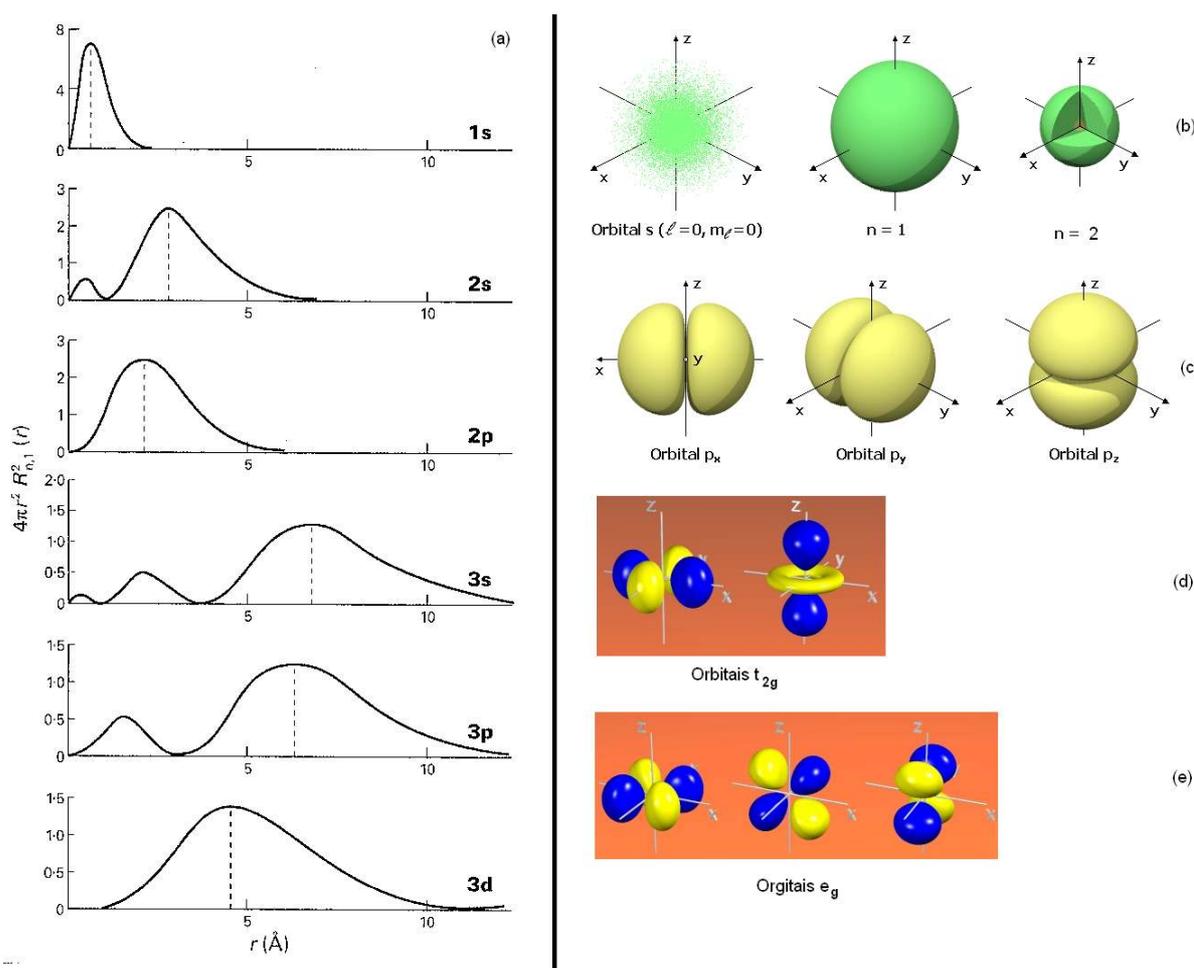


Figura 2.2 - (a) Funções de onda radiais [25]. Orbitais atômicos: (b) orbital s, para $n=1$ e $n=2$; (c) orbitais p [27]; (d) orbitais $3d_{x^2-y^2}$ à esquerda e $3d_{z^2}$ à direita; (e) orbitais $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$, respectivamente [28].

Os átomos formam moléculas para atingir um nível energético favorável. A formação de ligações químicas envolve normalmente só os elétrons mais externos do átomo. Os átomos adquirem uma forma estável de três maneiras, dando origem às ligações iônicas, covalentes e metálicas; perdendo, recebendo ou compartilhando elétrons.

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

LIGAÇÃO IÔNICA

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

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

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

Se a relação de raios for maior que 0,155, será possível alojar três íons X^- em torno de cada íon A^+ . À medida que o tamanho relativo do cátion aumenta a relação de raios também aumenta. Assim, a partir de um dado ponto (quando a relação exceder 0,225) será possível alojar quatro íons em torno de um dado íon. O mesmo raciocínio pode ser empregado para o caso de seis íons em torno de um dado íon. Os números de coordenação 3, 4, 6 e 8 são comuns, e as correspondentes relações limites entre os raios podem ser determinadas a partir das considerações geométricas, como mostradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Relação de Raios Limitantes e Estruturas [25].

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

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

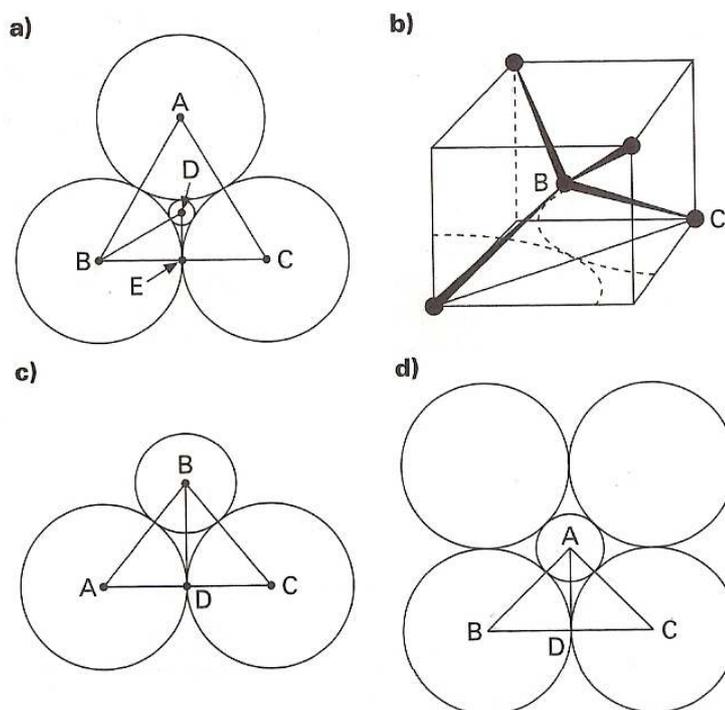


Figura 2.3 - Relação dos raios limitantes para os números de coordenação 3, 4 e 6. (a) seção transversal através de um triângulo plano; (b) tetraedro inscrito em um cubo; (c) diagrama para o caso tetraédrico; (d) seção transversal para um arranjo octaédrico [25].

Número de coordenação 3 (trigonal plana)

A Figura 2.3(a) mostra um íon positivo pequeno de raio r^+ , em contato com 3 íons negativos maiores de raio r^- . Obviamente, temos que

$$AB = BC = AC = 2r^-, \quad BD = r^+ + r^-.$$

Além disso, o ângulo A-B-C e D-B-E são, respectivamente, iguais a 60° e 30° . Segue da trigonometria que

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

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

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

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

e portanto,

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

Número de coordenação 4 (tetraédrico)

Na Figura 2.3(b) é mostrado um tetraedro inscrito dentro de um cubo. Uma parte dessa estrutura tetraédrica é mostrada na Figura 2.3(c). Pode-se observar o ângulo de $109^\circ 28'$, ABC , característico do tetraedro. Logo o ângulo ABD corresponde à metade, ou seja, $54^\circ 44'$. No triângulo ABD

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

Determinando-se o recíproco, temos que

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

Rearranjando,

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

Número de coordenação 6 (octaédrico)

A seção transversal de um sítio octaédrico é mostrada na Figura 2.3(d), onde o íon positivo menor (de raio r^+) toca os seis íons negativos maiores (de raio r^-) (note que somente quatro dos íons negativos estão representados na figura, estando os demais íons negativos um acima e outro abaixo do plano da página). É evidente que $AB = r^+ + r^-$, $BD = r^-$ e o ângulo ABD é igual a 45° . Considerando o triângulo ABD :

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

Determinando o recíproco dessa expressão, temos que

$$\frac{r^+ + r^-}{r^-} = \frac{1}{0,7071} = 1,414 \Rightarrow \frac{r^+}{r^-} + 1 = 1,414 \Rightarrow \frac{r^+}{r^-} = 0,41.$$

Sobre a relação de raios, supomos de antemão que a ligação é 100% iônica. Consideramos, também, que os íons têm a forma esférica, o que é razoável para elementos que não fazem parte do grupo dos metais de transição. Esse grupo tem orbitais d parcialmente preenchidos e não são esféricos. Porém, ao contrário dos íons que apresentam distorção pela presença de um par inerte, os íons de metais de transição geralmente têm um centro de simetria. O arranjo 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.

LIGAÇÃO COVALENTE

A teoria da ligação de valência foi proposta por Linus Pauling [29, 30] e foi largamente utilizada no período de 1940 a 1960, mas foi sendo substituída por

outras teorias. Contudo, ela ainda nos fornece uma boa direção de como lidar com orbitais atômicos e a hibridização dos elementos.

Basicamente, a teoria de Linus Pauling descreve que elétrons de orbitais desemparelhados tendem a se combinar com outros átomos que também possuam elétrons desemparelhados, de modo que pares eletrônicos sejam formados até que todos os átomos envolvidos atinjam uma estrutura estável. A forma da molécula resultante é determinada fundamentalmente pelas direções em que apontam os orbitais.

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

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

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

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

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

Ligações σ e π

As ligações σ se caracterizam pelo fato da densidade eletrônica se concentrar entre os dois átomos e sobre o eixo que os une. Ligações duplas ou triplas decorrem da interação lateral dos orbitais, dando origem a ligações π (Figura 2.4). Nas ligações π a densidade eletrônica também se concentra entre os átomos, mas de um lado e do outro sobre o eixo que uni os dois átomos. A forma da molécula é determinada pela ligação σ (e pelos pares isolados), e não pelas ligações π . As ligações π simplesmente diminuem os comprimentos das ligações (o ângulo da ligação é reduzido). As ligações do tipo π são comuns em moléculas cujos elétrons dos átomos que a formam se ligam através de orbitais p .

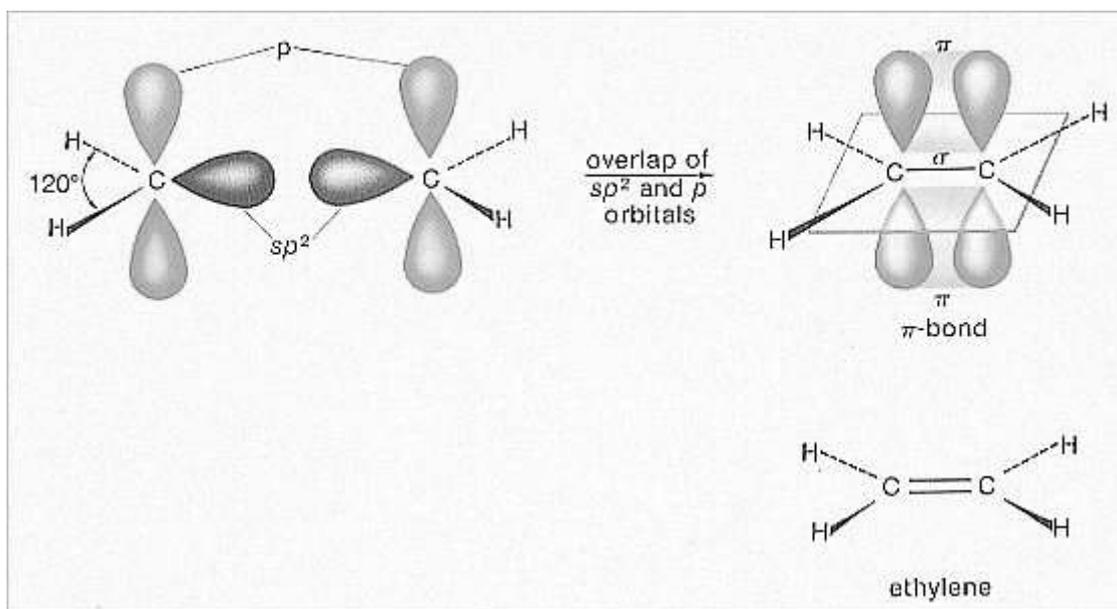


Figura 2.4 - Ligação σ e π na molécula de etileno (C_2H_4). Enquanto as ligações σ se concentram no mesmo plano a ligação π (responsável pela ligação dupla do carbono) ocorre entre dois orbitais p simples e numa direção perpendicular à esse plano. Em especial, a ligação $C - C$ se dá através de um orbital híbrido tipo sp^2 .

2.2.2 - Teoria dos Orbitais Moleculares

Na teoria da ligação de valência (dos pares eletrônicos) a molécula é considerada como sendo constituída por átomos, onde os elétrons ocupam orbitais atômicos.

Eles podem ou não estar hibridizados. Se hibridizados, orbitais atômicos do mesmo átomo se combinam para formar orbitais híbridos, que podem interagir mais efetivamente com os orbitais de outros átomos, formando, dessa forma, ligações mais fortes. Supõe-se, portanto, que os orbitais atômicos (ou os orbitais híbridos) permaneçam inalterados, mesmo que o átomo esteja quimicamente combinado formando uma molécula.

Na teoria dos orbitais moleculares (TOM) [31], 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 (CLOA) (Linear Combination of Atomic Orbitals = LCAO), que será descrita brevemente a seguir.

Considere duas funções de onda Ψ_A e Ψ_B que descrevem os elétrons de valência (os orbitais atômicos) de dois átomos A e 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 proporcional ao quadrado da função de onda:

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

No lado direito da equação, 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.

Para moléculas poliatômicas, a presença de muitos núcleos faz os cálculos de mecânica quântica muito mais complicados. Além disso, muito além do único

parâmetro que a função de onda depende (a distância entre os núcleos), em moléculas poliatômicas existe uma grande variação de parâmetros envolvidos para a forma da função de onda: ângulos e comprimentos entre as ligações, rotações, etc. Assim, torna-se necessário cálculos numéricos para encontrar a função de onda, a estrutura eletrônica ou as propriedades estruturais correlacionadas [32]. Dentre os métodos de cálculo, os mais conhecidos e usados são: o método semi-empírico, que usa um Hamiltoniano mais simples e se dispõe de parâmetros que são ajustados a fim de reproduzir resultados experimentais; *ab initio* ou primeiros princípios, que procura usar o Hamiltoniano mais correto possível, porém sua limitação se dá ao utilizar um conjunto de base finita para descrever a função de onda (os métodos baseados nas idéias de Hartree-Fock são exemplos); método da densidade funcional (*density-functional method*), que usa o cálculo da densidade eletrônica ao invés da função de onda e, daí, calcula-se energias e outras propriedades relacionadas.

Todos esses métodos são largamente usados no estudo das duplas perovsquitas e de suas propriedades estruturais, elétricas, térmicas e magnéticas.

Combinação de orbitais s e s

Se dois átomos que possuem elétrons de valência no orbital s se ligarem (como no caso da molécula de hidrogênio H₂) teremos duas combinações lineares possíveis das funções de onda, ou seja, uma em que os sinais das duas funções são iguais ou outra com sinais diferentes. Dessa maneira, os orbitais moleculares resultantes podem ser escritos como:

$$\Psi_g = N(\Psi_A + \Psi_B) \text{ ou } \Psi_u = N(\Psi_A - \Psi_B).$$

A função Ψ_g (do alemão *garade*, que significa par) provoca um aumento da densidade eletrônica entre os núcleos e, portanto, é um orbital molecular ligante. Associa-se a função Ψ_g uma energia menor que a dos orbitais atômicos originais. Já a função Ψ_u (também do alemão *ungarade*, ímpar) é constituída por dois lóbulos de sinais opostos, que se cancelam mutuamente e anulam a densidade eletrônica entre

os núcleos. A função Ψ_u descreve um orbital molecular antiligante, de energia mais elevada que os orbitais iniciais.

Analisando em termos de energia, percebemos que o orbital ligante Ψ_g passa por um mínimo, e a distância entre os átomos nesse ponto corresponde à distância internuclear entre os dois átomos quando eles formarem uma ligação. A energia do orbital molecular ligante é menor que a do orbital atômico por um valor Δ , denominada energia de estabilização (Figura 2.5). Analogamente, a energia do orbital antiligante aumenta de um valor correspondente a Δ . Numa molécula como a de H_2 os dois elétrons disponíveis ocupam o orbital ligante, isso resulta numa diminuição de energia equivalente a 2Δ , correspondente à energia de ligação. É somente por causa dessa estabilização do sistema que a ligação é formada.

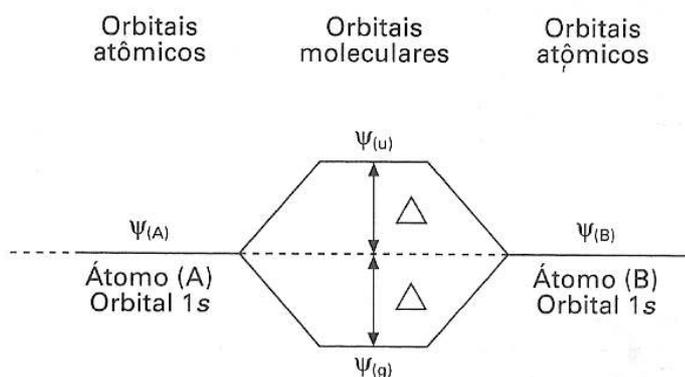


Figura 2.5 - Níveis energéticos de orbitais atômicos e orbitais moleculares [25].

Combinação de orbitais *s* e *p*

Um orbital *s* pode se combinar com um orbital *p*, desde que seus lóbulos estejam orientados ao longo do eixo que une os dois núcleos. Também pode ocorrer a formação de orbitais ligantes e antiligantes.

Combinação de orbitais p e p , p e d , d e d

Caso ocorra uma combinação cujos orbitais p estão orientados ao longo do eixo que une os dois núcleos, serão formados tanto um orbital ligante σ quanto um antiligante do tipo σ . Como exemplo, podemos pensar em dois átomos com elétrons de valência em um orbital p_x se aproximando para formar uma ligação covalente. Para orbitais p que estão orientados perpendicularmente, os orbitais moleculares são do tipo π . Como ilustração, se os dois átomos do exemplo anterior forem fazer uma segunda ligação covalente ela poderia ocorrer entre dois orbitais do tipo p_y . Ou seja, o que define uma ligação tipo σ ou π é exatamente a aproximação entre os dois orbitais tipo p envolvidos na ligação (Figura 2.4).

Ocorrem combinações ligantes e antiligantes entre orbitais p e d , mas como os orbitais não se encontram ao longo do eixo que une os dois núcleos, a interação deve ser do tipo π .

Para dois orbitais d chamamos os OM ligantes e antiligantes de δ e δ^* , respectivamente, tendo em vista o fato da simetria em torno do eixo internuclear ser diferente da simetria de π .

As combinações de orbitais atômicos vistas até aqui resultaram em um OM ligante de energia mais baixa e um OM antiligante de energia mais alta. Para obter um OM ligante com uma densidade eletrônica maior entre os núcleos, os sinais (simetria) dos lóbulos que interagem devem ser iguais. Para formação de um OM antiligante, os sinais dos lóbulos que interagem devem ser diferentes. Existem casos em que a estabilização decorrente de uma interação entre lóbulos de mesma simetria é desestabilizada por um número igual de interações de simetria de sinais opostos. Ou seja, não há variação de energia global do sistema, e essa combinação é denominada não-ligante.

Em resumo, podemos destacar que o foco principal da Teoria dos Orbitais Moleculares é oferecer a base necessária para tornar possível o cálculo numérico dos coeficientes das funções moleculares através dos mais diversos métodos de aproximação, *ab initio*, não empírico, semiquantitativo e semiempírico, bem como as aproximações relacionadas a essa teoria, incluindo o cálculo de funcional de

densidade. Muitos desses métodos visam encontrar a estrutura eletrônica real dos complexos de metais de transição e suas propriedades correlacionadas.

2.2.3 - Compostos de Coordenação

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

A teoria da coordenação de Werner (1893) [33] foi a primeira tentativa de explicar a ligação existente nos complexos de coordenação. Ele concluiu que esses compostos apresentam dois tipos de valência.

No estudo de compostos de coordenação o momento magnético desempenha um papel importante na determinação da estrutura dos complexos e suas propriedades. Ele pode ser determinado experimentalmente através de variadas técnicas; mede-se a susceptibilidade magnética através de um dos vários métodos existentes e, assim, pode-se calcular o momento magnético. Essa medida fornece informações sobre o número de elétrons com spins desemparelhados presentes no complexo. Tendo essa informação, é possível inferir como os elétrons estão arranjos e quais são os orbitais ocupados. A magnetoquímica dos elementos de transição fornece subsídios para se saber se os elétrons *d* estão ou não emparelhados. Essas medidas são de grande importância para se distinguir se um dado complexo octaédrico é de *spin alto* ou de *spin baixo*. Às vezes, é possível deduzir a estrutura do complexo apenas conhecendo-se seu momento magnético. Podemos encontrar, por exemplo, complexos que têm moléculas de água associadas à estrutura. Em muitos casos a água pode ou não estar coordenadas ao metal. Se ambas as estruturas existirem elas podem ser deduzidas a partir de suas propriedades magnéticas. Os valores dos

momentos dipolares também podem fornecer informações sobre a estrutura, mas somente no caso de complexos não-iônicos.

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

Ligações em Complexos de Metais de Transição

Em complexos de metais de transição os orbitais d são utilizados para a formação das ligações, portanto, é importante estudar suas formas e suas orientações no espaço. Os cinco orbitais d não são idênticos e podem ser divididos em dois grupos. No primeiro grupo temos os três orbitais t_{2g} (ou de), que possuem formas idênticas e seus lóbulos se situam entre os eixos x , y e z . No segundo grupo temos dois orbitais e_g (ou dg), que possuem formas diferentes e seus lóbulos se situam sobre os eixos do sistema de coordenadas (Figura 2.6).

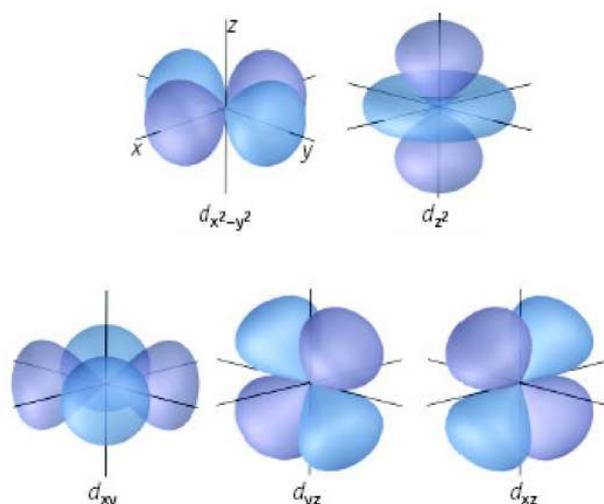


Figura 2.6 - Formas dos orbitais d . Acima, orbitais t_{2g} ; abaixo, orbitais e_g .

As três teorias que explicam as ligações entre o metal e os ligantes nos complexos são da década de 30: a Teoria da Ligação de Valência (desenvolvida por Pauling) [29], a Teoria do Campo Cristalino (proposta por Bethe [34] e van Vleck [35]) e a Teoria dos Orbitais Moleculares [31].

Na teoria da ligação de valência os compostos de coordenação contêm íons complexos, nos quais os ligantes formam ligações coordenadas com o metal. Assim, o ligante deve ter um par de elétrons livres e o metal um orbital vazio de energia adequada para formar a ligação. A teoria permite determinar quais são os orbitais atômicos do metal que são utilizados para formar as ligações. A partir desse dado, pode-se ter a forma e a estabilidade do complexo. Contudo, essa teoria apresenta duas limitações principais. A teoria não fornece nenhuma explicação para seus espectros eletrônicos. Além disso, a teoria não explica porque as propriedades magnéticas variam em função da temperatura. Ela supõe, ainda, a hibridação de orbitais *spd*. Por isso, foi substituída pela teoria do campo cristalino.

Na teoria do campo cristalino a força de atração entre o metal central e os ligantes do complexo é considerada como sendo de natureza puramente eletrostática. Assim, as ligações nos complexos podem ser consideradas como sendo oriundas de atrações do tipo íon-íon; com o metal de transição (o átomo central) sendo considerado como um íon positivo e rodeado por ligantes negativamente carregados ou, alternativamente, íon-dipolo onde as moléculas formam dipolo por possuírem pares de elétrons livres. A teoria é simples e tem sido utilizada com êxito na explicação dos espectros eletrônicos e das propriedades magnéticas dos complexos dos metais de transição, particularmente quando as interações covalentes entre o metal e o ligante são consideradas. A teoria do campo cristalino modificada para conter as contribuições covalentes é denominada **teoria do campo ligante**. São possíveis três tipos de interações: σ , π , ou $d\pi - d\sigma$ (retrodoação). Essa última decorre da interação π de orbitais *d* preenchidos do metal com orbitais *p* vazios dos ligantes.

Na teoria do campo cristalino são feitas as seguintes suposições:

1. Os ligantes são tratados como cargas pontuais.

2. Os elétrons do átomo central estão sob a ação de forças repulsivas provocadas pelos elétrons dos ligantes. Portanto, os elétrons ocupam os orbitais d mais afastados possível da direção de aproximação dos ligantes.
3. Não há interação entre os orbitais do metal e o dos ligantes.
4. Todos os orbitais d do metal têm a degenerescência removida pelos ligantes do complexo.

Na Teoria dos Orbitais Moleculares são integralmente consideradas as contribuições covalentes e iônicas. Embora essa teoria seja, provavelmente, a melhor para tratar a ligação química, ela não substitui totalmente as outras teorias. Isso porque os cálculos envolvidos são muitas vezes trabalhosos e demorados, implicando no uso de computadores por tempo prolongado para se chegar no resultado final. Além disso, uma descrição qualitativa quase completa das moléculas pode ser obtida por outros meios, que se valem da simetria e da teoria de grupos.

Complexos Octaédricos

Num complexo octaédrico o metal se situa no centro e os ligantes nos seis vértices de um octaedro. Os lóbulos dos orbitais e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}) se situam ao longo dos eixos x , y e z . Os lóbulos dos orbitais t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) se situam entre os eixos do sistema de coordenadas. Logo, pode-se inferir que a aproximação de seis ligantes, segundo as direções positivas e negativas dos eixos, aumentará muito mais a energia dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} (que se situam ao longo dos eixos) que a energia dos orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} (que se situam entre os eixos). Portanto, sob a influência de um campo octaédrico, os orbitais d se dividem em dois grupos de energias distintas.

Ao invés de tomar como referência o nível energético de um átomo metálico isolado, toma-se como sendo o zero de energia a média ponderada desses dois conjuntos de orbitais perturbados, ou seja, o baricentro do sistema. A diferença de energia entre os dois conjuntos de orbitais d é representada pelos símbolos Δ_o ou $10D_q$. Assim, os orbitais e_g têm uma energia equivalente a $+ 0,6 \Delta_o$ acima da média de energia, e os orbitais t_{2g} possuem um energia igual a $- 0,4 \Delta_o$ abaixo da média

(Figura 2.7). A magnitude da diferença de energia Δ_o entre os níveis t_{2g} - e_g pode ser facilmente medida registrando-se o espectro UV-visível do complexo ou a partir das energias reticulares, sejam experimentais ou calculadas usando a equação de Born-Landé [36].

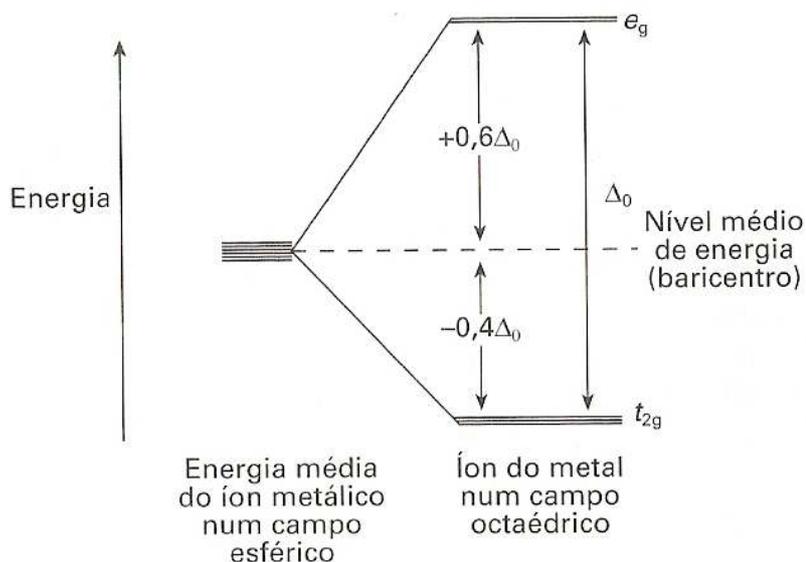


Figura 2.7 - Diagrama dos níveis de energia dos orbitais d num campo octaédrico.

A magnitude de Δ_o depende de três fatores:

1. Da natureza do ligante;
2. Da carga do íon metálico;
3. Do fato do metal pertencer à primeira, segunda ou terceira série de metais de transição.

A intensidade do campo cristalino Dq é determinada pela carga efetiva dos ligantes, pelo raio médio r dos orbitais d , assim como pela distância R entre o metal e os ligantes. O parâmetro do campo cristalino é dado (no SI) por [35]:

$$Dq = \left[\frac{1}{6} \frac{Ze^2 \langle r^4 \rangle_d}{(4\pi\epsilon_0)R^5} \right]. \quad (2)$$

Para o mesmo metal conectado a diferentes ligantes verifica-se que a energia de estabilização do campo cristalino (EECC) varia. Os ligantes que provocam apenas um pequeno desdobramento do campo cristalino são designados ligantes de campo fraco. Ligantes que provocam um grande desdobramento são denominados ligantes

de campo forte. Os ligantes mais comuns podem ser dispostos em ordem crescente em relação ao grau de desdobramento do campo cristalino Δ . Essa série é determinada experimentalmente e é difícil de ser explicada, pois, muitas vezes, incorpora tanto efeitos de ligações σ quanto π , além das ligações covalentes.

Há uma observação a ser feita sobre a distribuição de elétrons nos orbitais d quando temos complexos octaédricos. Espera-se que complexos de íons metálicos com configuração d^4 , por exemplo, tenham uma configuração eletrônica em concordância com a regra de Hund² (Figura 2.8(a)), ou seja, com apenas dois elétrons desemparelhados. Nesse caso os valores de energia de estabilização do campo cristalino serão iguais a $(4 \times -0,4 \Delta_o) = -1,6 \Delta_o$. Um arranjo eletrônico alternativo, que não segue a regra de Hund é mostrado na Figura 2.8(b). Nesse arranjo quatro elétrons estão desemparelhados, e a EECC é igual a $(3 \times -0,4 \Delta_o) + (0,6 \Delta_o) = -0,6 \Delta_o$. Nota-se que a EECC é maior que no caso anterior. Contudo, é necessário considerar a energia P para emparelhar os elétrons, de modo que a energia de estabilização total será igual a $-1,6 \Delta_o + P$. Esses dois arranjos diferem no número de elétrons desemparelhados. Aquele com maior número de elétrons desemparelhados é denominado de configuração de “spin alto”, e a outra configuração de “spin baixo”. Verificou-se que, de fato, ambas as situações são possíveis. Assim, o tipo de arranjo encontrado num determinado complexo depende dos valores de Δ_o e de P , ou seja, das magnitudes da energia necessária para promover um elétron do nível t_{2g} para o e_g (isto é, do desdobramento do campo cristalino Δ_o) e da energia necessária para emparelhar um elétron no nível de menor energia t_{2g} (isto é, P). P é constante para um dado íon metálico. Assim, o desdobramento do campo cristalino é determinado pela força do campo ligante; que segue uma série espectroquímica determinada experimentalmente que diz quais ligantes provocam um pequeno ou grande desdobramento do campo cristalino, respectivamente, *ligantes de campo fraco* e *ligantes de campo forte*³. Então, para um ligante de campo fraco será energeticamente favorável que os elétrons ocupem o nível superior e_g e formem um complexo de “spin alto”, ao invés de emparelhar os elétrons.

² Para uma descrição mais detalhada das regras de Hund consultar a seção 3.4.1, p. 54.

³ Para mais informações, sugerimos a leitura complementar, JÖRGENSEN, C.K.; *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, Oxford, 1962.

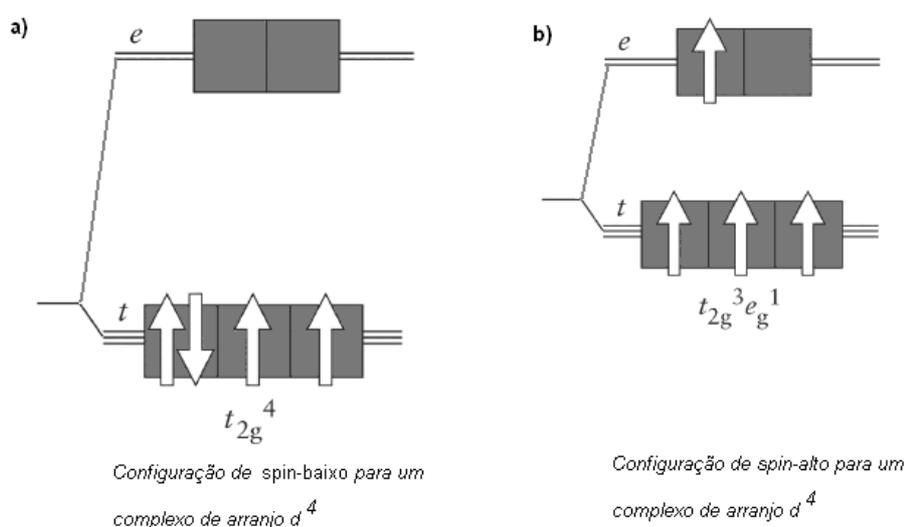


Figura 2.8 - Complexos de spin alto e spin baixo. a) arranjo d^4 de spin alto (campo ligante fraco); b) arranjo d^4 de spin baixo (campo ligante forte).

Argumentos semelhantes se aplicam aos complexos de íons metálicos com as demais configurações de orbitais d (d^5 , d^6 e d^7).

Em complexos octaédricos o preenchimento dos orbitais t_{2g} diminui a energia do complexo, isto é, para cada elétron adicionado a esses orbitais o complexo é estabilizado por um valor equivalente a $-0,4 \Delta_o$. O preenchimento dos orbitais e_g aumenta a energia do complexo de um valor igual à $+0,6 \Delta_o$ por elétron. Logo, a energia de estabilização do campo cristalino (EECC) é dada por:

$$EECC_{(\text{octaédrico})} = -0,4n(t_{2g}) + 0,6n(e_g),$$

onde $n(t_{2g})$ e $n(e_g)$ são os números de elétrons que ocupam os orbitais t_{2g} e e_g respectivamente. A EECC é igual a zero para íons com configuração d^0 e d^{10} , tanto em campos ligantes fortes ou fracos. A EECC também é igual a zero para a configuração d^5 em um campo fraco. Todos os demais arranjos apresentam alguma EECC que aumenta a estabilidade termodinâmica do complexo. Assim, muitos compostos de metais de transição apresentam uma energia reticular maior (obtidas por cálculos usando o ciclo de Born-Haber, que relaciona a energia reticular de um cristal com outros dados termodinâmicos) que aquela calculada com auxílio das equações de Born-Landé [36], Born-Meyer ou Kapustinskii [37].

Supondo conhecido o momento magnético e que ele é devido inteiramente aos spins de elétrons desemparelhados, pode-se utilizar a aproximação de "spin only" para determinar o valor de n , o número de elétrons desemparelhados. Os valores

calculados concordam razoavelmente bem com os valores encontrados para os complexos dos elementos da primeira série de transição,

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)}. \quad (3)$$

Uma vez conhecido o número de elétrons desemparelhados, pode-se empregar tanto a teoria da ligação de valência como a teoria do campo cristalino para determinar a geometria do complexo, o estado de oxidação do metal e, no caso de complexos octaédricos, se estão sendo utilizados orbitais *d* internos ou externos.

Deve-se observar que para elementos de segunda e terceira séries de transição, o momento angular orbital contribui para o valor de momento magnético. Além disso, pode ocorrer acoplamento spin-órbita e por causa disso a aproximação “spin only” não é mais válida, havendo um forte grau de paramagnetismo dependente da temperatura. O acoplamento spin-órbita remove a degenerescência dos níveis de menor energia do estado fundamental. Assim, a energia térmica possibilita o preenchimento de vários níveis de energia.

Vimos que a teoria do campo cristalino se baseia na atração puramente eletrostática. Apesar disso, consegue-se explicar muito bem a maioria das estruturas de compostos de coordenação bem como seus espectros e suas propriedades magnéticas. A desvantagem dessa teoria é que ela ignora as evidências de que interações covalentes ocorrem em pelo menos alguns complexos.

Podemos, no entanto, estender a Teoria do Campo Cristalino incorporando o caráter covalente das ligações. Na interpretação dos espectros é introduzido o parâmetro *B* de repulsão intereletrônica de Racah [38]. Ele permite considerar a ocorrência de covalência decorrente da não-localização dos elétrons *d* do metal para os ligantes. Se *B* for inferior ao valor para o íon metálico livre, então os elétrons *d* não estão localizados sobre os ligantes. Quanto menor for o valor de *B*, maior será o grau de não localização e o caráter covalente da ligação. De modo semelhante, é possível introduzir um fator de não localização eletrônica *k* na interpretação das propriedades magnéticas.

2.3 - Propriedades Estruturais e Magnéticas

2.3.1 - Estrutura Cristalográfica

As perovskitas duplas ordenadas ($A_2BB'O_6$) apresentam-se como uma estrutura modificada da perovskita (ABO_3 , cuja estrutura ideal é cúbica e pertence ao grupo espacial $Pm3m$, nº 221), onde octaedros de BO_6 e $B'O_6$ formam um arranjo alternado dentro de duas redes cúbicas de face centrada (fcc) que se sobrepõem (Figura 2.9, à seguir). Os sítios A (amarelo) são ocupados por metais alcalinos ou terras raras enquanto os sítios B correspondem a metais de transição (octaedros azuis e violetas, alternadamente, compartilhados e cercados por íons de oxigênio em vermelho). Os octaedros têm seus eixos orientados ao longo das arestas da célula e estão unidos pelos vértices, formando um arranjo tridimensional; esse arranjo contém espaços que são ocupados pelos átomos A . Esse cátion ocupa a posição do corpo centrado e é cercado por 12 átomos de oxigênio (ânion); cada átomo B (B') está no centro de seis átomos de oxigênio situados nos vértices de um octaedro regular e, por fim, cada oxigênio é coordenado por um cátion B , um B' e quatro cátions A .

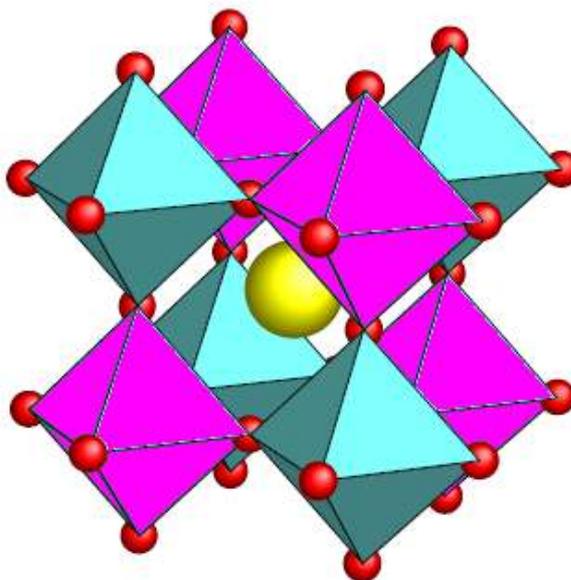


Figura 2.9 - Estrutura cristalina da dupla perovskita mostrando os octaedros compartilhados [9].

Para uma estrutura ideal de uma dupla perovskita assume-se uma simetria cúbica, exatamente análoga ao caso da perovskita simples. Portanto, para a maioria dos casos (Ex. $\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$) a estrutura pode ser descrita como sendo cúbica e pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$. No entanto, esta estrutura apresenta em geral distorções (*tiltings*) em função da temperatura ou do raio iônico do átomo que ocupa o sítio *A*. Este efeito de desajuste entre os cátions *A* e *B – B'* induz rotações nos octaedros de modo a encontrar a estrutura energeticamente mais estável. A estrutura oriunda deste ajuste é descrita como pseudocúbica, uma vez que a simetria cúbica $Fm\bar{3}m$ perde algumas de suas operações (C_4 em torno do eixo *a* e σ_h com respeito ao plano 001). Com a distorção da estrutura, as operações de simetria restantes conduzem a uma indicação do grupo espacial $I4/m$ (tetragonal). Como mostra a Figura 2.10 ([39]), quando a distorção tetragonal entra em cena, uma nova célula unitária pode ser encontrada. A célula unitária verdadeira é menor que a célula pseudocúbica, tendo os eixos *a* e *b* ao longo dos vetores da rede pseudocúbica $[110]$ e $[\bar{1}\bar{1}0]$. Incrementando mais ainda as distorções, a estrutura obtida perde mais operações de simetria, indicando-se a simetria monoclinica $P2_1/n$ como mais adequada para descrevê-la.

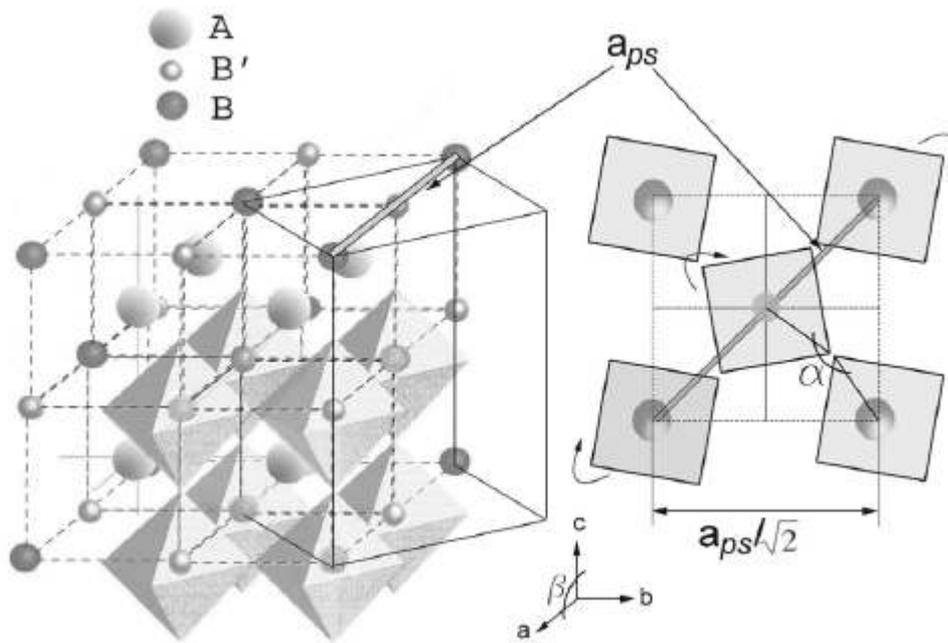


Figura 2.10 - Esquerda: estrutura de uma dupla perovskita cúbica ideal. As linhas sólidas representam a célula unitária tetragonal. Direita: visão superior da célula unitária tetragonal mostrando as distorções. A linha fina é o parâmetro de rede da célula cúbica (esquerda) e pseudocúbica (direita).

Como explicado na Figura 2.10, os parâmetros de rede das células tetragonal (*tetra*) e pseudocúbica (*ps*) estão relacionados como segue:

$$c = c_{tetra} = c_{ps},$$

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

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

$$t \equiv 1 - \frac{a_{ps}}{c} = 1 - \frac{a\sqrt{2}}{c}. \quad (4)$$

A “perfeição” (incremento da simetria) estrutural de uma perovskita simples, isto é, o quanto ela se aproxima de uma estrutura cúbica ideal, pode ser avaliada pelo que se convencionou chamar de fator de tolerância f , inicialmente proposto por Goldshmidt para testar os limites toleráveis no tamanho do cátion A [40,41].

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

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

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

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

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

$$f = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + r_O)} \Rightarrow f_{obs} = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} \langle d_{B-O} \rangle}. \quad (5)$$

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

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

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

Tabela 2.2 - Principais propriedades cristalográficas e físicas das duplas perovskitas ordenadas A_2BBO_6 ; o fator de tolerância teórico (f) obtido da definição dada na equação e da tabela de Shannon [42]; o fator de tolerância observado (f_{obs}) calculado das estruturas cristalográficas relacionadas nas referências indicadas (ver referência [39]); grupo espacial cristalográfico relatado (H = hexagonal, e O = ortorrômbico para os casos onde se desconhece o grupo espacial); parâmetros de rede (a , b , c); distorção tetragonal (t) como definido na equação; estados de valência representativos dos átomos B e B' determinados de acordo com cada referência citada (ver referência [39]); temperatura de ordenamento magnético (PM = paramagnético para todo intervalo de temperatura, AFM = antiferromagnético, C = *canted*/ferromagnetismo).

	Cr			Mn			Fe			Co
	Mo	Re	W	Mo	Re	W	Mo	Re	W	Re
Ba₂										
f/f_{obs}	1.0576/—	1.0655/—	1.0549/—	1.0497/—	1.0181/0.000	1.0061/0.001	1.0261/0.000	1.0441/0.000	1.0181/0.006	1.0395/—
Space group	$P\bar{6}3/mmc$	H	$P\bar{6}2c$	—	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$I4/m$	$Fm\bar{3}m$
Lattice (Å)										
a	5.694	4.94	5.70	—	8.1865	8.1844	8.0121	8.0518	5.7446	8.078
b/t ($\times 10^3$)	—/—	—/—	—/—	—	—/0	—/0	—/0	—/0	—/1.7	—/0
c	13.985	13.8	13.99	—	—	—	—	—	8.1099	—
Valence B, B'	—	—	—	—	2+/6+	2+/6+	2.5+/5.5+	2.5+/5.5+	2+/6+	2+/6+
T_C/T_N (K)	PM	PM	145-PM ^a	—	110	45-AFM ^a	308	303	40-AFM	40-AFM
Sr₂										
f/f_{obs}	0.9978/0.9996	0.9947/0.9996	0.9838/—	0.9905/1.0000	0.9608/0.9337	0.9495/0.9927	0.9766/0.9984	0.9850/0.9984	0.9608/0.9927	0.9808/0.9968
Space group	$I4/m$	$I4/m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$P2_1/n$	$P4_2/n$	$I4/m$	$I4/m$	$P2_1/n$	$I4/m$
Lattice (Å)										
a	5.5335	5.5206	7.832	8.0056	5.651	7.9992	5.5705	5.561	5.643	5.5659
b/t ($\times 10^3$)	—/0.05	—/0.6	—/0	—/0	5.6378/2.4	—/0.8	—/5.9	—/4.6	5.5856/8.6	—/7.1
c	7.8251	7.8023	—	—	7.9731	8.0058	7.9253	7.9008	7.9128	7.9508
Valence B/B'	3+/5+	2.5+/5.5+	2.5+/5.5+	3+/5+	2+/6+	2+/6+	2.5+/5.5+	2.5+/5.5+	2+/6+	2+/6+
T_C/T_N (K)	420	620	458	12-AFM	120-C	13-AFM ^a	420	400	40-AFM	65-AFM
Ca₂										
f/f_{obs}	0.9627/—	0.9699/0.9837	0.9382/—	0.9556/—	0.9270/—	0.9161/0.9774	0.9422/0.9531	0.9627/0.9522	0.9533/0.9979	0.9463/0.9743
Space group	O	$P2_1/n$	$P2_1/n$	—	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$Pmm2$ (O)	$P2_1/n$
Lattice (Å)										
a	5.49	5.3886	5.39	—	5.44651	5.4457	5.3875	5.3907/6.23	5.4242	5.40266
b/t ($\times 10^3$)	7.70/8.3	5.4604/5.1	5.45/4.9	—	5.63997/9.5	5.6529/10.4	5.5027/7.5	5.5165/6.4	5.5108/4.4	5.57347/5.9
c	5.36	7.6598	7.66	—	7.77657	7.7828	7.6767	7.6719	7.7051	7.68607
Valence B, B'	—	3+/5+	2+/6+	—	2+/6+	2+/6+	2.5+/5.5+	2.5+/5.5+	—	2+/6+
T_C/T_N (K)	148	360	160	—	110	16-AFM	365	522	—	130-AFM ^a

2.3.2 - Correlação Entre Estrutura Eletrônica e Magnetismo

O ferromagnetismo em duplas perovskitas de alto T_C surge do spin dos íons dos sítios B e B' . Tomando como arquétipo o composto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO), onde existe um átomo claramente magnético (Fe) e outro sem essa propriedade (Mo), podemos discutir suas propriedades eletrônicas e magnéticas. Nessa dupla perovskita, os orbitais do Fe^{3+} ($3d^5$) e do Mo^{5+} ($4d^1$) estão no interstício octaédrico formado pelas cargas negativas do O^{2-} (Figura 2.10). Conseqüentemente ocorre a divisão dos estados d do Fe e do Mo em t_{2g} e e_g , devido ao campo cristalino. Eles são separados pelo *gap* de energia $\Delta_{\text{CEF}} = 10Dq \sim 1 \text{ eV}$ [14]

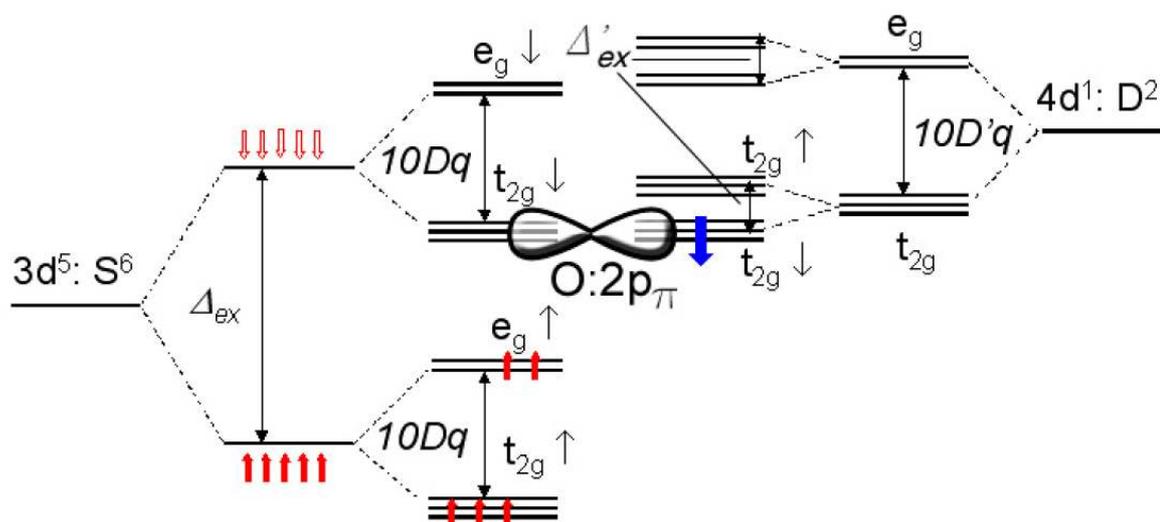


Figura 2.11 - Diagrama esquemático dos níveis de energia de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. O nível de Fermi está na banda formada exclusivamente pelas sub-bandas Fe ($t_{2g} \downarrow$) – O ($2p$) – Mo ($t_{2g} \downarrow$) [39]. O símbolo Δ_{ex} representa a energia de troca (emparelhamento de elétrons).

Cálculos de estrutura eletrônica [14, 43, 44, 45] mostram que, em geral, no sítio B a energia de troca Δ_{ex} (necessária para emparelhar os elétrons e que outrora chamamos de P) é muito maior que a energia de desdobramento do campo cristalino $\Delta_{\text{CEF}} (= 10Dq)$. Foi encontrado que para $B = \text{Fe}^{3+}$ ($S = 5/2$) essa energia é $\Delta_{\text{ex}} \sim 3 \text{ eV}$ no $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [43], mesmo quando o ferro tem como vizinho um átomo de rênio [44,45]. Quando $B = \text{Cr}$ (Cr^{3+} , $S = 3/2$) e $B = \text{Mn}$ (Mn^{2+} , $S = 5/2$) essa energia está em torno de 2 eV e 4 eV [45], respectivamente. No sítio B' não-magnético, ao contrário, a força de acoplamento é desprezível, de modo que a separação devido ao Δ_{CEF} prevalece. Por exemplo, a Δ_{ex} do multipletto Mo^{5+} ($4d^1$) é

aproximadamente uma ordem de magnitude menor que nos átomos $3d$, como mostra a Figura 2.11.

Dessa maneira, poderíamos supor que, em analogia com as manganitas, a interação de supertroca antiferromagnética entre os sítios vizinhos B e B' tendo ocupado e preenchido parcialmente os estados t_{2g} [46], trariam consigo um arranjo ferrimagnético de $5 \mu_B / \text{f.u.}$ e $-1 \mu_B / \text{f.u.}$, para os respectivos momentos de spin. No entanto, esse modelo não pode explicar os resultados de Kobayashi *et al* para estados de spins altamente polarizados abaixo de T_C [14], por exemplo. Mais ainda, a alta temperatura de ordenamento magnético nessa dupla perovsquta (SFMO) é incompatível com um acoplamento magnético baseado na supertroca dentro de uma visão localizada dos elétrons tipo d . Embora alguns estudos tenham apontado nessa direção (de uma organização ferrimagnética [47]) os grandes valores de T_C exigiriam um acoplamento de supertroca entre o Fe e o Mo ao menos comparável àquele presente nos pares $\text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{4+}$ em manganitas, o que não é esperado devido à natureza não-magnética do Mo. Adiciona-se ao exposto, a análise das medidas de susceptibilidade magnética em regime paramagnético que acusaram uma constante de Curie-Weiss positiva, sugerindo, portanto, uma interação magnética que é ferromagnética [48]. Em adição a essas observações, na Tabela 2.2 uma clara coincidência entre a alta temperatura de Curie e os estados de valência mista $\text{B}^{2+}/\text{B}^{6+} - \text{B}^{3+}/\text{B}^{5+}$ pode ser notada (por exemplo nas séries com base FeMo, FeRe, CrRe e CrW).

É nesse contexto que Serrate *et al* [39] destacam o papel da estrutura eletrônica num modelo magnético para explicar as altas T_C de várias duplas perovsquitas. Além de uma grande revisão sobre o tema, esses pesquisadores apontam o salto (*hopping*) de elétrons como sendo uma interação entre os orbitais do Fe e do Mo que justificaria os valores aumentados para a Δ_{ex} , explicando, assim, essa grande variação de T_C . Eles destacam o trabalho pioneiro de Kobayashi *et al* que primeiro tiveram essa visão [14]. Trabalhando na mesma estrutura que Kobayashi ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$), Sarma *et al* [43] além de também encontrarem estados de spin polarizados nos orbitais t_{2g} do Mo e do Fe, mostraram que a hibridação dos estados $\text{Fe}(t_{2g}) - \text{O}(2p) - \text{Mo}(t_{2g})$ permitiria esse mecanismo (*hopping* dos elétrons) e, como consequência, haveria uma redistribuição dos estados eletrônicos formando um sistema de valência $\text{Fe}^{(3-\delta)+}/\text{Mo}^{(5+\delta)+}$ (ou $\text{Fe}^{(3-\delta)+}/\text{Re}^{(5+\delta)+}$), com $0 < \delta < 1$. Ainda,

justifica que como os estados t_{2g} do Fe são puramente polarizados com spins apontados para baixo, o salto dos elétrons pode ocorrer somente se houver um alinhamento ferromagnético, reforçando esse arranjo nos vizinhos mais próximos aumentando, conseqüentemente, a temperatura T_C . Sarma *et al* [43] ainda dizem que o acoplamento antiferromagnético entre o Fe e o Mo antes do salto é crucial, porque de outra maneira o desnível entre os níveis puros do Mo ($t_{2g} \downarrow$ e $t_{2g} \uparrow$) teriam direções opostas, resultando numa diminuição de T_C .

Existem duas tentativas teóricas para descrever essa interação (salto, *hopping*) dentro da conjuntura de uma interação de dupla troca. Chattopadhyay e Millis [49] propuseram um tipo de “*dupla-troca-de-dupla-perovsqita*” onde os saltos são permitidos dentro e entre as sub-redes B e B' . Nessa teoria, a T_C é maximizada se a probabilidade do salto dentro da mesma sub-rede tende a zero.

Alonso *et al* [50] propuseram um modelo equivalente, modificando o enfoque do Hamiltoniano que descreve o sistema e assumindo um acoplamento infinito no sítio do Fe que segue a regra de Hund. Além disso, considera a interação entre sítios Mo – Mo mais próximos. Esses dois modelos, no entanto, entram em contradição com algumas medidas experimentais de T_C e no preenchimento das bandas.

Esse fato pode ser um ponto de questionamento da descrição dos saltos nas duplas perovsqitas em termos da dupla troca. Apesar de esse modelo (que descreve o magnetismo em termos da dupla troca) ser correto, em algumas previsões ele não considera a interação de supertroca (antiferromagnética) entre os sítios B e B' (precisamente Fe e Mo, como foi originalmente proposto), que é o ingrediente chave para a correta descrição de T_C no modelo de Sarma *et al* [43]. Um ponto a favor dessa interação é descrito no trabalho de Popov e Greenblatt [51].

Um outro modo de tratar o *hopping* no contexto das duplas perovsqitas foi feito por Trovar *et al* [52]. Assumindo o papel de uma rede magnética adicional para os elétrons itinerantes, eles dividiram a magnetização total em duas partes correspondendo aos momentos magnéticos localizados (o spin no caroço do sítio B) e não-localizados, respectivamente. Por se tratar de um modelo fenomenológico, torna-se difícil relacionar os parâmetros com as propriedades físicas conhecidas das duplas perovsqitas. Além disso, o modelo subestima o magnetismo da subrede B' . Como conseqüência, a interação de supertroca que pode existir entre os sítios B e

B' mais próximos é negligenciada. Portanto, o uso dessa teoria é adequado no limite de pequenas contribuições da interação de supertroca, e pode ser útil para parametrizar a força da amplitude do salto $B - B'$ nas duplas perovskitas.

Do ponto de vista teórico, a amplitude do salto (*hopping*) está relacionada com os elétrons não localizados, relacionados com o ordenamento ferromagnético da sub-rede B . Deve-se observar se elétrons desemparelhados do sítio B' podem ser transferidos para estados do sítio B . A amplitude será proporcional à hibridação dos orbitais envolvidos, isto é, aqueles que pertencem à diferentes átomos e que se cruzam. Harrison e colaboradores [53] calcularam os elementos de matriz envolvidos nesse problema e encontraram uma forma para os potenciais atômicos híbridos (do tipo p e d) em termos da distância entre os núcleos.

Desse tratamento, mostra-se [39] que pode existir um acoplamento entre os orbitais $\text{Fe}(t_{2g}) - \text{Mo}(t_{2g})$ através dos estados p - π do oxigênio e pode existir um acoplamento entre orbitais $\text{Fe}(e_g) - \text{Mo}(e_g)$ através dos estados p - σ do oxigênio. Além disso, uma hibridação dd entre Fe e Mo é necessária. Entretanto, como envolve cálculos de elementos de matrizes existe uma enorme complexidade nesse tratamento. Assim, assume-se um caso mais simples onde o ângulo da ligação $B - O - B'$ é sempre igual a 180° .

Com essas considerações, Serrate *et al* [39] calculam, usando a teoria de perturbação em primeira ordem, o acoplamento entre os estados $d - d'$ através do orbital p do oxigênio ($V_{dpd\sigma(\pi)}$) [39]. O resultado encontrado é escrito em termos das energias dos estados na ausência do salto, parâmetros estruturais (d_{B-O} , $d_{B'-O}$) e alguns parâmetros atômicos. Dessa maneira, a relação entre os termos de hibridação e T_C podem ser entendidos com base no modelo de dupla troca de Zener [6]. Nesse modelo, T_C é proporcional à diferença de energia entre o arranjo ferromagnético dos íons magnéticos e o estado fundamental ferromagnético ($T_C \sim V_{dpd\sigma(\pi)}$).

O papel dos efeitos estruturais numa dupla perovskita merece uma atenção a parte. A relação obtida para $V_{dpd\sigma(\pi)}$ mostra que ela muda facilmente com as distâncias interatômicas e os ângulos de ligação. Os dois processos mais recorrentes nesse aspecto são a influência do tamanho do sítio A e a desordem de antisítios (relacionada aos defeitos estruturais). De fato, existem, ainda, defeitos tais

como vacância de oxigênio e de sítio *A*, e anti-fase de fronteiras (bordas) que aparecem em menor número.

Para ilustrar o processo da influência do sítio *A* podemos tomar o exemplo representativo $A_2\text{FeMoO}_6$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [47]. Partindo do composto $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ ($A = \text{Ba}$ e $T_C = 308 \text{ K}$), que tem simetria cúbica $Fm3m$, obtemos o composto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ($T_C = 420 \text{ K}$) com simetria tetragonal $I4/m$, chegando finalmente ao composto $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ ($T_C = 365 \text{ K}$) com simetria monoclinica $P2_1/n$.

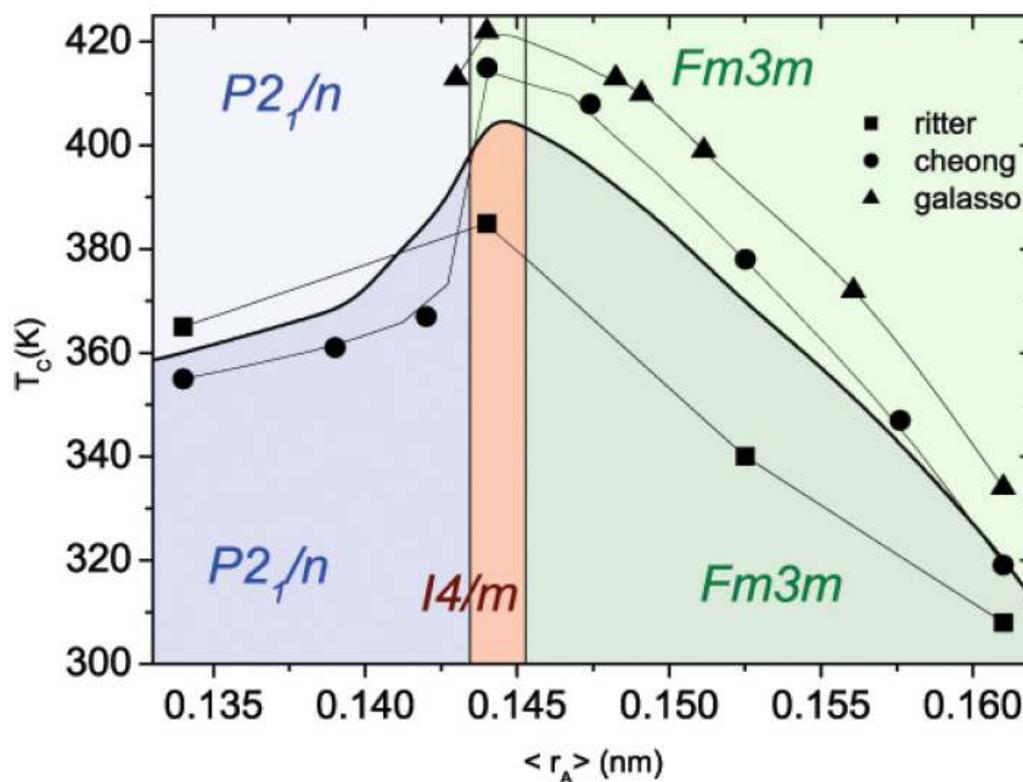


Figura 2.12 - Diagrama de fase para $A_2\text{FeMoO}_6$ com dados de diversos autores (ver [39]). As áreas escuras correspondem à fase ferromagnética, enquanto as claras correspondem à fase paramagnética.

À medida que a simetria é reduzida, acontece uma troca de dois efeitos de energia similar que competem entre si, o decréscimo das distâncias interatômicas devido à diminuição do raio atômico, o que beneficia a superposição dos orbitais $d - d'$ e aumenta a amplitude do salto. Por outro lado, com a redução do raio atômico de *A*, o ângulo de ligação Fe – O – Mo se desvia de 180° , que é prejudicial para a amplitude do salto. O balanço desses dois efeitos na hibridação resulta em um máximo T_C para $A = \text{Sr}$, que tem $f_{obs} = 0,9984$, $\langle d_{B-B} \rangle = 3,8021 \text{ \AA}$ e $\alpha = 169^\circ$ [47].

A desordem de antisítios é definida como o grau de desordem que se encontra na distribuição dos átomos que ocuparão os sítios B e B' (Ex.: 10% dos átomos de Fe podem estar posicionados no sítio B' em vez do B). Esse fenômeno tem maior efeito na magnetização de saturação da amostra, e pode ser inferido por medidas de difração de raios x ou nêutrons (por exemplo [54]) (pelos picos de superestrutura), por medidas de espectroscopia Mössbauer (por exemplo [55]) (no caso do Fe) ou Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Na prática, essa desordem é controlada principalmente pelos raios atômicos relativos dos cátions B e B' , que depende do número atômico e do estado de valência; átomos com tamanho e valência similares têm mais probabilidade de ocupar sítios errados. Por isso é tão importante o controle total das condições de síntese e proporções exatas entre os reagentes quando as duplas perovsquitas são fabricadas.

O defeito relacionado à antifase de fronteira pode ocorrer quando há um deslocamento da rede igual à metade de um parâmetro de rede ao longo de um plano cristalino. Isso gera um plano formado por ligações antiferromagnéticas Fe–O–Fe e Mo–O–Mo. É mais provável que esse defeito apareça numa região de junção entre dois grãos durante o processo de sinterização. Como resultado, um tipo de parede de domínio com momentos magnéticos paralelos em ambos os lados deve aparecer desalinhando, assim, os momentos do átomo magnético (o Fe no exemplo mencionado). Esse efeito diminui drasticamente a magnetização de saturação.

Alguns pesquisadores [56, 57] têm dado especial atenção ao composto $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ devido a sua transição metal-isolante [58] bem como sua alta temperatura de transição ferrimagnética ($T_C = 540$ K). Segundo estes pesquisadores nessa dupla perovsquta o acoplamento spin-órbita do íon Re^{+5} é não nulo. Estes trabalhos indicam que apesar do composto $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ ($T_C = 540$ K) ter a mesma estrutura que o composto $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ ($T_C = 365$ K), o alto T_C do composto $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ pode ser uma consequência direta da alta correlação entre os elétrons $5d$ dos átomos de rênio e não devido a alterações no ângulo de ligação entre o Fe–O–Fe. Neste sentido, o trabalho de D. Serrate [39] ressalta a existência de um momento orbital não nulo no Re que se acopla ao momento de spin através da interação spin-órbita, enfatizando com isso o fato de que os graus de liberdade estruturais e magnéticos não são independentes [56, 57]. Essa correlação entre graus de liberdade levou

Ferreira *et al.* [59] a reverem a correlação entre a estrutura do composto $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ antes e depois da transição ferrimagnética em $T_C = 315$ K.

Os óxidos de metais de transição possuem camadas eletrônicas d incompletas, o que lhes confere propriedades elétricas, magnéticas e cristalográficas especiais. No caso do rênio a configuração eletrônica $[\text{Xe}] 5d^5 6s^2$ faz prever sete graus de oxidação possíveis. Existe um óxido correspondente a cada um destes graus de oxidação, no entanto apenas Re_2O_7 , ReO_3 e ReO_2 foram isolados de maneira correta e puderam ser estudados. Tem-se investigado as distorções que ocorrem no octaedro de ReO_6 presente o óxido de rênio monoclinico ReO_2 (ver [57]). Dentre esses estudos destaca-se o trabalho de Popov e Greenblat [51] que investigaram na série $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnReO}_6$ o valor assumido pela valência do átomo de Re. No trabalho de revisão proposto por D. Serrate (referência [39]) coloca-se uma especulação sobre o efeito da distorção tetragonal sobre o octaedro de ReO_6 , que causaria a expansão na direção \mathbf{z} e compressão na distância Re – O no plano basal. Segundo esta proposta, a distorção tetragonal modificaria $\langle l_z \rangle$ alterando o peso relativo dos orbitais $\mathbf{d}_{yz}, \mathbf{d}_{zx}$ e \mathbf{d}_{xy} no estado fundamental. Esses três estados colocados na mais baixa energia $|t_{2g}^\downarrow\rangle$ seriam fortemente hibridizados com o oxigênio deste sítio através da interação de salto $V_{pd-d-\pi}$ (hopping). De fato, Sikora *et al.*, estudando a série $A\text{A}\text{FeReO}_6$ por dicroísmo circular magnético, relataram um sistemático aumento de $\langle l_z \rangle$ quando o tamanho do cátion A é reduzido de $A_2 = \text{Ba}$ para $A_2 = \text{Ca}$ [60].

Capítulo 3

Materiais e Métodos

NESTE CAPÍTULO DESCRIVEREMOS OS MÉTODOS que foram empregados em nosso estudo das perovskitas duplas ordenadas de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$. Os resultados das técnicas empregadas e dos procedimentos adotados na interpretação dos resultados serão apresentados no próximo capítulo (Resultados e Discussões).

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

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

3.1 - Síntese das Amostras

Amostras de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ foram preparadas por reação de estado sólido, ou seja, quantidades estequiométricas de CaO , MnO_2 , ReO_2 e ReO_3 (ver adiante a proporção e o motivo das escolhas dos reagentes) em forma de pó foram misturadas e a reação foi feita em um forno de altas temperaturas. O reagente CaO foi obtido através da decomposição do CaCO_3 (*reagente Alfa Aesa*, 99,9965%) em um sistema de vácuo dinâmico, primeiro a uma temperatura de 950 °C por 24 h e, então, e uma temperatura de 1100 °C por um período de 3 h sob fluxo de oxigênio. Após esse procedimento o reagente obtido (CaO) foi imediatamente guardado em um recipiente livre de umidade.

O óxido MnO_2 foi utilizado da maneira como foi adquirido, *Alfa Aesar*, *puratronic*, 99,999%. O mesmo aconteceu para os demais dois reagentes: ReO_2 (*Aldrich*, 99,9%) e ReO_3 (*Aldrich*, 99,9%).

Há divergência (ou caminhos alternativos) na literatura acerca do método de síntese de algumas duplas perovsquitas. Relatos apontam fase residual na reação descrita por Longo e Ward [10] em 1961, onde foi utilizado somente o ReO_2 como fonte de rênio. Popov e Greenblatt usaram somente ReO_3 em suas sínteses [51] além de relatarem algumas reações indesejadas entre os reagentes e o tubo de sílica no trabalho de Longo e Ward, enquanto Kato *et al* utilizaram Re_2O_7 e Re metálico como reagentes [23].

Qualquer que seja o caminho tomado há que se tomar cuidado com os parâmetros envolvidos. É fato que existe reação entre o tubo de quartzo, que contém alto teor de oxigênio, e os reagentes. Também se deve atentar para a atmosfera onde se dá a reação (outro ponto de discórdia entre os autores citados). Além disso, apesar de ser uma reação estequiométrica, fatores como a pressão de oxigênio da reação exerce papel fundamental na reação.

Portanto, dado os fatos acima mencionados, optamos por uma reação onde a proporção de reagentes utilizada foi de 2:1:0,9:0,1. A escolha da proporção de 90% de ReO_3 para 10% de ReO_2 foi tomada para evitar uma supersaturação de gás oxigênio na atmosfera do tubo de sílica e, assim, uma alta pressão de oxigênio podendo ocasionar danos à esse instrumento (o tubo). A mistura foi feita em pilão de

ágata e o pó resultante foi prensado em forma de pastilhas de 10 mm de diâmetro sob uma força de aproximadamente duas toneladas. As pastilhas foram envolvidas com folha de ouro para evitar reações entre a amostra e o tubo de sílica, que contém alto teor de oxigênio como componente podendo, portanto, gerar um desbalanceamento na reação desejada de síntese. Em seguida, a amostra foi pesada em balança de precisão e seladas sob vácuo em um tubo de sílica. Um cuidado extra foi tomado ao selar esse tubo por causa da alta pressão de vapor do ReO_3 em temperaturas relativamente baixas. A taxa entre a massa da amostra e o volume interno do tubo de sílica (fator de preenchimento, *ff*, do inglês *filling factor*) foi de $ff = 0,045 \text{ g/cm}^3$. As amostras foram sinterizadas por um tempo total de 154 h em uma temperatura média de 985 °C com duas moagens intermediárias e, finalmente, resfriadas vagarosamente no próprio forno.

3.2 - Caracterização Estrutural das Amostras

3.2.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica fornece informações morfológicas e topográficas das superfícies dos sólidos. O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Os sinais produzidos pela superfície nesse processo incluem elétrons retroespalhados, secundários e Auger, fótons de raios X e fótons de outras energias. O sinal da imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra, que é focalizado por uma série de lentes eletromagnéticas com um “*spot*” menor que 4 nm. Os dois sinais mais comuns utilizados em estudos de superfícies são os provenientes dos elétrons retroespalhados e secundários [61, 62].

Os elétrons retroespalhados (*RET*; ou *BSE – backscattering electron*) são produzidos por espalhamento elástico na superfície do material, ou seja, elétrons que após numerosas colisões modificam sua trajetória e saem do material com sua energia inalterada. Esses não são adequados para análise topográfica, uma vez que o feixe por eles formado se move em linha reta e, portanto, não podem revelar detalhes de qualquer parte da amostra que não esteja na direção do detector. Entretanto, 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. Elétrons secundários (*SE – secondary electron*) são produzidos como resultado de interações entre os elétrons energéticos do feixe e elétrons de condução fracamente ligados ao sólido, o que leva à ejeção de elétrons da banda de condução. Imagens formadas predominantemente por elétrons secundários são as que possibilitam maior resolução em MEV e podem revelar detalhes finos da superfície da amostra, sendo, por esta razão, amplamente utilizadas para análise topográfica [61].

A microanálise eletrônica consiste na medida de raios x característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. O feixe de elétrons é suficientemente energético para ionizar camadas profundas dos átomos e produzir também a emissão de raios x, além da emissão de outras partículas como os elétrons retroespalhados utilizados na formação da imagem. Dois tipos de detectores que captam raios x característicos podem ser utilizados: por dispersão de energia (*EDS – Energy Dispersive Spectrometry*) ou por dispersão em comprimento de onda (*WDS – Wavelength Dispersive Spectrometry*).

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

O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe. Fica possível, portanto, traçar um histograma com a abscissa sendo a energia dos fótons (keV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens). A interpretação dos espectros é facilitada por uma base de dados que contém, para cada elemento, as

energias e a intensidade das raias que as produziu. É possível localizar, para cada energia do espectro, a lista dos elementos que possuem uma raia neste domínio energético. E, também para cada elemento, fazer aparecer sobre o espectro um diagrama em barras representando a posição e as energias das raias deste elemento. Cabe salientar que os elementos em quantidade inferior a 0,2% em massa não poderão ser detectados. Os elementos hidrogênio (H), lítio (Li), berílio (Be) não poderão ser detectados pelas técnicas citadas; de fato, o resultado deste tipo de análise é confiável para raios x emitidos por elementos com número atômico $Z \geq 10$ [62]. É importante escolher uma tensão de aceleração compatível com os elementos que se quer analisar.

A determinação das porcentagens dos elementos por microanálise de raios X é uma operação possível no microscópio eletrônico. Existem vários métodos para quantificação dos elementos químicos presentes na amostra, sendo o método mais simples o sem padrões. Neste caso, a análise é denominada semiquantitativa. O princípio consiste em avaliar a superfície dos picos que é proporcional à quantidade de átomos que produziu a raia. A quantificação consiste, portanto, em medir a superfície dos picos que se tem previamente identificada a ser atribuído um coeficiente e então calcular as porcentagens [61].

Devido à necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra alguns elétrons são absorvidos por ela, que deve conduzi-los para o fio terra; por isso, há a necessidade de as amostras serem condutoras. O que se faz geralmente é tornar a amostra condutora através de processo de evaporação ou deposição de íons (*sputtering*). Outro motivo para recobrir a amostra é que as camadas depositadas podem melhorar o nível de emissão dos elétrons, facilitando a formação das imagens [63].

As imagens de MEV foram observadas a partir da superfície dos fragmentos das pastilhas de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$. A morfologia, o tamanho e a composição química foram analisadas por um microscópio ZEISS EVO 40 com uma magnificação de até 10.000x; com feixe eletrônico de energia de 20 keV e a sonda contava com uma corrente da ordem de 25 μA . O equipamento está vinculado ao Laboratório de Análise de Superfície de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica, no Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo.

3.2.2 - Análise Cristalográfica

O procedimento adotado normalmente para avaliar a(s) fase(s) presente(s) de uma amostra pelo seu padrão de raios x (seu difratograma) é consultar uma base de dados de padrões cristalográficos e comparar o perfil da amostra com os padrões que se suspeita existirem na amostra. Exemplos de base de dados desses padrões cristalográficos são *Powder Diffraction Files* (PDF), *International Center for Diffraction Data*[®] (ICDD); que é a responsável pelo PDF, e *Inorganic Structure Crystal Database* (ICSD); organizada pela STN[®]. Geralmente esses bancos de dados são feitos por organizações científicas que se dedicam a coletar, editar, publicar e distribuir dados de difração para identificação de materiais cristalinos, além, é claro, da própria confecção dos padrões utilizados (como referência nessa área se destaca o *NIST, National Institute of Standards and Technology*, vinculado ao governo dos Estados Unidos [64]). Esse trabalho envolve membros e representantes da comunidade científica, dos governos e da indústria [65, 66].

Uma técnica eficaz para caracterizar uma amostra cristalina é a difratometria de raios x. Pode-se, entretanto, utilizar diferentes fontes para análise; difratômetros equipados com tubos de raios x e radiação síncrotron são duas dessas fontes. Apesar de serem duas fontes diferentes, elas interagem da mesma maneira com a matéria e produzem resultados análogos, embora com características próprias de cada uma delas.

Realizamos medidas nas duas fontes citadas, o difratômetro convencional e a luz síncrotron. Para uma caracterização prévia da amostra foi utilizado o Laboratório de Difração de Raios X da UFF (LDRX – UFF) da Universidade Federal Fluminense (UFF) em Niterói, Rio de Janeiro. Foi utilizado um difratômetro da marca BRUKER, modelo AXS D8 (Bruker AXS D8), com uma lâmpada de cobre (radiação Cu – K α). A tensão de aceleração foi de 40 kV e a corrente de 40 mA. A difração de alta resolução foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, num comprimento de onda de $\lambda = 1,504404(3)$ Å, usando um cristal analisador de Ge (111), sobre temperatura e pressão ambiente. A varredura do ângulo 2θ foi feita tomando um passo para esse ângulo de $0,007^\circ$.

A identificação das fases do difratograma da amostra não foi possível de ser feita por comparação de fichas PDF, já que não existe um padrão de difração feito para esse composto ($\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$) em nenhum banco de dados nem na literatura. Dessa maneira, uma simulação do provável padrão de difração da estrutura da perovskita $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ foi desenvolvido através do programa PowderCell [67]. A idéia básica desse programa é o uso específico do conhecimento cristalográfico para gerar de modo intuitivo um modelo de estrutura cristalina. Muito freqüentemente, um refinamento cristalográfico preciso através do método de Rietveld requer um modelo de estrutura inicial. Exatamente isso caracteriza o foco do programa PowderCell. Ao usuário é permitido criar e manipular a estrutura do cristal de um modo simples, através do conhecimento mínimo de alguns parâmetros cristalográficos e químicos. Então, o programa determina uma estrutura e gera (calcula) um padrão de difração a partir dos dados inseridos. Padrão esse que é utilizado como critério para a qualidade do modelo proposto (ou modificado). Isso significa que um dos quesitos mais importantes é uma excelente medida de raios X no pó da substância de interesse.

Para gerar um padrão teórico de raios X *a priori* para a dupla perovskita $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ que serviria como entrada para a análise de Rietveld, utilizamos como parâmetros no programa PowderCell as posições atômicas do composto já conhecido $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$ obtidas a partir da ficha ICCD #55011. Modificações nos parâmetros de rede, distâncias e ângulos das ligações foram seguidas tomando como base alguns dados já publicados na literatura sobre a dupla perovskita título ($\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$) [23], além, é claro, de promover a substituição atômica $\text{Sr} \rightarrow \text{Ca}$. É válido salientar que a modificação de alguns parâmetros, especificamente o ângulo de ligação $\text{Ca} - \text{O}_3 - \text{Re}$, destruía a ligação entre esses elementos. Para evitar esse distúrbio deixamos esse parâmetro inalterado. De fato, essa “falta” não carregaria tanto problema consigo já que esses dados gerados pelo PowderCell serviriam apenas como uma análise primeira da estrutura e como entrada de dados para o refinamento Rietveld.

Essa análise prévia é, na verdade, uma forma de contornar o problema de não haver uma fonte de luz síncrotron a nosso dispor. Serve, portanto, para sabermos, usando fonte de raios X convencional, se a confecção das amostras segue um padrão ao menos próximo do que deveria ser, poupando-nos, assim, de cometer o grave erro

de descobrir que a síntese da amostra foi completamente falha somente ao terminar as medidas de síncrotron no LNLS, desperdiçando tempo e dinheiro.

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

Método de Rietveld

A essência do método de Rietveld para a determinação de uma estrutura cristalina é que os dados extraídos da difração de pó podem ser utilizados sem extração da intensidade integrada individual ou o fator de estrutura individual, e todos os parâmetros instrumentais e experimentais podem ser refinados por ajuste de um perfil calculado aos dados observados [68]. Em outras palavras, este método utiliza parâmetros escolhidos com critério para diminuir a diferença entre um padrão experimental (dados observados) e um modelo baseado na estrutura cristalina previamente tomada como hipótese e parâmetros instrumentais (padrão calculado).

Um refinamento completo do perfil é computacionalmente intenso e emprega o método dos mínimos quadrados não-linear, o que exige uma aproximação inicial razoável de muitas variáveis livres. Dentre elas, normalmente estão os parâmetros de forma do pico, dimensão da célula unitária e as coordenadas de todos os átomos no modelo do cristal. Um outro sem número de parâmetros pode ser inicialmente suposto e, então, efetivamente refinado. Um sucesso prático no uso desse método (o refinamento Rietveld) envolve a habilidade de se selecionar uma seqüência em que vários grupos de parâmetros são refinados. Além disso, a qualidade excepcional dos dados experimentais é uma exigência na qual não se pode abrir mão.

A qualidade de um ajuste é medida por termos (fatores de concordância, fatores de discrepância ou resíduos) denominados de “figuras de mérito”, definidos a partir das diferenças entre as intensidades observadas e calculadas. Dentre os fatores comumente encontrados e usados, pode-se destacar o fator residual do perfil (ou

confiabilidade, do inglês *reliability*), R_p (ou simplesmente fator R_p), o fator residual do perfil ponderado, R_{wp} , o fator de Bragg, R_B , o fator de estrutura, R_F , o fator esperado, R_{exp} , e a qualidade do ajuste, χ^2 (que é simplesmente a razão $(R_{wp}/R_{exp})^2$, isto é, a diferença entre a intensidade observada e a esperada). A definição formal de cada um desses fatores se encontra abaixo. Cada um deles considera um fator como sendo responsável pela qualidade do ajuste. Por exemplo, R_B depende dos parâmetros estruturais unicamente (somente da posição de cada pico e não depende do *background*) e, portanto, caracteriza primeiramente a acurácia do modelo de estrutura cristalina. Já o fator de estrutura R_F , também leva em consideração a intensidade de cada pico, além da intensidade das reflexões de Bragg. Quando o algoritmo usado é estável devemos esperar um decréscimo gradativo desses fatores.

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

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_i w_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \times 100\% ,$$

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

$$R_F = \frac{\sum_j |(I_j^{obs})^{1/2} - (I_j^{calc})^{1/2}|}{\sum_j (I_j^{obs})^{1/2}} \times 100\% .$$

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

O resíduo R_{wp} considera ao erro associado a cada valor de intensidade uma função do número de contagens, de forma que o fator de ponderação reduz a contribuição do erro devido ao desajuste na parte superior dos picos. Os valores de R_{wp} para bons resultados são de 2 – 10%, enquanto que os valores típicos obtidos variam de 10 – 20%. Para avaliar a qualidade final do ajuste compara-se o valor final de R_{wp} com o valor do erro esperado. O erro esperado é obtido do erro estatístico associado às intensidades medidas:

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

onde N é o número total de pontos medidos no padrão de difração de pó experimental, P é o número de parâmetros variáveis e w_i é o fator de ponderação.

R_{exp} reflete o erro associado à linhas individuais ou linhas sobrepostas. O denominador contém a soma das intensidades observadas, e quanto maior a intensidade no intervalo menor será o resíduo.

Um critério numérico útil é a quantidade S (note que a definição é equivalente à χ^2):

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

Segundo Young [69], “um valor de S entre 1,0 e 1,3 é, geralmente, considerado bastante satisfatório. Um valor de 1,7, por exemplo, é, provavelmente, um alerta para se procurar a razão deste resultado e questionar a adequação do modelo adotado. Por outro lado, um valor de S pequeno pode querer dizer simplesmente que os erros estatísticos da medida superam em muito os erros do modelo, seja devido a uma baixa contagem ou a um alto valor de *background*”.

Em nosso estudo, o refinamento Rietveld foi feito usando o pacote *General Structure Analysis System (GSAS)* [70] com a interface *EXPGUI* [71]. O perfil dos picos foi modelado usando uma convolução da função Thompson–Cox–Hastings–pseudo Voigh (pV - TCH) [72] com a correção da assimetria como descrito por Finger *et al* [73], para corrigir a assimetria devido à divergência axial. Para corrigir a anisotropia na meia altura das reflexões, o modelo bidimensional descrito por Larson e von Dreele [70] foi usado para o tamanho do cristalito e, para os vínculos anisotrópicos, o modelo descrito por Stephens [74]. A linha de base (*background*) foi ajustada usando funções Chebyshev deslocadas (Larson e von Dreele [70]) com seis termos. Os ânions de oxigênio foram todos vinculados a terem o mesmo parâmetro de deslocamento atômico isotrópico.

3.3 - Absorção de Raios X (XAS)

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

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

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

O gráfico do coeficiente de absorção da matéria em função da energia (descrito como $\mu(E) = I / I_0$) é um espectro de absorção (XAS – *x-ray absorption spectrum*). Um espectro de absorção típico pode ser observado a seguir (Figura 3.1), com destaque para duas regiões de interesse em qualquer estudo desse tipo: a região de XANES (*x-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy*) e de EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy*). A primeira delas (XANES) é a região do espectro que compreende a pré-borda de absorção, a borda propriamente dita e uma região de 50 eV depois da borda. A característica principal dessa região é o pico proeminente, nomeado de *White-line*, que corresponde à maior parte da absorção da radiação pelo material, principalmente quando a absorção se refere às bordas *L* de absorção dos átomos bombardeados.

A energia de ligação dos elétrons mais internos é característica de cada átomo, o que torna as técnicas de XAFS (*X-Ray Absorption Fine Structure*, Estrutura Fina de Absorção de Raios X) muito seletivas, desde que se disponha de uma fonte sintonizável de raios X, como um acelerador síncrotron. Uma característica especial da técnica de XANES é que ela trata apenas a vizinhança em torno do átomo localizado, isto é, o ordenamento de curto alcance. Pelo seu caráter local, o formalismo de espalhamento da técnica de XANES é aplicável para materiais no estado gasoso ou em matéria condensada, seja no estado líquido, vítreo ou cristalino.

De maneira geral, o estudo da região de XANES tem como objetivos a química de coordenação dos elementos envolvidos, o estado de oxidação (*chemical shift*) e a posição atômica dos vizinhos mais próximos. Na região da EXAFS, que alcança

desde 50 eV depois da borda de absorção até 1000 eV , pode-se extrair informações muito precisas da estrutura cristalográfica do composto envolvido. O processo de EXAFS tem sido largamente estudado e utilizado. Usado tanto por químicos, físicos, biólogos ou engenheiros, tem-se tornado, nos dias de hoje, uma ferramenta muito poderosa utilizada para obter informações estruturais e funcionais dos materiais das diversas áreas da ciência onde essa técnica pode ser explorada.

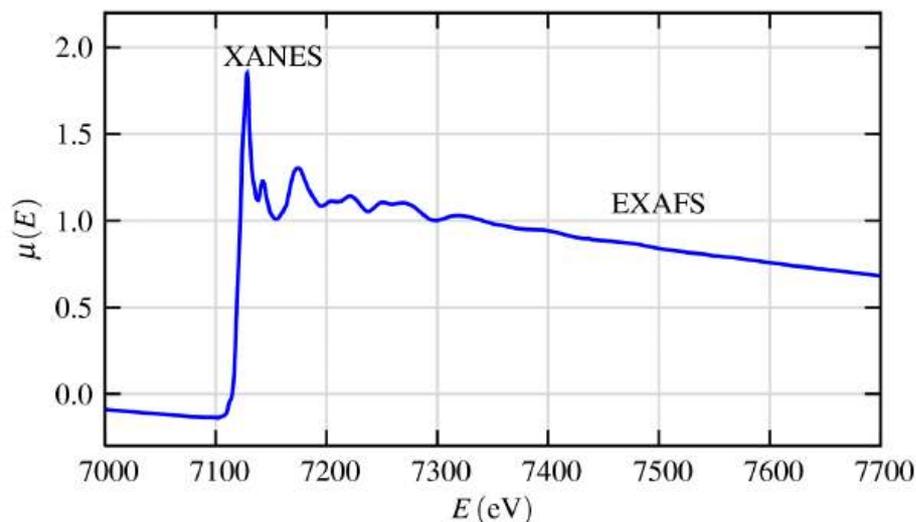


Figura 3.1 - Espectro de absorção típico mostrando as regiões de XANES e EXAFS.

Os fundamentos matemáticos da XAFS não serão tratados aqui, mas podem ser consultados nas diversas bibliografias existentes hoje (por exemplo [75, 76]). Detalhes nas aplicações da técnica e uma abordagem mais sucinta também podem ser vistas nas referências [77, 78].

No presente trabalho estamos apenas interessados em correlacionar o desvio químico no espectro de XAS, o estado de oxidação e o caráter magnético da dupla perovskita $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$. Assim, utilizaremos o espectro medido do composto título (CMRO) para determinar esses parâmetros (no átomo de Re) através da comparação com calibres pré-estabelecidos. Especificamente o deslocamento de uma borda de absorção atômica para maiores energias, com o aumento do estado de oxidação formal do átomo, é o método mais simples e mais comumente utilizado. Usaremos o ReO_2 e o ReO_3 como padrões, já que o comportamento do rênio nesses dois compostos é muito bem conhecido, num procedimento análogo ao adotado por Orlando *et al* em [79] na avaliação da valência do Re neste trabalho. No ReO_2 ($5d^3$) o Re assume uma valência +4, enquanto que no ReO_3 ($5d^1$) uma valência +6. A

posição da borda de energia do espectro de absorção servirá para avaliar a valência do Re na dupla perovsquita $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$. Tomando o valor de energia dos padrões é possível inferir por extrapolação o valor do estado de oxidação do Re no composto. As medidas de Absorção de Raios X foram feitas no LNLS, na linha de absorção de raios-X denominada XAFS2. O tempo de máquina foi obtido com base no projeto [D08B – XAFS2 # 7635/08](#). Essa linha apresenta uma focalização restrita a uma circunferência de 1 mm de raio com resolução de 0.2 eV e faixa de atuação em energia de 4 keV até 18 keV.

3.4 - Susceptibilidade Magnética

3.4.1 - Breve Teoria do Magnetismo

Primeiramente faremos uma rápida revisão do magnetismo atômico. Então, partiremos para as propriedades magnéticas de sólidos isolantes que podem ser compreendidas em termos das propriedades individuais de seus átomos ou íons com, quando necessário, alguma modificação sutil para levar em conta os efeitos do meio cristalino. Também consideraremos aquelas propriedades magnéticas que podem ser ao menos entendidas qualitativamente em termos da aproximação do elétron independente (que despreza a interação elétron – elétron).

O fato de não considerar essa interação é porque nos isolantes baseamos nossa análise na física atômica (cuja descrição depende criticamente, é claro, dessas tais interações), e porque no caso de metais os fenômenos em termos dessa teoria são ao menos aproximadamente descritos em termos da teoria do elétron independente.

Densidade de Magnetização e Susceptibilidade

Para $T = 0$ a densidade de magnetização $M(H)$ de um sistema quântico de volume V em um campo magnético uniforme H é definida por⁴

$$M(H) = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_0(H)}{\partial H},$$

onde $E_0(H)$ é a energia de ponto zero na presença do campo H . Quando o sistema está em equilíbrio na temperatura T , definimos a densidade de magnetização como a média das densidades de magnetização para cada estado excitado de energia $E_n(H)$:

$$M(H, T) = \frac{\sum_n M_n(H) e^{-E_n/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}},$$

onde

$$M_n(H) = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_n(H)}{\partial H}.$$

A susceptibilidade é definida como

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}.$$

Susceptibilidade Atômica

Na presença de um campo magnético uniforme o Hamiltoniano de um íon (ou um átomo) é modificado principalmente do seguinte modo:

Na energia cinética eletrônica total, $T_0 = \sum p_i^2/2m$, o momento de cada elétron é substituído por

⁴ Em geral \mathbf{M} e \mathbf{H} não são paralelos e, nesse caso, a susceptibilidade magnética será um tensor.

$$\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}(r_i),$$

onde o potencial vetor \mathbf{A} . Vamos assumir uma forma para \mathbf{A} em um campo uniforme \mathbf{H} como sendo (de modo que as condições $\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}$ e $\mathbf{A} \cdot \nabla = 0$, são ambas satisfeitas):

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{r} \times \mathbf{H}.$$

A energia de interação do campo com cada spin eletrônico $\mathbf{s}_i = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}_i$ deve ser adicionada ao Hamiltoniano:

$$\Delta \mathcal{H} = g_0 \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_z, \quad \left(\mathbf{S}_z = \sum_i \mathbf{s}_z^i \right).$$

A primeira modificação nos leva a escrever o operador energia cinética como

$$T = \frac{1}{2m} \sum_i \left[\mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}(r_i) \right]^2 = \frac{1}{2m} \sum_i \left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{2c} \mathbf{r}_i \times \mathbf{H} \right)^2,$$

que pode ser expandido para encontrarmos [80]

$$T = T_0 + \mu_B \mathbf{L} \cdot \mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2),$$

onde \mathbf{L} é o momento angular orbital total do elétron.

Acrescentando a segunda modificação no Hamiltoniano, obtemos:

$$\Delta H = \mu_B (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) \cdot \mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2).$$

Em geral, as mudanças de energia produzidas pela equação acima são bem pequenas na escala de energia de excitação atômica, mesmo para os campos magnéticos mais altos atingidos em laboratório. Portanto, podemos tratar essas alterações sofridas pela energia usando a teoria de perturbação. Para calcular a susceptibilidade, uma segunda derivada em relação ao campo, deve-se manter os termos até segunda ordem de H , e devemos portanto usar o resultado conhecido de teoria de perturbação de segunda ordem:

$$E_n \rightarrow E_n + \Delta E_n; \quad \Delta E_n = \langle n | \Delta H | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \Delta H | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}}.$$

Podemos substituir o resultado para o Hamiltoniano calculado e, retendo os termos até segunda ordem, escrever a energia como:

$$\Delta E_n = \mu_B \mathbf{H} \cdot \langle n | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle \quad (6)$$

A equação acima é a base da teoria de susceptibilidade magnética de átomos, moléculas ou íons individuais. Ela também descreve a susceptibilidade daqueles sólidos que podem ser representados como uma coleção de íons individuais poucos deformados, i.e., sólidos iônicos ou moleculares. Nesses casos a susceptibilidade é calculada íon a íon. É válido notar que o primeiro termo domina a expressão, isto é, em comparação com ele os demais termos são aproximadamente menores por um fator da ordem de 10^{-4} .

Diamagnetismo

A partir desse resultado podemos aplicar a expressão encontrada para alguns casos específicos e, então, encontrar as principais contribuições magnéticas para a energia no estado fundamental (ou sua manifestação através da susceptibilidade).

O caso mais simples é aquele onde temos um sólido formado por átomos (ou íons) com todas as camadas eletrônicas completas. Isso se traduz por um momento magnético total igual a zero, $\mathbf{J} = 0$; já que a distribuição esfericamente simétrica dos elétrons leva tanto $\mathbf{L} = \mathbf{S} = 0$, e, portanto, $\mathbf{J} |0\rangle = \mathbf{L} |0\rangle = \mathbf{S} |0\rangle = 0$. Dessa maneira, apenas o terceiro termo da expressão (6) contribui para o deslocamento na energia do estado fundamental:

$$\Delta E_0 = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle 0 | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle = \frac{e^2}{12mc^2} \langle 0 | \sum_i (r_i^2) | 0 \rangle.$$

Assim, para a maioria dos casos (exceto quando as temperaturas forem suficientemente altas) em que a probabilidade de o elétron estar em outro estado que não o seu estado fundamental, a susceptibilidade magnética de um sólido contendo N íons é dada por:

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} = -\frac{e^2}{6mc^2} \frac{N}{V} \langle 0 | \sum_i (r_i^2) | 0 \rangle.$$

Percebe-se que uma quantidade negativa da susceptibilidade foi encontrada, o que significa que surge um momento induzido de sentido oposto ao campo aplicado. Nesses casos diz-se que temos uma contribuição *diamagnética*; e esse termo específico encontrado recebe o nome de *susceptibilidade diamagnética de Larmor* [81] ou *susceptibilidade de Langevin* [82].

Regras de Hund e Paramagnetismo

Antes de apresentarmos os outros casos de comportamento magnético, convém revermos as regras básicas de preenchimento dos estados mais baixos de energia dos íons, dados pelas regras de Hund [83].

Este conjunto de regras basicamente descreve como a camada mais energética de um certo íon (é claro que as camadas menos energéticas que estiverem totalmente completas pouco contribuem para o Hamiltoniano total, já que formam uma distribuição esfericamente simétrica) deve ser preenchida com os elétrons restantes. A menos para os íons mais pesados, onde o acoplamento spin-órbita é forte, esse conjunto de regras funciona muito bem, justificado por cálculos complexos e por análises espectroscópicas.

Com boa aproximação (*acoplamento Russel-Saunders* [84]) podemos considerar que o Hamiltoniano do átomo ou íon pode comutar com os momentos totais de spin e orbital do elétron, **S** e **L**, bem como o momento angular total **J** = **S** + **L**. Dessa maneira, os estados do íon podem ser descritos em termos dos números quânticos envolvidos *L*, *L_z*, *S*, *S_z*, *J* e *J_z*. Como camadas completas têm momento orbital, de spin e total iguais a zero, esses números quânticos descrevem a configuração eletrônica da camada parcialmente preenchida, bem como o íon como um todo.

A **primeira regra de Hund** diz que o elétron que ocupa o menor nível em energia na camada parcialmente completa, deve possuir o maior valor de spin total *S* e que seja

consistente com o princípio de exclusão de Pauli. Ou seja, deve-se maximizar o momento de spin total do átomo, S .

A **segunda regra de Hund** diz que o momento angular orbital total L do menor estado de energia tem o maior valor, que é consistente com a primeira regra de Hund e com o princípio de exclusão de Pauli. Ou seja, deve-se maximizar o valor do momento orbital, L .

A **terceira regra de Hund** diz sobre como deve ser o momento angular total J . O acoplamento spin-órbita favorece um valor máximo de J (momento angular de spin e orbital paralelos) se a camada estiver mais que a metade completa, e assim, $J = L + S$. Do contrário, há um favorecimento para um valor mínimo de J (momento angular de spin e orbital antiparalelos) se a camada estiver menos que a metade cheia, então, o valor do momento angular total será $J = |L - S|$.

Feito isso, podemos analisar o caso em as camadas estão parcialmente completas e que leve ao paramagnetismo. Existem dois casos específicos, um em que o momento angular total $J = 0$, e outro em que J possui um valor específico.

Na primeira situação, onde a camada está exatamente meio cheia e $J = 0$, o termo linear no deslocamento da energia (primeiro termo) na equação (6) se anula, enquanto os demais são diferentes de zero. Dessa maneira, o ganho na energia do estado fundamental devido ao campo magnético será dado por:

$$\Delta E_n = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle 0 | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle - \sum_n \frac{|\langle 0 | \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | 0 \rangle|^2}{E_n - E_0}.$$

Quando o sólido contém uma densidade N/V de íons por unidade de volume, a susceptibilidade será dada por:

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} = -\frac{N}{V} \left[\frac{e^2}{4mc^2} \langle 0 | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle - 2\mu_B^2 \sum_n \frac{|\langle 0 | (\mathbf{L}_z + g_0 \mathbf{S}_z) | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \right].$$

O primeiro termo da expressão anterior é o próprio *diamagnetismo de Larmor* discutido anteriormente. O segundo termo tem sinal oposto ao primeiro (já que as energias dos estados excitados necessariamente são maiores que as do estado fundamental). Portanto, esse termo favorece o alinhamento paralelo ao campo, um comportamento nomeado de *paramagnetismo*. Essa correção à susceptibilidade diamagnética de Larmor é conhecida como *paramagnetismo de Van Vleck* [35].

Quando uma camada tem $J = 0$, então o primeiro termo no ganho de energia não se anula e, na maioria das vezes, é muito maior que os outros dois termos precedentes, que podem ser prontamente ignorados. Nesse caso, o estado fundamental tem uma degenerescência que depende de J ($2J + 1$, de fato) para campo aplicado igual a zero e existe uma relação entre os momentos magnéticos, descritas por:

$$\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} = g(LSJ).$$

O fator de proporcionalidade $g(JLS)$ é conhecido como fator-g de Landé [36].

Como o estado fundamental sem campo aplicado é degenerado, não é possível calcular a susceptibilidade através da energia livre dos estados de mais baixa energia (como fizemos quando $J = 0$). Seria se a separação entre o estado fundamental do estado degenerado (sem campo aplicado) e o primeiro estado excitado fosse grande comparado com $\mu_B T$, mas quando o campo tende à zero esse espaçamento é pequeno comparado à essa quantidade. Assim, para calcular a susceptibilidade devemos adicionar um cálculo estatístico ao processo.

Isso é feito tomando a magnetização como primeira derivada da energia magnética livre de Helmholtz e adotando alguns passos até obtermos uma forma simplificada usando o limite de aproximação $\mu_B T \ll \gamma H$,

$$M = -\frac{N}{V} \frac{\partial F}{\partial H} = \frac{N}{V} \gamma J B_J(\beta \gamma J H), \quad \gamma = g(LSJ) \mu_B, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}.$$

A função $B_J(x)$ é a função de Brillouin. No limite citado, a expressão para a magnetização resulta em:

$$\chi^{\text{molar}} = N_A \frac{(g \mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B T}, \quad (k_B T \gg g k_B H).$$

Essa variação da susceptibilidade com o inverso da temperatura é conhecida como *lei de Curie*. Essa susceptibilidade magnética é maior que a susceptibilidade de Larmor por um fator da ordem de 500 para temperatura ambiente.

Em algumas situações é conveniente escrever a lei de Curie em termos de um “número efetivo de magnétons de Bohr” (dado por $p = g(JLS)[J(J+1)]^{1/2}$). Assim,

$$\chi^{\text{molar}} = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2 P^2}{k_B T}. \quad (7)$$

Essa forma de escrever a susceptibilidade é particularmente útil para cristais isolantes contendo íons de terras raras; o magnetismo desses elementos nesses casos é tratado como sendo íons isolados. Quando tratamos de íons de metais de transição, a lei de Curie é obedecida somente se assumirmos que embora S ainda é determinado usando as regras de Hund, L é zero e, portanto J é igual a S . Esse fenômeno é conhecido como “**quenching**” do momento angular orbital, e é um exemplo particular do fenômeno de quebra do campo cristalino.

A quebra do campo cristalino exerce um papel muito importante nos íons de metais de transição com camadas parcialmente completas, já que são essas as mais externas, tornando-as, assim, fortemente correlacionadas ao meio cristalino. Os elétrons dessas camadas estão sujeitos a campos elétricos não desprezíveis que não têm simetria esférica. Como resultado, as bases para as regras de Hund são parcialmente invalidadas, em especial a terceira regra. Agora, o campo cristalino deve ser adicionado como uma perturbação agindo em adição ao acoplamento spin-órbita.

Em alguns casos (em especial no grupo do ferro), o campo cristalino é muito maior que o acoplamento spin-órbita, de modo que uma primeira aproximação da nova versão da terceira regra de Hund pode ser construída tal que a perturbação devido ao acoplamento spin-órbita é ignorada em favor da perturbação do campo cristalino.

Entretanto, a situação para séries maiores de metais de transição (camadas $4d$ e $5d$ parcialmente preenchidas) é mais complexa, visto que nesses elementos o acoplamento spin-órbita é bem mais forte. Existem dois princípios acerca desses casos que devem ser mencionados:

Quanto menos simétrico é o campo cristalino, menor é a degenerescência que se espera que o estado fundamental do íon tenha. Mas existe um teorema (devido à Kramers [85]) dizendo que não importa o quão assimétrico seja o campo cristalino, um íon possuindo um número ímpar de elétrons deve ter um estado fundamental que é ao menos duplamente degenerado, mesmo na presença do campo cristalino e da interação spin-órbita.

Pode-se esperar que o campo cristalino possa ter uma simetria alta (como a cúbica) que produziria menos que o máximo levantamento de degenerescência permitido pelo teorema de Kramers. Entretanto, outro teorema, devido à Jahn e Teller [7], afirma que se um íon magnético está em um sítio cristalino de tão alta simetria que sua degenerescência do estado fundamental não é a mínima de Kramers, então será energeticamente favorável para o cristal distorcer-se de tal modo a baixar sua simetria o suficiente para remover a degenerescência. A possibilidade de esse levantamento de degenerescência ser grande o suficiente para se tornar importante (i.e., comparável a $k_B T$ ou comparável à separação em campo magnético aplicado) não é garantido pelo teorema. Se não for grande o suficiente, o efeito Jahn-Teller não será observado.

Há, ainda, outras formas de manifestação do magnetismo dos materiais devido a fenômenos eletrônicos que foram desprezados até esse ponto. Anteriormente não contabilizamos a contribuição dos elétrons de condução para o momento magnético de um metal e, de fato, eles interagem quando um campo magnético é aplicado. Esses elétrons não estão localizados em camadas eletrônicas parcialmente completas, tampouco respondem independentemente como elétrons localizados. Contudo, dentro do modelo de aproximação do elétron independente (onde se despreza a interação elétron-elétron) esse problema pode ser resolvido com a ajuda de algumas ferramentas estatísticas.

Esse cálculo é feito tomando a magnetização M em termos da densidade de níveis de energia por unidade de volume $g(\epsilon)$ para um dado spin. Dessa maneira pode-se construir o número de spins por unidade de volume com spin paralelo ou antiparalelo ao campo H . Utiliza-se para tal a função de Fermi, f . Dessa maneira, encontra-se uma forma para a magnetização (logo, a susceptibilidade) que é válida até altas temperaturas ($T \approx 104$ K):

$$M = \mu_B^2 H g(\epsilon_F) \cdot \chi = \mu_B^2 g(\epsilon_F).$$

Isso é conhecido como *susceptibilidade paramagnética de Pauli* [86] e, em contraste com a lei de Curie, é essencialmente independente da temperatura. É válido fazer a ressalva de que os valores de susceptibilidade de Pauli têm um valor diminuto em comparação àqueles de íons magnéticos.

Anteriormente, consideramos apenas os efeitos paramagnéticos surgindo do acoplamento do spin intrínseco dos elétrons com o campo aplicado H . Também existe um efeito diamagnético do acoplamento do campo com o movimento orbital desses elétrons. O efeito diamagnético devido ao movimento orbital eletrônico induzido pelo campo é conhecido como *diamagnetismo de Landau* [87]. A sua magnitude gira em torno de um terço do valor da susceptibilidade paramagnética de Pauli, seja para elétrons livres ou para elétrons se movendo em um potencial periódico (que torna os cálculos um pouco mais complicados).

$$\chi^{Landau} = -\frac{1}{3}\chi^{Pauli}.$$

Ordem Magnética

Diz-se que um sólido tem ordenamento magnético quando abaixo de uma certa temperatura (T_C), chamada de temperatura crítica ou *temperatura de Curie* (para sólidos antiferromagnéticos se usa o termo *temperatura de Néel*, T_N), ele exhibe uma quantidade não nula de momento magnético, ordenados de maneira não aleatória, mesmo sem interação com um campo externo.

Esses momentos magnéticos individuais podem ser somados para totalizar uma densidade de magnetização para o sólido como um todo. Caso isso ocorra, uma magnetização macroscópica é percebida e o sólido exhibe uma *magnetização espontânea*, sendo chamado de um sólido ferromagnético.

Quando existe uma ordem magnética mas a soma dos momentos individuais é igual a zero (não apresentando, portanto, uma magnetização espontânea), o material é chamado de antiferromagnético. Além disso, existem outras formas de os momentos se organizarem dentro de um cristal; ferrimagnética, ferromagnética inclinada (*canted*), arranjo helicoidal, entre outras (Figura 3.2).

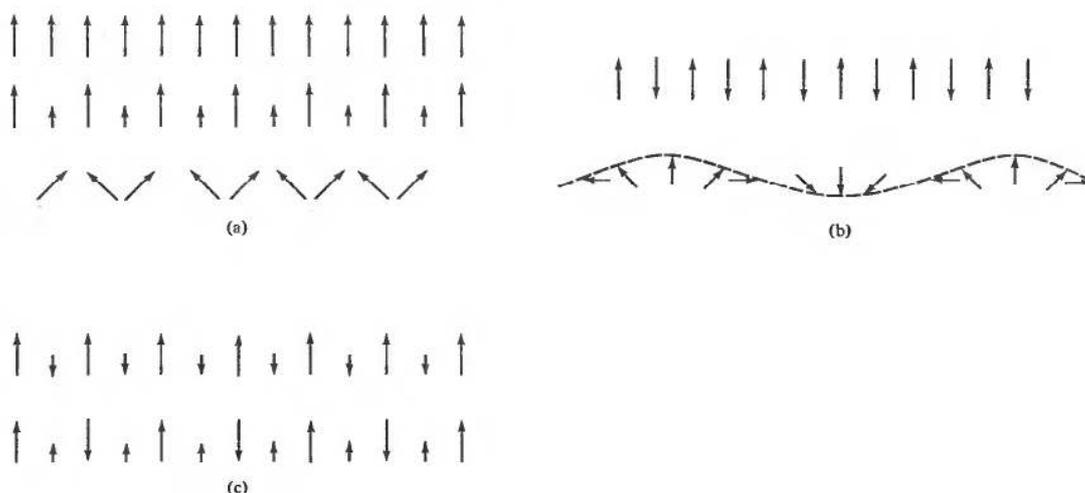


Figura 3.2 - Arranjos ordenados dos spins dos elétrons, (a) ferromagnético; mostrando o tipo *canted* como caso particular de ferromagnetismo, (b) antiferromagnético; mostrando o tipo helicoidal como caso particular do antiferromagnetismo e (c) ferrimagnético [80].

Um tratamento completo das interações que levam à magnetização espontânea e às transições de fase resultantes é extremamente complicado. Embora muitas técnicas sofisticadas tenham sido desenvolvidas para tratar esse problema, ainda existem algumas falhas nesses tratamentos, principalmente nas regiões próximas à temperatura de transição [88]. Entretanto, a teoria quântica desenvolvida por Heisenberg, em 1928, é suficientemente boa para descrever, dentro de algumas aproximações, as interações que levam ao ferromagnetismo e outros fenômenos similares. A base dessa teoria pode ser descrita pela interação entre os spins dos elétrons, chamada *interação de troca* (originada da superposição das funções de onda dos elétrons de átomos adjacentes), que pode ser escrita como:

$$H_{ex} = \sum_{i < j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j,$$

onde a soma se estende sobre todos os pares de spins da rede, e J_{ij} (chamado de integral de troca) depende, dentre outras coisas, da distância entre os átomos considerados.

O tratamento mais simples de se proceder é escrever essa interação de troca não em termos de J_{ij} ou \mathbf{S} , mas em termos de um campo médio efetivo sentido por um spin (*teoria do campo médio*). Esse tratamento nos leva à *lei de Curie-Weiss* [89], descrita como $\chi = C / (T - T_C)$; para o caso ferromagnético. O tipo de magnetismo que o material exibe está intimamente ligado ao tipo de interação que os elétrons

exibem entre si. De uma maneira geral podemos dizer que quando $J_{ij} > 0$ a substância é ferromagnética e quando $J_{ij} < 0$ a substância é antiferromagnética. No caso do ferrimagnetismo, podemos considerar duas sub-redes formando o sólido e, nesse caso, cada uma delas exibe um ferromagnetismo de intensidade e orientação diferentes [90].

No magnetismo dos materiais, o meio em que os elétrons se encontram, isto é, o campo cristalino, pode ser fundamental para determinar a interação entre eles, determinando alguns vínculos nas propriedades de simetria que esses sólidos exibem; *efeito magnetorestritivo*. Assim, uma teoria largamente usada para descrever interações magnéticas é a *teoria do campo cristalino* em detrimento da teoria dos campos ligantes (ou a teoria do orbital molecular) pela sua boa concordância com os resultados experimentais e pela maior simplicidade matemática, principalmente quando o assunto são os complexos de metais de transição como as duplas perovskitas [91]. Podemos resumir as formas de manifestações magnéticas na matéria através de seus respectivos gráficos de susceptibilidade em função da temperatura, como descrito na Figura 3.3.

Um outro estado magnético que merece atenção é o estado de *vidro de spin* (*spin glass*). Esse estado se refere a uma configuração tal que alguns spins estão acoplados ferromagneticamente e outros próximos estão acoplados antiferromagneticamente de modo que não é possível satisfazer todas as interações de troca, caracterizando, assim, o que se chama de “frustração” (Figura 3.4 (a)). Sistemas magnéticos desse tipo exibem uma fase “congelada” a baixas temperaturas sem, entretanto, apresentarem ordenamento magnético de longo alcance. Em outras palavras, cada spin possui uma direção específica, mas essa direção varia de maneira aleatória dentro do cristal.

Existe uma grande dificuldade em ajustar dados experimentais com a teoria, mostrando que o modelo ideal para descrever esses sistemas ainda não foi alcançado. A susceptibilidade AC, por exemplo, pouco depende da frequência utilizada (Figura 3.4(b)) [92]. A susceptibilidade DC é marcada por uma dependência temporal e comportamento irreversível (Figura 3.4(c)) [93].

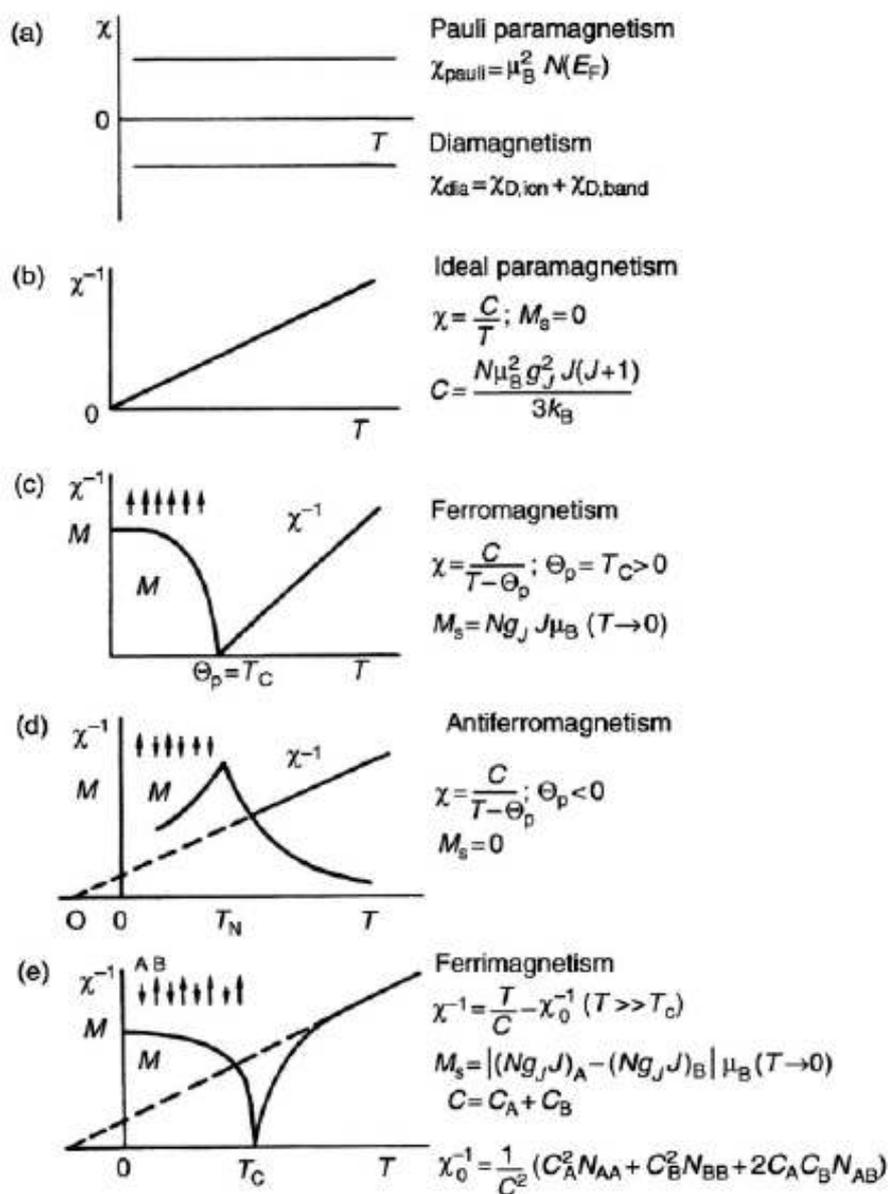


Figura 3.3 - Sumário da dependência da magnetização, ou o inverso da susceptibilidade, em função da temperatura. No comportamento ferrimagnético, C_A , N_{AA} , N_{BB} e N_{AB} são termos da expansão do campo molecular; ou campo de Weiss [90].

Se uma amostra é resfriada em campo magnético zero e então a susceptibilidade é medida em função da temperatura (processo chamado *zero-field-cooled, ZFC*), obtém-se a linha cheia da figura (Figura 3.4(c)). Por outro lado, se a amostra é resfriada na presença do campo que é usado para medir a susceptibilidade (*field-cooled, FC*), então encontra-se os valores maiores indicados pelas linhas tracejadas.

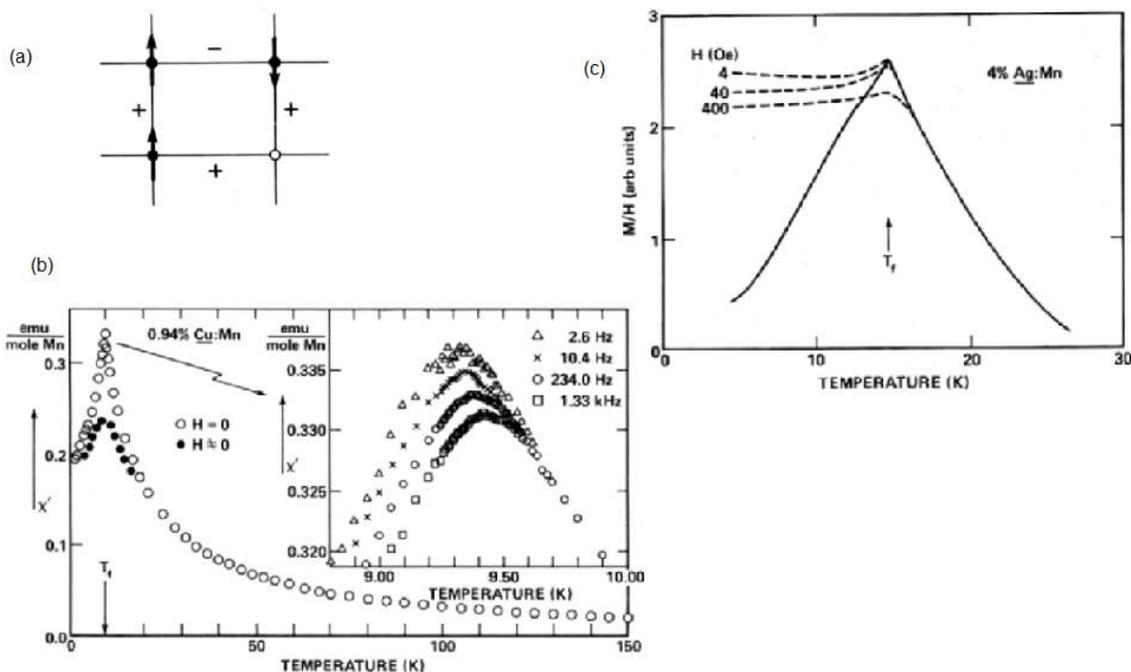


Figura 3.4 - (a) Exemplo simples de frustração. Se os três spins estiverem orientados como indicado, o quarto apresentará frustração (os sinais se referem à troca) [88]. (b) Susceptibilidade AC em função da temperatura do Cu:Mn [92]. (c) Susceptibilidade DC do Ag:Mn [93].

A susceptibilidade por *field-cooled* é reversível enquanto que o processo por *zero-field-cooled* é irreversível. Além disso, para uma temperatura $T < T_f$ (temperatura característica para o estado de *spin glass*) na curva *zero-field-cooled*, a magnetização aumenta de forma logarítmica, eventualmente se aproximando do valor de *field-cooled*. Acredita-se que esse comportamento esteja associado com um grande número de estados de baixa energia conectados por barreiras de energia. Essas barreiras restringem o espaço de fase disponível para o sistema e as propriedades magnéticas, em baixas temperaturas, são governadas pela forma desses poços.

Em duplas perovskitas, estados de frustração foram observados em alguns compostos com base de Re [23, 51] e uma possível explicação para os efeitos magnetorresistivos em $(\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_2\text{FeMoO}_6$ foi estudado por Serrate *et al* [94], com base em um modelo onde os estados magnéticos relevantes são devidos às fronteiras ou bordas dos grãos que constituem o composto.

3.4.2 - Medidas de Susceptibilidade Magnética

Medidas de susceptibilidade magnética das amostras produzidas foram feitas no Laboratório de Altas Pressões (PresLAB) da UFES, utilizando o método de avaliação das tensões nas bobinas (método AC).

Um esquema simplificado desse susceptômetro pode ser relatado da seguinte maneira (Figura 3.5): O aparelho é composto por uma bobina geradora, duas bobinas secundárias e um Lock-in⁵. A bobina geradora cria um campo magnético alternado nas duas bobinas secundárias internas. As bobinas secundárias são iguais, porém têm sentidos de enrolamento diferentes, de modo que a diferença de potencial V_b em uma das bobinas seja igual em módulo e de sentido oposto ao da diferença de potencial V_a da outra bobina secundária. Dessa maneira, o valor resultante lido no Lock-in deve ser nulo. No entanto, se um material magnético for colocado dentro de uma das bobinas, a soma das duas diferenças de potencial será diferente de zero. Nessa montagem o Lock-in é responsável por medir esse sinal, a diferença de tensão $V_a - V_b$.

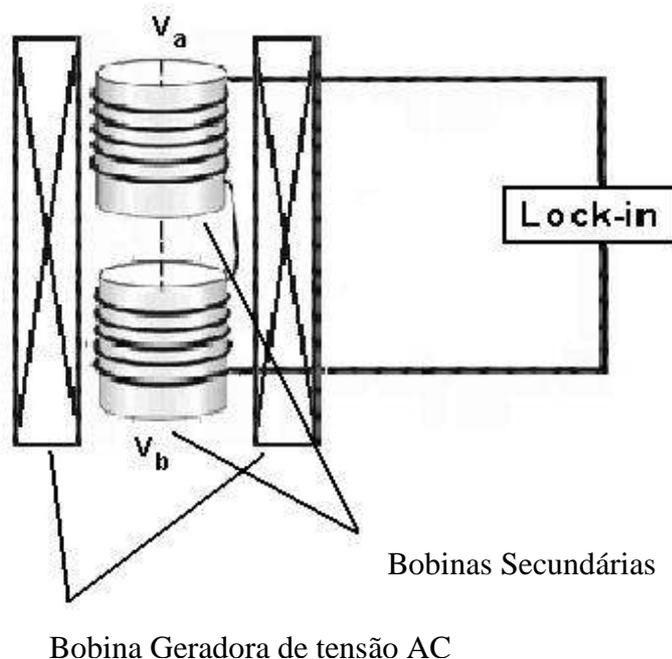


Figura 3.5 - Esquema simplificado do funcionamento do susceptômetro AC.

⁵ Tipo de amplificador para medir tensões alternadas de baixa amplitude. Possui sistemas de detecção de fase e filtros finos de frequência.

A bobina externa gera um campo magnético oscilante dado por:

$$B = B_0 \cos(\omega \cdot t).$$

Dessa maneira,

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

Assim, as voltagens nas bobinas secundárias são:

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

Então,

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

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

Finalmente,

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

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_a - V_b}{V} = \chi_m \quad (8)$$

Vemos que de uma relação simples entre as tensões envolvidas obtemos a susceptibilidade do material.

Mas apesar de a susceptibilidade ser calculada apenas a partir das medidas das tensões nas bobinas, sabe-se que ela depende de vários outros fatores envolvidos, como a frequência e a temperatura. Por isso, o dispositivo de medida também registra os valores de temperatura e corrente na bobina geradora.

As leituras dos parâmetros medidos são arquivadas no computador pelo mesmo programa que automatiza o susceptômetro. Esse *software* também foi desenvolvido no PresLAB e permite gerar um arquivo para ser lido em qualquer programa gráfico que se deseja fazer uma análise ou tratamento de dados.

A montagem desse aparelho se torna ideal para medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura. A variação da temperatura não pode ser controlada, sendo obtida, então, pela evaporação natural de nitrogênio líquido que resfria o susceptômetro (e a amostra nele contida). A amostra é resfriada em alguns minutos até atingir a temperatura do nitrogênio líquido (em torno de 77 K), mas a fase de aquecimento é bastante lenta (devido à própria engenharia do susceptômetro que armazena o nitrogênio em um compartimento quase adiabático) podendo levar várias horas.

Então, é possível medir a susceptibilidade magnética da amostra desde 77 K até a temperatura ambiente. Caso se queira atingir temperaturas mais elevadas, o equipamento também permite efetuar medidas até 100 °C.

As amostras desse trabalho foram analisadas, ainda, em magnetômetro tipo *dc SQUID* (*superconducting quantum interference device*) na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Foram realizadas medidas de susceptibilidade em função da temperatura ($\chi \times T$), magnetização em função da temperatura ($M \times T$) e magnetização em função do campo aplicado ($M \times H$).

O *dc SQUID* é construído com duas junções Josephson e uma corrente *dc* é aplicada à esse dispositivo [90]. O nome (especificamente *quantum interference*, interferência quântica) é derivado do fato de que a corrente crítica de um arranjo de duas junções Josephson é periódica em unidades de campo $h/2e$, devido aos efeitos de interferência da função de onda paridade do elétron. O efeito de um campo de radiofrequência (RF) na corrente crítica é usado para detectar variações de fluxo quase-estáticas. O RF SQUID é um anel simples com apenas uma junção Josephson. Variações de fluxo no anel resultam em mudança de impedância. Essa mudança na impedância resulta numa não sintonização de um circuito de ressonância fracamente, acoplado guiado por uma fonte de corrente RF. Portanto, quando um fluxo magnético é aplicado ao anel, uma corrente induzida flui ao redor do anel supercondutor. Essa corrente induz uma variação da voltagem RF sobre o circuito. Com um amplificador *lock-in* essa variação é detectada. Detalhes de *design* e princípios operacionais desse tipo de sensor podem ser encontrados em [95].

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 - *Resultados das Medidas de Microscopia (MEV)*

IMAGENS DE MEV COM AMPLIAÇÕES DE 2000x revelaram uma microestrutura homogênea no que se refere aos tamanhos e formas das partículas (Figura 4.1 superior e inferior à esquerda), inclusive com qualidade melhor do que a registrada em outros trabalhos [96].

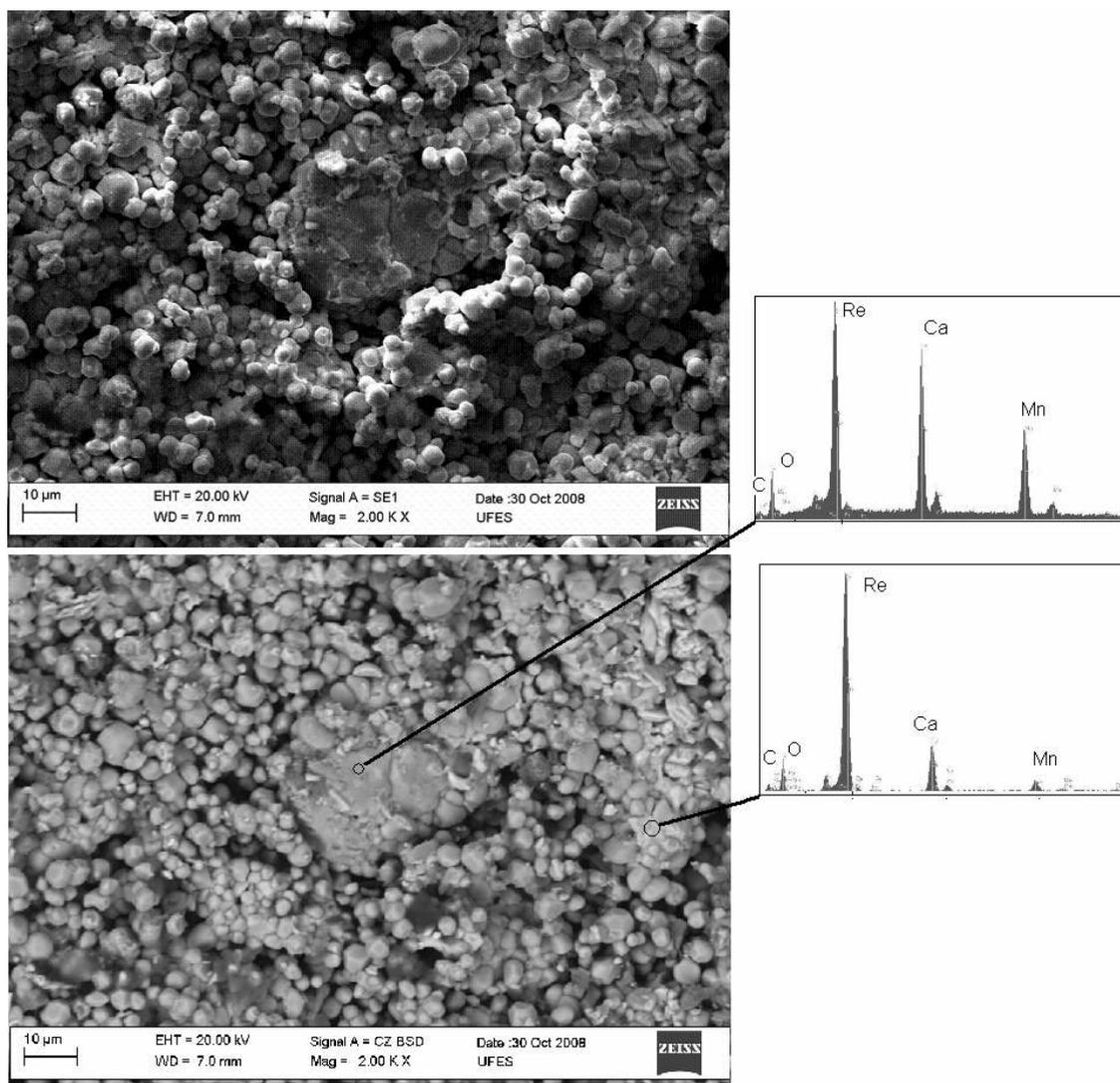


Figura 4.1 - Imagens de microscopia da amostra produzida. No topo à esquerda, imagem em SE; abaixo à esquerda, a mesma imagem em BSD. À direita, identificação dos compostos nas áreas indicadas pelos círculos.

As partículas têm a forma levemente arredondada, com diâmetros variando entre 2 – 7 μm, sendo possível observar algumas regiões mais densas. Essas regiões observadas através de imagens em *secondary electron* - SE formam uma zona compacta bem no centro da figura (Figura 4.1 superior e inferior à esquerda). Uma conclusão similar se observa nas imagens ampliadas 8000x e 12000x (Figura 4.2), no que se refere ao tamanho, forma e disposição das partículas.

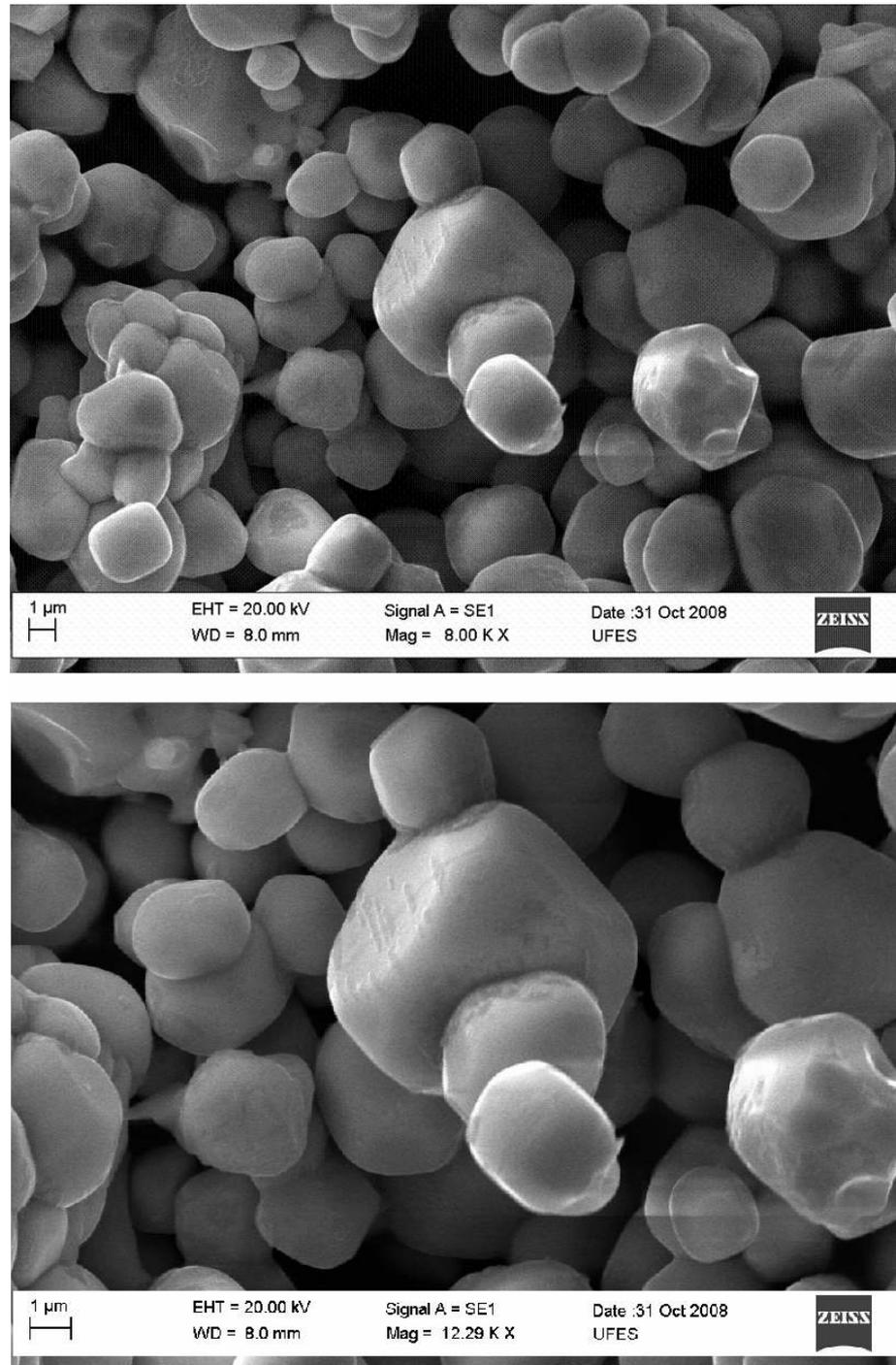


Figura 4.2 - Imagens de MEV de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ ampliadas em 8000x (acima) e 12290x (abaixo).

No entanto, as imagens de *backscattering electron* BSD (parte inferior da Figura 4.1), que trazem consigo informação sobre topografia da amostra (ideal para diferenciar as fases como tons diferentes de cinza), evidenciam uma homogeneidade de fase qualitativamente. O MEV é capaz de avaliar quantitativamente os componentes da amostra através do espectrômetro EDS. A

Figura 4.1 à direita mostra a análise por EDS das áreas marcadas e ela confirma os mesmos elementos em ambas.

Percebe-se claramente que as intensidades dos picos desse espectro indicam proporções diferentes dos elementos o que, *a priori*, poderia indicar diferentes estruturas nas duas áreas. Porém, essa discrepância pode ser facilmente explicada pelo fato de que as imagens foram tomadas das amostras fraturadas, o que deixa a superfície analisada rugosa (sem polimento) e, portanto, comprometendo a quantificação do espectro [62]. Dessa maneira, o espectro só nos traz informação qualitativa sobre os elementos e adotaremos os valores nominais do composto como sendo válidos na estrutura. Por fim, nota-se uma certa quantidade de carbono no espectro. Ele se refere à forma de metalização (processo de *sputtering*) na preparação da amostra, onde foi utilizado o grafite no processo. Isso, no entanto, não interfere em nada nas análises anteriores.

4.2 - Resultados da Difração de Raios X

Por não possuir uma ficha de padrão cristalográfico (*PDF*), uma avaliação estrutural inicial só foi possível após simularmos um estrutura para a perovsqita dupla $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ no programa PowderCell. Além de gerar um padrão cristalográfico, ele gera um esquema em três dimensões das posições atômicas na estrutura, como se pode ver na Figura 4.3 (os átomos de cálcio estão em azul, os de rênio estão em preto, os de manganês em verde e os de oxigênio em vermelho).

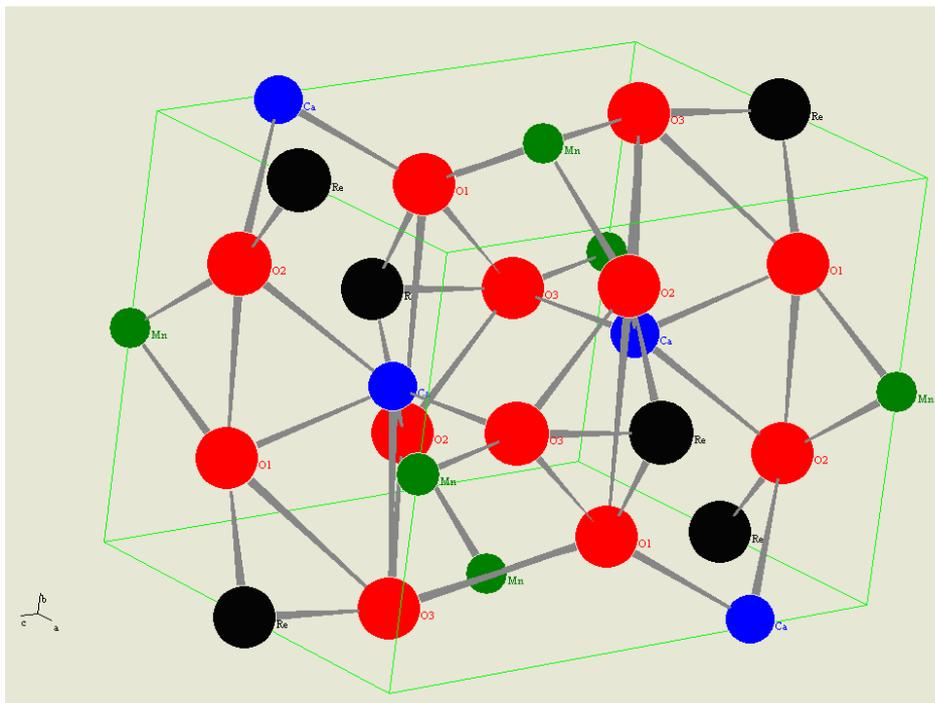


Figura 4.3 - Estrutura cristalina da perovskita gerada pelo PowderCell.

O padrão cristalográfico gerado pelo PowderCell juntamente com os padrões oriundos de Niterói (feito pelo LDR-UFF) e de Campinas (vindo do LNLS) estão expostos na figura a seguir (Figura 4.4).

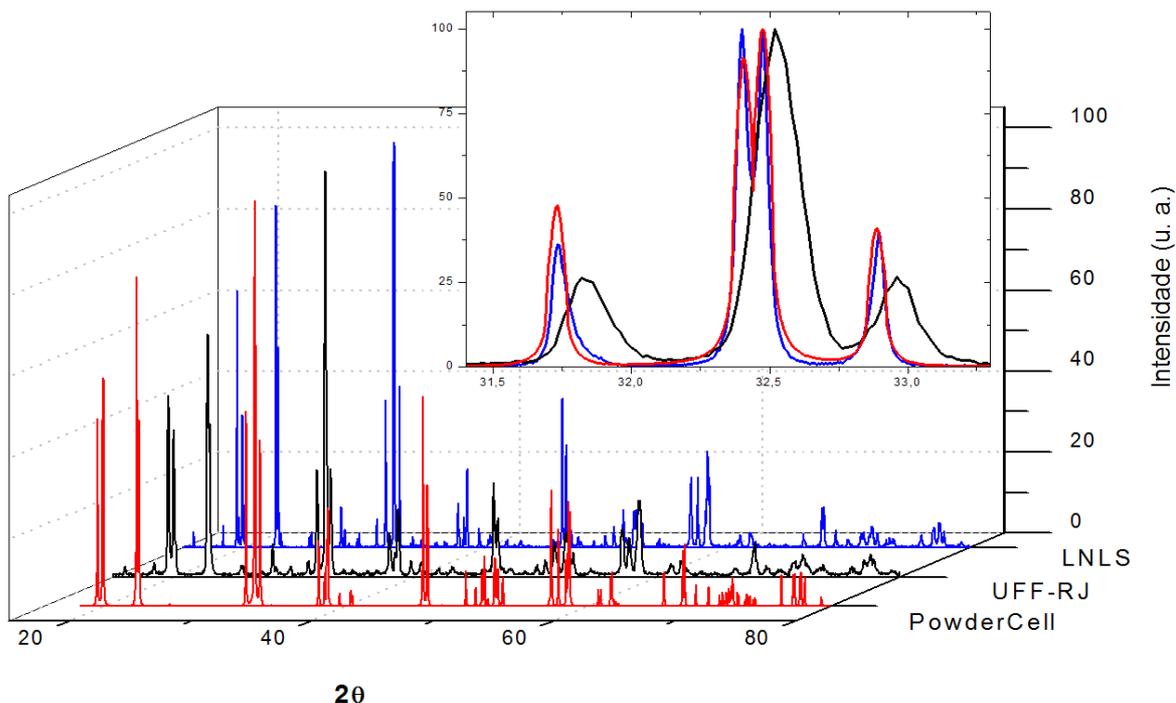


Figura 4.4 - Padrão de difração calculado e medido para a dupla perovskita. No "inset" nota-se a maior resolução e alinhamento do padrão feito no LNLS.

Percebe-se claramente que todos os padrões de difração são equivalentes, mas não totalmente coincidentes. No entanto, há que se destacarem algumas características que diferenciam esses três difratogramas.

O difratograma de raios X da amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ medido no LNLS (antes do refinamento Rietveld) apresentou boa concordância com a simulação computacional realizada através do programa PowderCell, utilizando valores teóricos previstos para esse composto. Além disso, constata-se pelo “inset” da Figura 4.4 que somente a luz síncrotron conseguiu resolver os picos mais intensos da amostra. Ainda, nota-se um deslocamento dos picos de difração do padrão feito no LDR-UFF em relação aos picos calculados e do LNLS. Isso se deve, possivelmente, a um desajuste ou mau alinhamento do difratômetro daquele laboratório.

A seguir são apresentados os resultados do refinamento Rietveld para a amostra de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ (Figura 4.5).

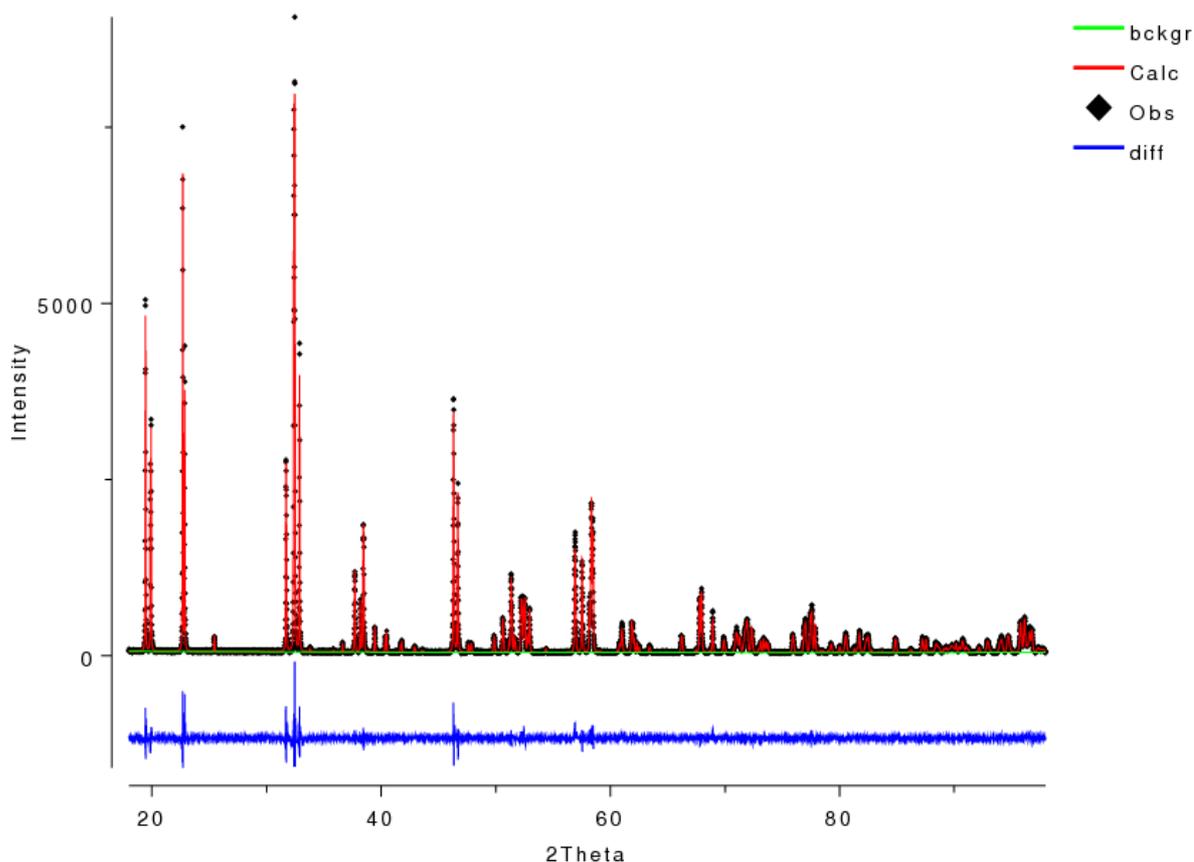


Figura 4.5 - Resultado do refinamento Rietveld para o $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$. Os parâmetros de ajuste são: $R_{wp} = 0,1093$; $R_p = 0,0877$; $\chi^2 = 2,448$ e $R_F^2 = 0,0466$.

A difração de pó com radiação síncrotron, seguida por análise de Rietveld, foi essencial na obtenção das informações estruturais do material: parâmetros de rede, composição e, principalmente, a análise da pureza das fases presentes na amostra. O composto estudado apresentou como sendo 100% monofásico de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$, a fase desejada, livre de qualquer outra fase espúria ou elementos residuais da síntese, por exemplo, MnO , Re metálico, CaO , etc. As informações obtidas do refinamento referentes aos dados cristalinos estão dispostas na Tabela 4.1, coordenadas atômicas estão na Tabela 4.2 e alguns parâmetros geométricos estão na Tabela 4.3.

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

Dados do Cristal	
Fórmula Soma	$\text{Ca}_2 \text{Mn Re O}_6$
Peso da Fórmula	417,30
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P 1 21/n 1$ (n. 14)
Dimensões da Célula Unitária	$a = 5,4445 \text{ \AA}$ $b = 5,6396 \text{ \AA}$ $c = 7,7753 \text{ \AA}$ $\beta = 90,18^\circ$
Volume da Célula	$238,74 \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidade Calculada	$5,805 \text{ g/cm}^3$

Tabela 4.2 - Coordenadas Atômicas e Parâmetros de deslocamento isotrópicos (em \AA^2).

Átomo	Ox.	Wyck.	x	y	z	U
Ca	+2	4e	0,4860(5)	0,55429(31)	0,25302(28)	0,0075(5)
Mn	+4	2c	1/2	0	1/2	0,0050(5)
Re	+6	2d	1/2	0	0	0,0059(1)
O1	-2	4e	0,3110(11)	0,2838(12)	0,0535(9)	0,0088(12)
O2	-2	4e	0,2149(11)	0,8087(12)	0,0485(9)	0,0088(12)
O3	-2	4e	0,5994(10)	-0,0427(12)	0,2383(7)	0,0088(12)

Tabela 4.3 - Alguns Parâmetros Seleccionados; Distância e Ângulo da Ligações (Å, °).

Mn—O1 ⁱ	2,127(6)	Mn—Ca ⁱ	3,307(3)
Mn—O2 ⁱ	2,131(7)	Mn—Ca ^{iv}	3,439(3)
Mn—O3	2,121(5)	Re—Ca ^v	3,193(2)
Re—O1 ⁱⁱ	1,948(7)	Mn—Ca	3,669(2)
Re—O2 ⁱⁱⁱ	1,929(6)	Mn—Ca ^v	3,164(2)
Re—O3	1,944(5)	Re—Ca ⁱ	3,289(3)
Mn—Re ⁱ	3,919	Re—Re ^{vi}	5,640
Re—Ca	3,694(2)	Mn—Mn ^{vii}	5,444
Re ⁱⁱⁱ —O2—Mn ^{viii}	149,82(36)	Mn ^{ix} —O1—Re	148,21(36)
Mn ^{viii} —O1—Re ⁱⁱ	148,21(36)	Mn—O3—Re	146,04(32)
Re ^{vi} —O2—Mn ^{ix}	149,82(36)		

Códigos de Simetria: (i) 0.5-x, -0.5+y, 0.5-z; (ii) 1-x, -y, -z; (iii) 1-x, 1-y, -z; (iv) 1.5-x, -0.5+y, 0.5-z; (v) x, -1+y, z; (vi) x, 1+y, z; (vii) 1+x, y, z; (viii) -0.5+x, 0.5-y, -0.5+z; (ix) 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z.

Os parâmetros de ajuste do refinamento obtidos foram: $R_{wp} = 0,1093$; $R_p = 0,0877$; $\chi^2 = 2,448$ e $R_F^2 = 0,0466$.

Levando em conta os dados encontrados no refinamento, os parâmetros cristalinos concordam com os dados publicados anteriormente por Kato *et al* [23] com uma diferença de no máximo 0,002 Å (em *a*) para os parâmetros de rede, 0,01° para o parâmetro β e 0,2 Å³ para o volume da célula unitária.

Com relação aos comprimentos e ângulos das ligações obtidos pelo refinamento a diferença máxima (Re – O3) chega a 0,04 Å para o comprimento da ligação e pouco mais de 1° para o ângulo da ligação Mn – O3 – Re.

Com os resultados obtidos do refinamento é possível construir a estrutura detalhada do Ca₂MnReO₆, como se vê a seguir (Figura 4.6).

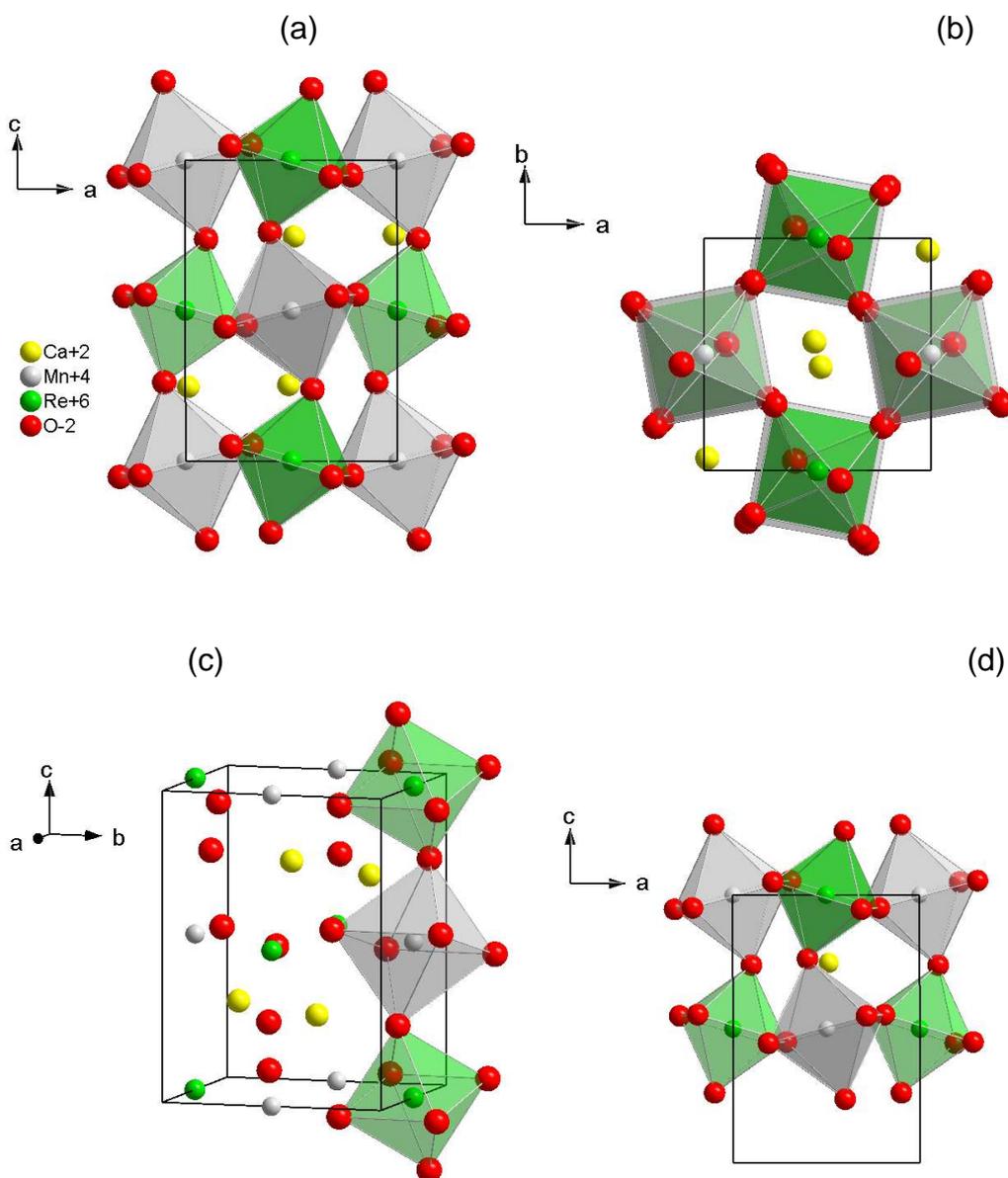


Figura 4.6 - Detalhes da estrutura do $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ construída à partir dos dados do refinamento Rietveld, (a), (b) e (d) representam uma visão planar da estrutura e (c) uma visão em perspectiva.

Nessa figura é possível ver detalhes dos octaedros rênio–oxigênio e manganês – oxigênio com as distorções provocadas pela simetria monoclinica. A coordenação do oxigênio em torno do átomo de rênio e do átomo de manganês pode ser vista com mais detalhes especialmente na Figura 4.7 (a) e (b), a seguir.

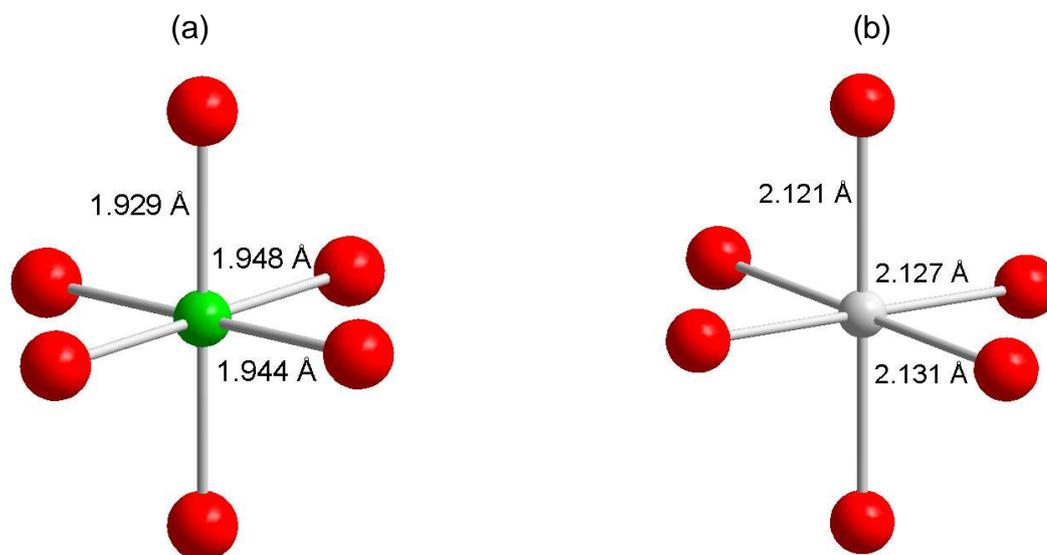


Figura 4.7 - (a) Coordenação dos átomos de oxigênio (vermelho) em torno do rênio (verde) e (b) em torno do manganês (cinza); mostra-se, ainda, as distâncias das ligações.

O refinamento Rietveld, mostrou uma mistura de sítios (desordem de antisítios) de no máximo 3,2%⁶, no entanto, essa medida não é um dado exato visto que é um valor dado pela limitação do aparelho. Ou seja, o equipamento utilizado não é preciso o suficiente para detectar (indiretamente) uma desordem menor do que a encontrada.

Ainda com os dados do refinamento Rietveld, podemos calcular o fator de tolerância e a valência do átomo de Re ou Mn a partir das distâncias refinadas entre esses átomos e os ânions de oxigênio. Assim, usando a equação (5), teremos:

$$f_{obs} = \frac{\langle d_{Ca-O} \rangle}{\sqrt{2} \langle d_{B-O} \rangle} = \frac{2,8084}{\sqrt{2} \times 2,033} = 0,97(4) \quad (9)$$

O fator de tolerância calculado (f) para o $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ é 0,9270 [39]. Esse valor observado (f_{obs}) ainda não foi relatado na literatura. Apesar de estar de acordo com o esperado ($f < 0,97$ para estruturas monoclinicas) dentro de uma margem de erro, devemos lembrar que o valor f_{obs} depende de uma posição precisa dos átomos de oxigênio, o que pode ser feito com maior precisão através da difração de nêutrons.

Os resultados calculados para a valência do Re, usando a equação (1), são mostrados na tabela a seguir:

⁶ É válido ressaltar aqui que a medida de ordenação dos sítios B não é um resultado fornecido pelo refinamento Rietveld. No entanto, através do refinamento é possível aferir essa quantidade.

Tabela 4.4 - Cálculo da valência do átomo de Re em $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ a partir das distâncias entre o íon (Re ou Mn) e o oxigênio.

Re d_o (Å)	1,86	1,91	Mn⁺³ d_o (Å)	1,732	Mn⁺² d_o (Å)	1,765
S_{ij}	0,79	0,90	S_{ij}	0,34	S_{ij}	0,37
	0,83	0,95		0,34		0,37
	0,80	0,91		0,35		0,38
V_i	4,84	5,52	V_i	2,06	V_i	2,24

Nos cálculos feitos na tabela anterior, tomando a equação (1) (página 21), S_{ij} é na verdade a distância de cada átomo de Re (ou Mn^{+2} ou Mn^{+3}) com relação ao oxigênio. V_i (a soma de todos os valores de S_{ij}) é igual a duas vezes a soma dos valores listados, já que as ligações Re – O (ou Mn – O) são seis no total (obedecendo à coordenação desses átomos na estrutura) e, portanto, consideramos-as como sendo simétricas em relação aos eixos coordenados. Para o Re, apresentamos duas opções para o valor do parâmetro d_o . O primeiro (1,86 Å) segue o valor listado na literatura usado mais freqüentemente (ver [97]), o outro (1,91 Å) foi retirado de [23]. Segundo Kato *et al* o valor encontrado na literatura (1,86 Å, ver [97]) não representa uma boa opção para o cálculo de V_i (o valor da valência do átomo). Como solução, esses pesquisadores tomam como base um valor ajustado de d_o nas estruturas $\text{Sr}_2\text{MgReO}_6$ e $\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$, onde o Re é obviamente pentavalente e hexavalente nesses compostos, respectivamente, e postulam o valor $d_o = 1,91\text{Å}$ de modo a tornar as propriedades estruturais consistentes nessas duas perovskitas duplas.

O valor calculado por nós para a valência do Re em $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ ($V_i = 5,52$, usando $d_o = 1,91\text{Å}$) é um pouco inferior ao encontrado por Kato e colaboradores ($V_i = 5,92$, também usando $d_o = 1,91\text{Å}$, ver [23]), contudo ainda é plausível para essa estrutura, como veremos na próxima seção, depois de discutirmos os resultados das medidas de absorção de raios X.

4.3 - Resultados da Absorção de Raios X (XAS)

O resultado referente às medidas de absorção de raios X feitas no LNLS é mostrado a seguir (Figura 4.8).

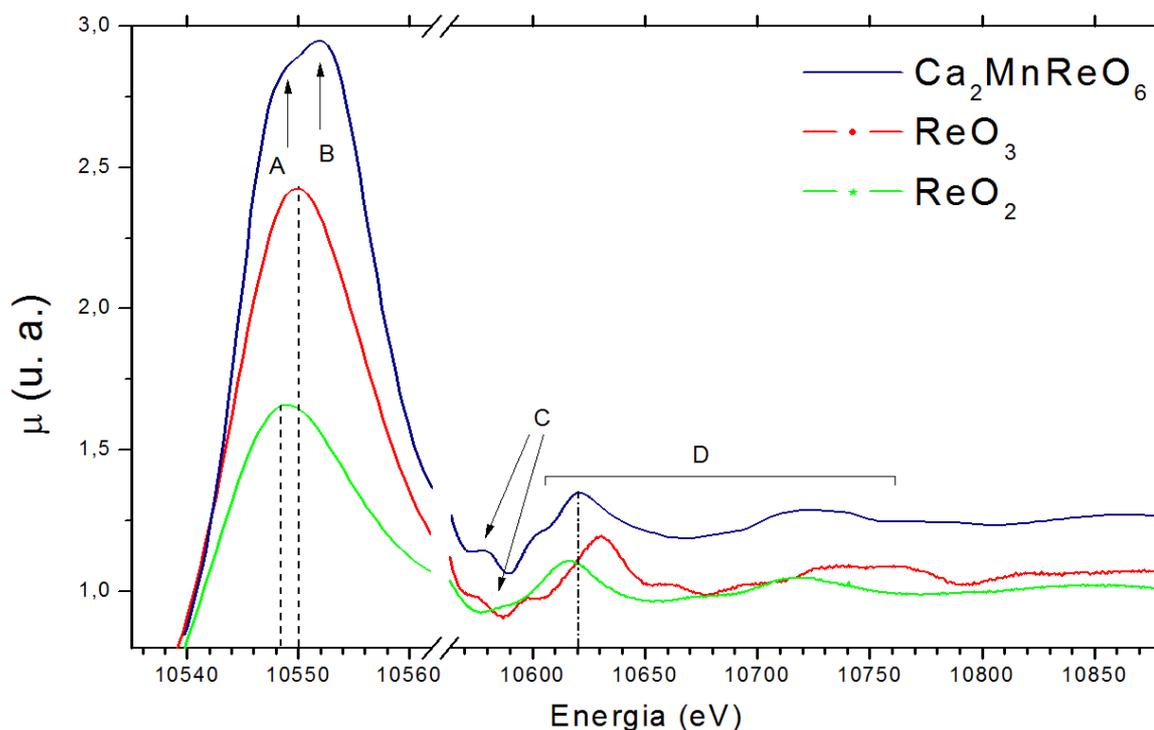


Figura 4.8 - Espectro de Absorção da perovskita dupla $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e dos padrões ReO_2 e ReO_3 (com as linhas tracejada apontando a posição das respectivas bordas de absorção). As características A, B, C e D, além da posição da borda de absorção, são pontos que indicam uma semelhança maior com o espectro do ReO_3 .

Informações sobre o estado efetivo de oxidação do átomo de Re na amostra e informações estruturais locais em torno desse átomo são fornecidas pela investigação do espectro de absorção de raios x. Em especial, o desvio químico de uma borda de absorção atômica para valores mais altos de energia, com o aumento formal do estado de valência, é a maneira mais simples e mais usada como indicador de valência em XAS.

A Figura 4.8 mostra a borda de absorção L_{III} do átomo de Re na perovskita $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ juntamente com as duas referências utilizadas, ReO_2 (Re^{+4}) e ReO_3 (Re^{+6}). Nessa borda, destaca-se as proeminentes *White-lines* (WL) devido à transições para estados finais *d*. Quando esses estados *d* finais são de baixa contagem, isto é, quando existem pouco elétrons populando esses estados, a

distorção promovida pelo campo cristalino octaédrico que divide os estados d nos multipletos t_{2g} e e_g , pode ser observada como uma leve separação da WL característica, mostrado pelas setas A - B na Figura 4.8. Essa separação A - B esta relacionada aos estados finais t_{2g}/e_g , respectivamente, e pode ser usado como uma sonda de ocupância do estado d , sendo que o aumento da intensidade característica A correlacionada com o decréscimo da ocupância d .

Podemos ver, ainda, pela Figura 4.8 que a coincidência da posição da WL e da intensidade da borda $Re-L_{III}$ com a dupla perovsqita sugere um estado de oxidação próximo ao Re^{+6} : d^1 . No entanto, uma avaliação quantitativa é prejudicada pelo fato de que existe a separação na borda de absorção da dupla perovsqita (destacados pelas setas A e B).

Para os padrões de Re usados (ReO_2 e ReO_3) o estado de oxidação (desvio químico) está altamente conectado com a posição do pico da WL; assim, se tomarmos a posição da borda de absorção do ReO_3 como sendo em $E = 10,5350$ keV, a posição da borda do ReO_2 estará exatamente em $\Delta E = 0,0024$ keV abaixo [79]. No entanto, determinar a posição do centro da WL da dupla perovsqita exige um pouco mais de atenção, pois a forte separação A - B complica essa avaliação. Sendo assim, usamos a noção de *primeiro momento* (E_m) da característica da WL (definido à seguir) para estimar o desvio químico:

$$E_m = \left[\int_{E_L}^{E_H} E \mu(E) dE \right] \times \left[\int_{E_L}^{E_H} \mu(E) dE \right]^{-1} \quad (10)$$

Alp *et al* [98] usaram esse método de momento para definir as valências do Cu e efeitos de transferência de carga em seu trabalho. Aqui, o limite de integração inferior (E_L – *low-energy*) foi escolhido como aproximadamente 100 eV abaixo da borda para aproveitar toda a característica da WL. E_m não sente mudanças se esse limite variar muito, já que o processo de subtração da linha de base (*background*) do espectro resulta em $\mu \sim 0$ nesse intervalo. O limite superior de energia (E_H) precisa ser escolhido como sendo grande o suficiente para capturar a maioria das características da WL, mas não tão alto para que não atinja a parte do espectro onde há oscilações da estrutura fina de μ (em torno do valor 1,0). Dessa maneira, o limite superior foi escolhido exatamente onde o coeficiente de absorção cai para o valor 1,4 no lado da alta energia da WL, isto é, onde $\mu(E_H) = 1,4$.

Os valores calculados de E_m para os dois padrões (ReO_2 e ReO_3) e para o $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ são mostrados na Figura 4.9, juntamente com os valores dos picos da WL para os padrões e a extrapolação para a perovsquita. Por extrapolação da reta formada pelos valores dos primeiros momentos dos padrões, podemos encontrar àquele referente à dupla perovsquita é associá-lo à um valor formal para a valência do Re nesse composto. Os valores são mostrados na tabela a seguir (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 - Valência formal determinada por diferentes métodos a partir dos padrões usados (ver texto).

Valência	E_M	WL
ReO_3	+ 6	+ 6
ReO_2	+ 4	+ 4
$\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$	+ 5,4	+ 7

Analisando a Tabela 4.5 percebe-se a conclusão errônea que poderia ser tomada ao atribuir uma valência Re^{+7} na dupla perovsquita CMRO, se a simples posição do pico da WL fosse tomada como referência desconsiderando, assim, a contribuição de toda a forma da borda de absorção. O que o método de primeiros momentos faz, em essência, é contabilizar a média do valor do coeficiente de absorção (μ) ponderada pelo valor de energia o que, de fato, deve ser levado em conta: a contribuição de cada valor de energia.

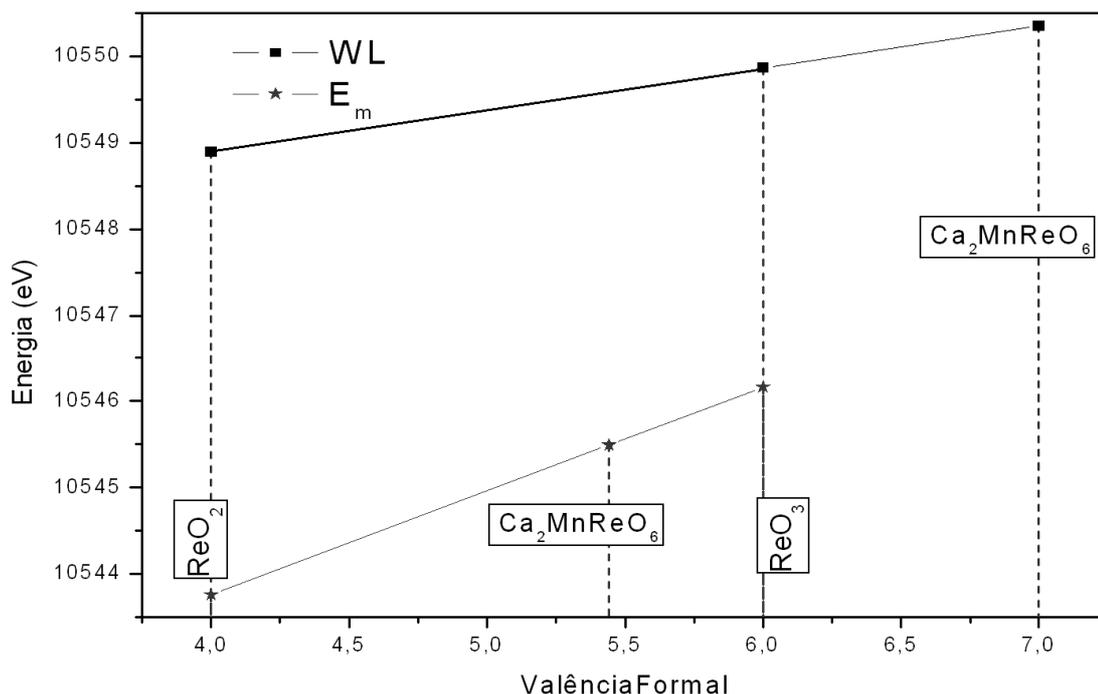


Figura 4.9 - Valores dos primeiros momentos (E_m) calculados e posições das WL para os compostos envolvidos na XAS.

Existem outras características no espectro de absorção da dupla perovskita que apóiam esse valor para a valência formal do átomo de Re nesse composto. Ao observar a característica apontada pela seta C na Figura 4.8, percebemos uma semelhança maior com o espectro do ReO₃ (Re⁺⁶). Além disso, a característica - D apontada pode ser considerada como uma região de estrutura fina. Ela representa, a grosso modo, ou uma oscilação da primeira esfera de orientação da EXAFS (com espalhamentos múltiplos) ou uma ressonância contínua devido ao confinamento de fotoelétrons pelas camadas completas dos átomos ligantes. Em qualquer das interpretações, a característica D se move para maiores energias com o decréscimo do comprimento da ligação Re - O; esse decréscimo implica no aumento da valência do Re. A característica na Figura 4.8 indica claramente um valor para a valência do rênio entre Re⁺⁴ e Re⁺⁶, se considerássemos apenas a posição do pico, além disso, a forma das oscilações na região D é muito semelhante à ReO₃ o que apóia, ao menos qualitativamente, a suposição de que a valência formal do átomo de Re em Ca₂MnReO₆ se encontra em um valor intermediário entre o Re⁺⁴ (ReO₂) e Re⁺⁶ (ReO₃), com uma tendência mais próxima ao Re⁺⁶. É fato que essa região de XANES, através das oscilações de $\mu(E)$, diz muito a respeito das propriedades de

simetria da região em torno do Re e é isso que tem sido considerado; a forma dessa região na dupla perovskita é mais próxima da forma dessa região no ReO_3 .

Além disso, os valores encontrados para o estado de oxidação do Re na dupla perovskita concordam perfeitamente com aqueles obtidos pelo refinamento Rietveld da estrutura, quando apontaram uma valência formal para o átomo de Re próxima de Re^{+6} .

4.4 - Resultados das Medidas Magnéticas

O comportamento da magnetização pelos processos de *field-cooled* (FC) e *zero-field-cooled* (ZFC) para baixos campos (0,1 T) e altos campos (5 T) está mostrado na Figura 4.10.

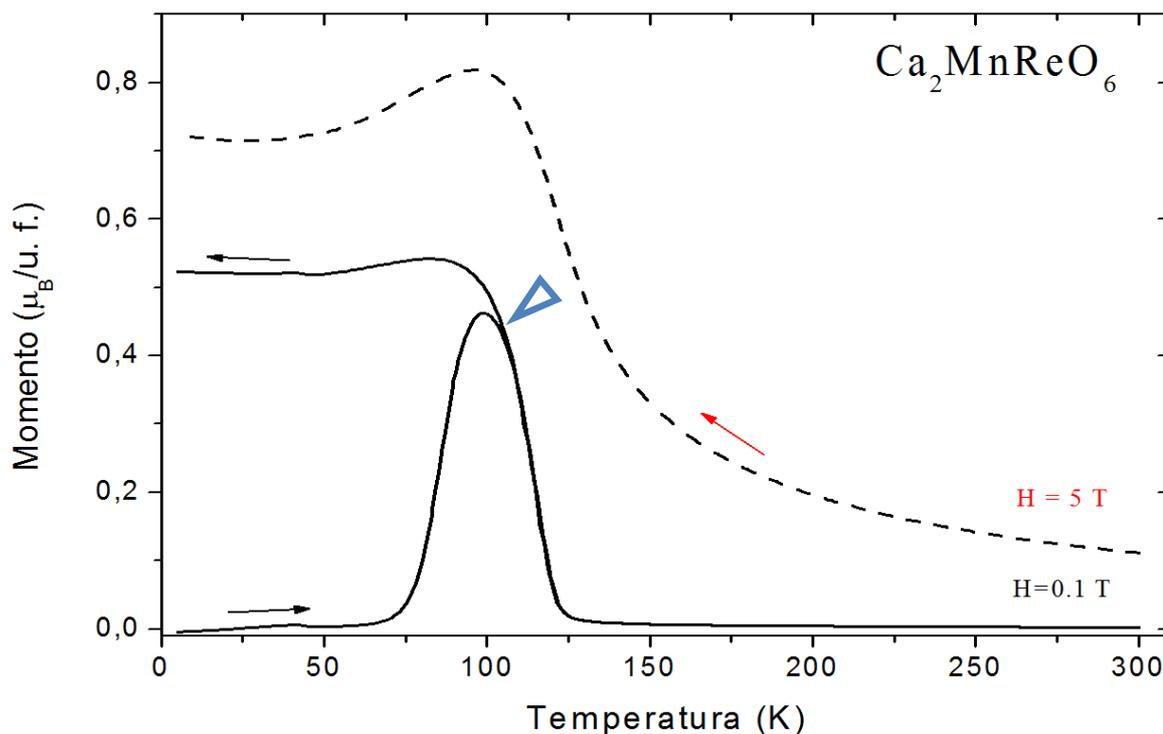


Figura 4.10 - Curvas de magnetização em função da temperatura para campo aplicado (campo alto, de 5 T, e campo baixo). O triângulo indica a temperatura de irreversibilidade termomagnética.

As curvas de magnetização (*Field-cooled* – M_{fc}) mostram transição de fase paramagnética quando a amostra é resfriada. As curvas também evidenciam uma

irreversibilidade termomagnética (quando $M_{fc} \neq M_{zfc}$) numa temperatura (indicada pelo triângulo) imediatamente abaixo da transição magnética ($T_C \sim 120$ K), o que caracteriza um comportamento tipo vidro de spin (*spin glass*). Pode-se perceber, também, que acima de $T \sim 170$ K, a amostra exibe um comportamento paramagnético seguindo a lei de Curie-Weiss (Figura 4.11, abaixo).

O comportamento tipo *spin glass* de algumas duplas perovskitas com base de MnRe já havia sido relatado anteriormente na literatura [51, 99], mas seus efeitos têm sido estudados principalmente naquelas com base de FeRe, CrRe [100] ou FeMo [94]. Assim, não é válido conjecturar se os modelos propostos nesses trabalhos estendem-se para as perovskitas dessa dissertação e, como nosso objetivo também não é propor um novo modelo para essa interação, não vamos nos ater a aprofundar nesse tema. Obviamente, essas citações podem gerar idéias para novas medidas e estudos, porém ficarão inicialmente nesse patamar: uma futura discussão.

As medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura medidas em magnetômetro tipo *dc SQUID* estão apresentadas na Figura 4.11.

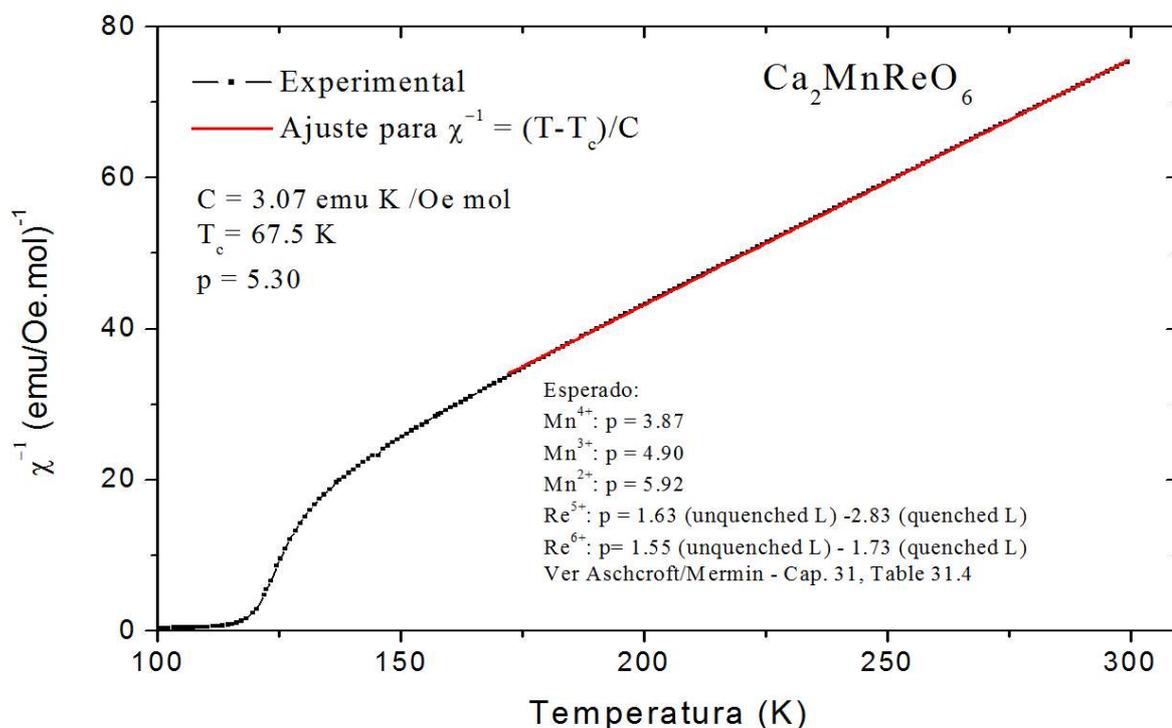


Figura 4.11 - Medidas de SQUID do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura.

Os valores de p listados na figura significam o “número efetivo de magnétons de Bohr” de acordo com a definição descrita pela Equação (7), página 75. Também estão listados na figura os valores esperados para os p 's dos átomos livre do Mn e do Re para diferentes estados de oxidação [80]. Na Figura 4.12 podemos ver as medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura pelo método AC feitas no PresLAB, na própria Universidade. Os valores encontrados para p concordam completamente com aqueles medidos pelo SQID (na verdade devemos tomar o módulo do sinal da susceptibilidade, dividir pelo número de mols da amostra utilizada e dividir pelo fator $\Delta V/V = 25$ do equipamento), mostrando uma boa qualidade do equipamento projetado e construído na UFES.

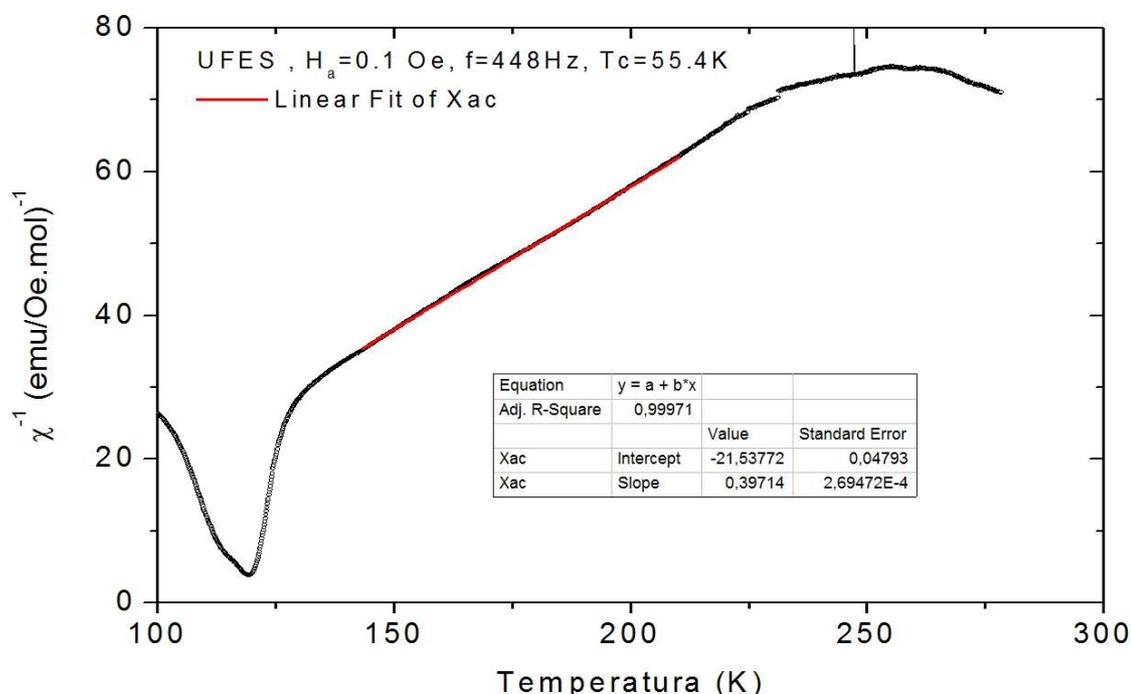


Figura 4.12 - Medidas do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura feitas no PresLAB através de susceptibilidade AC.

É interessante comparar esses resultados com os obtidos no trabalho do Kato *et al* [23], onde amostras ferromagnéticas de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ foram sintetizadas (segundo esses autores). Esses pesquisadores encontraram uma magnetização de saturação sob campo de 5 T igual a $M_S = 0,9 \mu_B$, além de uma magnetização espontânea $M_r = 0,5 \mu_B$ e uma força coerciva $H_C = 4$ Tesla. Sobre o estado ferromagnético encontrado nesse trabalho, Kato *et al* não realizaram medidas completas de magnetismo (por medidas completas entende-se, aqui, como sendo medidas de susceptibilidade magnética com variação da temperatura por processos de *zero-field-cooled*, ZFC, e

field-cooled, FC). Pode-se conjecturar, assim, que foi por isso que não perceberam a irreversibilidade termomagnética. Entretanto, deve-se lembrar que a reação de síntese utilizada por Kato e colaboradores foi diferente (como fonte de rênio, utilizaram Re_2O_7 e Re metálico, enquanto que nessa dissertação utilizou-se ReO_2 e ReO_3) e não se sabe até onde esse aspecto influi nas propriedades do composto.

Comparando com as nossas medidas, foi encontrado $M_S = 0,7 \mu_B$ a 5 T (Figura 4.10, linha tracejada) e $H_C = 4$ Tesla, concordando com os resultados de Kato e colaboradores [23]. Esse resultado está bem abaixo do esperado quando se postula um acoplamento antiferromagnético entre o Mn e o Re, como será discutido a seguir. No entanto, esses pesquisadores justificaram o baixo valor dessa magnetização como sendo devido à alta força coerciva encontrada para esse composto (4 T).

A parte paramagnética do inverso da susceptibilidade magnética (Figura 4.11) se desvia levemente do comportamento linear exatamente acima da temperatura de transição. A forma parabólica da curva é típica de materiais ferrimagnéticas [101]. Os dados se ajustam bem à forma não linear da lei de Curie-Weiss para ferrimagnetos,

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C_A - C_B} - \frac{\zeta}{T - \theta'}, \quad (11)$$

quando analisamos a curva para altas temperaturas (acima de 170 K), isto é, quando $\zeta \rightarrow 0$.

A generalização de Néel para a lei de Curie-Weiss sugere uma constante de Curie positiva ($C = C_A + C_B = 3,07$ meV K/Oe mol). Nesse caso, o momento efetivo paramagnético teórico usando uma aproximação de *spin-only* de uma sistema $d^5 - d^1$ ($\text{Mn}^{+2} - \text{Re}^{+6}$) deveria ser (equação (3)):

$$\mu = \sqrt{5(5+2) + 1(1+2)} = 6,16\mu_B.$$

No entanto, a maioria dos dados publicados (por exemplo, referência [102] e momentos deduzidos dos dados mostrados em [103]) nas duplas perovskitas supostamente ferrimagnéticas, mostra que o momento efetivo paramagnético é perto de ou menor que o calculado, assumindo que a redução do momento líquida está presente devido ao alinhamento de spins antiparalelos mesmo acima da temperatura de transição. Isto é, por exemplo, para o sistema ferrimagnético com x e y sub-redes

de elétrons desemparelhados, o momento efetivo paramagnético corresponde à $\sim(x - y)$ elétrons desemparelhados.

O momento paramagnético efetivo, obtido pelo ajuste da curva do inverso da susceptibilidade em função da temperatura (Figura 4.11), encontrado por nós nesse trabalho foi de $p = 5,30 \mu_B$ e está acima do valor calculado para *spin-only* para quatro elétrons desemparelhados ($\mu = \{n(n+2)\}^{1/2} = 4,90 \mu_B$, onde $n = 4$, correspondendo à um sistema ($Mn^{+2} - Re^{+6}$) $d^5 - d^1$). O valor encontrado para p é o número efetivo de magnétons de Bohr, seguindo o raciocínio da equação (7) e dos parágrafos que a sucedem. Alguns valores de p podem ser vistos na Tabela 4.6 [80] e ilustram as várias situações possíveis.

Tabela 4.6 - Valores Calculados e Medidos para o Magnetón de Bohr Efetivo para Algumas configurações do Mn e Re.

Elemento (e ionização)	Configuração Eletrônica	Valores Calculados de p		p Medido
		$J = S$	$J = L + S $	
Mn^{+4}	$3d^3$	3,87	0,77	4,0
Mn^{+3}	$3d^4$	4,90	0	5,0
Mn^{+2}	$3d^5$	5,92	5,92	5,9
Re^{+5}	$5d^3$	2,83	1,63	-
Re^{+6}	$5d^1$	1,73	1,55	-

FONTE: Van Vleck (1953) [35]; Kubo e Nagamiya (1969) [104].

Nesse cenário, se uma rede formada por acoplamentos $Mn^{+2} - Re^{+6}$ juntamente com $Mn^{+3} - Re^{+5}$ é considerada, para uma proporção de 50% de Mn^{+2} e 50% Mn^{+3} (ver adiante), teríamos um momento efetivo $p_{CMRO} = 5,41 \mu_B$; muito mais próximo do valor medido (Figura 4.11) $p = 5,30 \mu_B$. Esse resultado é alcançado desde que os momentos do Re fossem nulos, inclusive os seus momentos magnéticos devido ao spin, além dos momentos orbitais! Essa interpretação é muito ousada, mas se torna plausível se os momentos magnéticos do Re não apresentarem o fenômeno de *quenching* e ainda estiverem arranjados de tal forma que se acoplem antiferromagneticamente entre si. Isso levaria num momento magnético resultante $\mu_{Re} = (1,63 \mu_B - 1,55 \mu_B) = 0,08 \mu_B \sim 0$. Assim,

Essas considerações a cerca do momento total e orbital do Re são, talvez, improváveis. As distâncias calculadas para as ligações Re – Re são grandes, de modo que a interação entre seus momentos é difícil. Entretanto, sabe-se de cálculos de estrutura eletrônica [53], por exemplo, que os átomos de Re são fortemente hibridizados com os orbitais p dos átomos de oxigênio. Isso pode fazer com que a contribuição magnética seja ainda menor nesse elemento (supondo, também, o *quenching* do momento orbital) do que aqueles valores apresentados na Tabela 4.6. Se assim o for, existe a possibilidade de a contribuição para o momento efetivo de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ ser devido, quase que exclusivamente, aos átomos de Mn.

Além disso, devemos levar em conta a proporção de desordem de antisítio. É fato que erros nas sub-redes, que ocorrem de maneira natural no processo de síntese, podem produzir acoplamentos Mn – Mn ao invés da seqüência normal Mn – Re – Mn. Essas regiões de acoplamento antiferromagnético reduzem o momento magnético líquido do composto. De maneira geral, uma percentagem de 1% de desordem do antisítio induziria um decréscimo de 2% no momento líquido. Os resultados oriundos da difração de raios X e refinamento Rietveld indicam uma desordem de 3,2% nas sub-redes, porém devemos lembrar que essa medida é ponderada pela precisão do equipamento utilizado e pode não refletir o valor exato da desordem.

Os dados de XAS e do refinamento Rietveld de XPD concordam em uma valência resultante para o átomo de Re como sendo $\text{Re}^{+5,4}$. Podemos interpretar esse resultado como havendo uma mistura de fases Re^{+6} – Re^{+5} (respectivamente, 50% - 50%) de modo que a proporção final resulte em um valor formal de $\text{Re}^{+5,4}$. Alternativamente, como o reagente utilizado foi o ReO_2 (onde têm-se Re^{+4}) talvez uma suposição mais correta seria Re^{+6} – Re^{+4} , obedecendo a proporção 70% - 30%, respectivamente, no entanto isso não alteraria em grandes proporções o raciocínio final.

Seguindo essa proporção, ter-se-ia uma mistura onde 50% corresponderia à fase Re^{+6} – Mn^{+2} (resultando em, ver Tabela 4.6, $p = (5,92 - 1,73) \mu_B = 4,19 \mu_B$) e os 50% restantes corresponderiam à fase Re^{+5} – Mn^{+3} (resultando em um $p = 2,07 \mu_B$) se um acoplamento antiferromagnético entre os átomos de Mn – Re fosse sugerido. Então:

$$P_{\text{Ca}_2\text{MnReO}_6} = 0,7(4,29\mu_B) + 0,3(2,07\mu_B) = 3,4\mu_B, \quad (12)$$

que está em completo desacordo com o observado.

Um fato que apóia a interpretação de momento nulo (ou quase nulo) dos átomos de Re é o trabalho feito por Popov *et al* [99]. Ao estudar a série $(\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{MnReO}_6$ [51] e encontrar um estado de *spin glass* para o $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$, tratou de entender mais a fundo esse composto. Usando difração de nêutrons, difração de raios x síncrotron em baixa temperatura e refinamento Rietveld estudou a estrutura magnética e cristalográfica dessa dupla perovskita. Os dados permitiram ajustar dois modelos para a estrutura que explicavam tanto a cristalografia quanto o magnetismo (Figura 4.13).

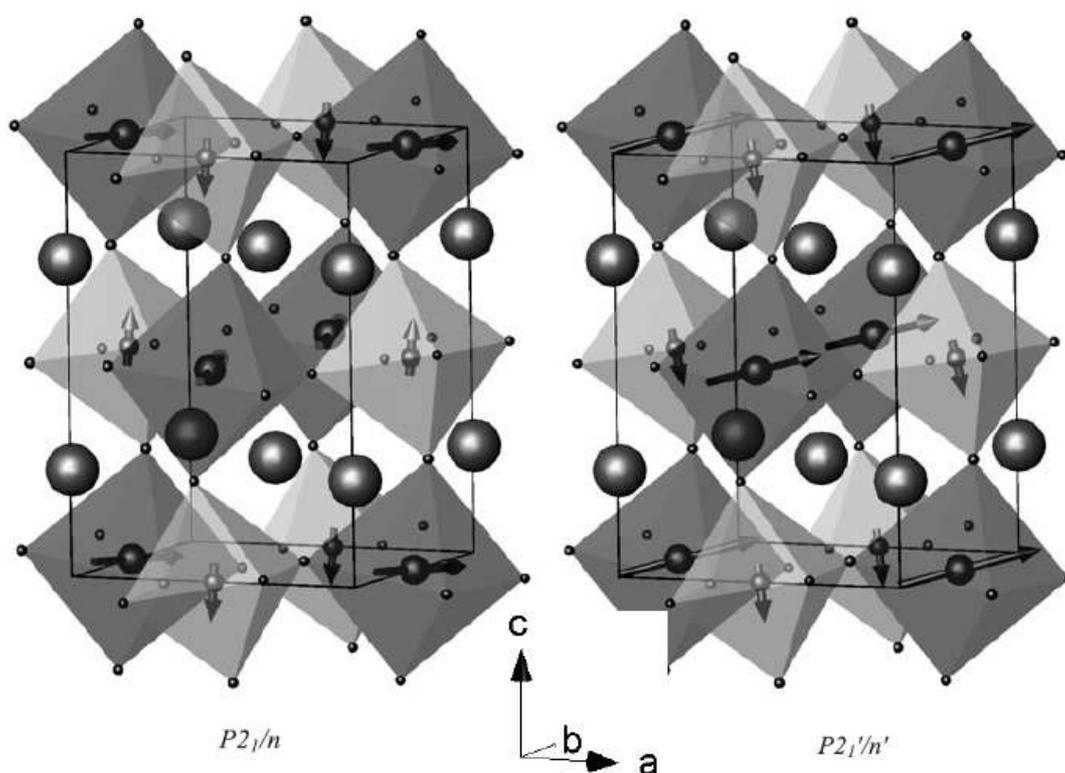


Figura 4.13 - Arranjo dos spins do Mn^{+2} e do Re^{+6} no $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$ de acordo com os dois modelos propostos por Popov *et al*. Os octaedros mais escuros contêm Mn, que tem momento magnético maior.

Esses modelos permitiram interpretações distintas sobre o magnetismo (Tabela 4.7), porém, aquele cuja estrutura é descrita por $P2_1'/n'$ seria o mais provável, segundo os autores (ver [99]). Para qualquer modelo dentro da simetria $P2_1'/n'$ podemos notar que a contribuição efetiva para o momento total da dupla perovskita proveniente dos átomos de Re é mínima, senão nula.

Tabela 4.7 - Parâmetros magnéticos refinados do $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$ para $T = 8 \text{ K}$ em três modelos: um com simetria $P2_1/n$ e dois com simetria $P2_1'/n'$ – com e sem um momento ordenado do Re.

		$P2_1/n$	$P2_1'/n'$ Unconstrained	$P2_1'/n'$ No Re moment
Mn	μ_x	1.24(7)	4.16(8)	4.03(9)
	μ_y	4.34(5)	1.27(5)	1.24(5)
	μ_z	0.3(3)	-1.1(3)	-1.6(2)
	$ \mu $	4.53(6)	4.49(8)	4.52(7)
Re	μ_x	-0.1(1)	-0.2(1)	—
	μ_y	-0.02(7)	-0.07(6)	—
	μ_z	0.1(4)	-0.9(4)	—
	$ \mu $	0.1(4)	0.9(4)	—
	χ^2	1.179	1.164	1.164
$R_p, R_{wp} (\%)$		5.23, 6.65	5.18, 6.60	5.19, 6.61

De fato, em alguns outros trabalhos, há relatos de momento magnético total nulo para os átomos de Re, por exemplo, no trabalho de Khattak *et al* [105] onde momento nulo foi atribuído ao Re^{+6} no modelo para o $\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$. Nesse trabalho, Khattak *et al* obtiveram um momento entre $0,02 \mu_B$ a $0,1 \mu_B$, dependendo do ajuste. Fang *et al* consideraram o rênio em $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ como não magnético [106].

Ainda no trabalho de Popov e colaboradores [99], eles descrevem que a interação de supertroca usada como base de explicação do magnetismo nesses sistemas é enfraquecida pela distorção estrutural (especialmente em $T = 8 \text{ K}$) e que, portanto, uma interação de Dzyaloshinskii – Moriya (DM) usada para descrever o magnetismo inclinado, ou *canted*, seria suficiente para produzir a estrutura observada. O modelo desses pesquisadores ainda consegue explicar os resultados previamente publicados por alguns deles [51] para a frustração encontrada em $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$. Segundo eles, há uma competição entre as componentes y das interações: para cada átomo de Re, há quatro Mn vizinhos favorecendo uma componente y “positiva” e dois favorecendo uma componente y “negativa” (Figura 4.14), gerando, assim, um comportamento vítreo (*spin glass*).

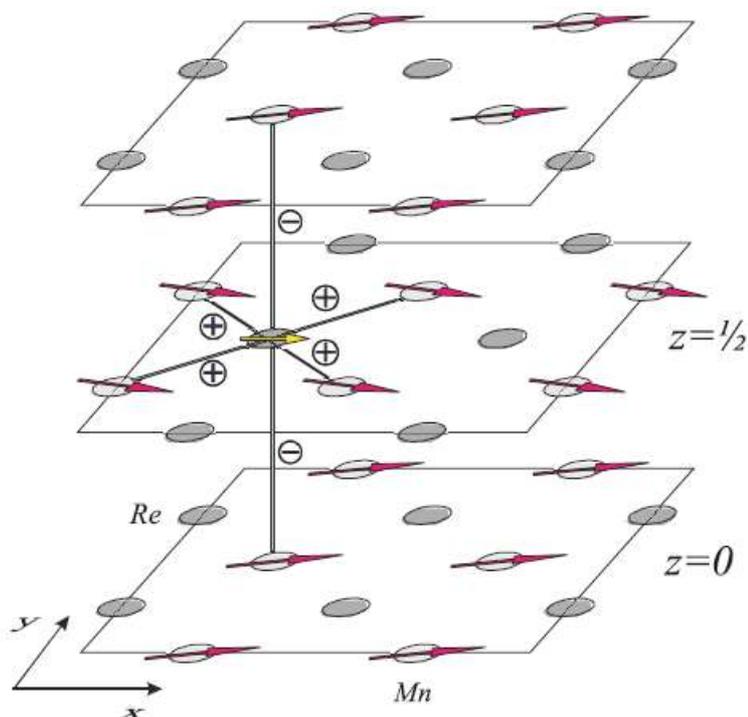


Figura 4.14 - Ilustração esquemática da origem da frustração para a componente y do momento do Re. Para uma clareza na ilustração somente as componentes x (FM) e y (AFM) são mostradas.

Seja qual for a interpretação escolhida, está claro que uma compreensão detalhada dos fenômenos magnéticos e estruturais ainda não foi alcançada e um estudo mais profundo nesse material merece uma atenção especial. Como foi dito anteriormente e tomando como base a análise dos parágrafos anteriores, pode-se dizer que uma técnica que, provavelmente, traria bons retornos seria a difração de nêutrons. Ela poderia contribuir para sanar dúvidas tanto nas questões estruturais quanto nas magnéticas, podendo contribuir, também, numa interpretação das correlações entre essas duas propriedades.

Capítulo 5

Conclusões



MOSTRAS DA PEROVSQUITA DUPLA ORDENADA $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ foram sintetizadas e suas propriedades estruturais e magnéticas foram estudadas.

O resultado de difração de raios X mostrou que a síntese das amostras resultou numa espécie de fase cristalográfica única e sem fases espúrias. Com o refinamento através do método de Rietveld, obtemos todos os parâmetros relevantes da estrutura, desde os parâmetros de rede, até as posições atômicas. Com esses parâmetros, foi possível montar a estrutura graficamente e estudar as distorções estruturais. O refinamento confirmou a simetria monoclinica $P2_1/1$ como sendo a que melhor se ajustou aos dados experimentais. Esses resultados estão em acordo com recentes resultados publicados na literatura (Kato *et al* [23]). Os comprimentos de ligações entre os átomos levaram a um valor formal para a valência do átomo de rênio como sendo uma média dos valores Re^{+5} e Re^{+6} , ou seja, um valor aproximado de $\text{Re}^{+5.5}$. O fator de tolerância foi obtido também através dos comprimentos das ligações, embora uma posição mais precisa dos átomos de oxigênio necessitem de análise de EXAFS e/ou difração de nêutrons, visto que esses íons apresentam uma secção de choque de espalhamento de fótons bem reduzida para raios x (devido ao baixo peso atômico dos átomos de oxigênio).

As imagens obtidas através de microscopia eletrônica revelaram uma amostra homogênea, com partículas de diâmetro variando desde 2 μm até 7 μm , de forma levemente arredondada. O MEV também indicou uma composição observada similar a composição nominal proposta, embora uma análise mais precisa e confiável poderia ser tomada se amostra fosse analisada depois de passar por processo de polimento.

A absorção de raios X mostrou concordância com o esperado e relatado em outros trabalhos no que diz respeito à forma do pico de absorção. Apesar de uma grande quantidade de informação de qualidade possa ser obtida através das técnicas de XANES e EXAFS, o presente trabalho tratou de correlacionar somente alguns resultados de XANES com o estado de oxidação do átomo de rênio na dupla perovskita. Utilizando calibres de ReO_2 (Re^{+4}) e ReO_3 (Re^{+6}), onde os valores para as valências do Re são conhecidas, determinou-se que no $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ o átomo de rênio possui um valor formal para a valência de +5,4, aproximadamente. Isso é interpretado como uma distribuição de carga diferenciada para cada átomo de Rênio. Para se obter esse valor admite-se que existem na estrutura do composto átomos de Rênio com valência Re^{+5} e valência Re^{+6} , alternando com ligações onde os átomos de Mn apresentam respectivamente valência Mn^{+3} e Mn^{+2} . Dessa forma por célula unitária se mantém o valor de neutralidade de carga. Esse resultado concorda perfeitamente com o valor obtido com as informações cristalográficas da estrutura. Ainda, nessa análise mostrou-se que o método que realmente deve ser adotado para avaliar o desvio químico é aquele onde se considera toda a forma do pico de absorção (*White-line*), contabilizando uma média do valor do coeficiente de absorção (μ) ponderada pela energia (E).

As medidas magnéticas tomadas indicaram um estado de vidro de spin (*spin glass*) para o $\text{Ca}_s\text{MnReO}_6$. Especificamente a irreversibilidade magnética entre os processos de *Field-cooled* e *zero-field-cooled* não deixam margem de dúvida. Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura resultaram em um momento magnético efetivo para a dupla perovskita de $\mu_{\text{CMRO}} = 5,30 \mu_B$ e uma temperatura de transição de $T_C = 120$ K. Esse resultado foi interpretado com luz no estado de oxidação assumido pelo átomo de rênio, o que vincula a valência do átomo de manganês e sugere uma coexistência de fases $\text{Mn}^{+2} - \text{Re}^{+6}$ e $\text{Mn}^{+3} - \text{Re}^{+5}$. Uma interpretação possível e que mais se aproxima dos resultados encontrados é a de que os átomos de Mn estão acoplados ferromagneticamente entre si e de forma antiferromagnética com os átomos de Re, embora esses últimos apresentem momento magnético muito pequeno ou nulo, além de esse sistema formar um estado frustrado.

Uma conclusão mais precisa sobre a organização magnética requer muito mais esforço, tanto no aspecto experimental quanto teórico. Medidas de difração de

nêutrons para caracterizar a estrutura tanto no aspecto cristalográfico quanto magnético se mostra uma das melhores opções no momento. Outras alternativas envolvem medidas de XMCD (*x – Ray magnetic circular dichroism*), medidas de difração de raios x de pó e de nêutrons em baixas temperaturas. Questões envolvendo a correlação estrutura cristalográfica – magnetismo, além do próprio caráter magnético do átomo de rênio são as perguntas que ainda intrigam todos os pesquisadores quando estudam sistemas como os das duplas perovskitas.

Como uma continuação natural dessa linha de trabalho está, em primeiro lugar, a análise completa do espectro de absorção (XAS) da amostra. Muita informação pode ser obtida dele e, além da já mencionada informação cristalográfica sobre a estrutura como um todo, pode-se obter informação sobre os estados *d* desdobrados da dupla perovskita (t_{2g} / e_g). Pode-se estudar, dentre outras coisas, o nível de ocupância desses estados, correlacionando-os, então, com o magnetismo do material além do próprio desdobramento cristalino que pode interferir na estrutura eletrônica e estrutural. Esse estudo pode ser expandido, também, para o átomo de manganês.

Uma forma de estender o trabalho é estudar os compostos sob pressão externa hidrostática e com uma substituição parcial dos átomos de manganês por átomos de cromo através de radiação síncrotron.

Mais especificamente utilizando o octaedro ReO_6 posicionado na matriz cristalina do $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ para estudar as deformações oriundas da pressão externa hidrostática. Com o ReO_6 como sensor local do campo cristalino podemos comparar o efeito da pressão externa hidrostática com as configurações encontradas do ReO_6 na série $\text{Ca}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_{(x)}\text{ReO}_6$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ e 1). Considerando o composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ como exemplo, descrevemos a seguir o tipo de estudo que pode vir a ser realizado. Observando a Tabela 4.8 abaixo, na qual se comparam os parâmetros cristalográficos e magnéticos, pode-se perceber que existe uma redução da célula mínima, quando se incrementa o conteúdo de Cr ($x = 1$) e se reduz o conteúdo de Mn ($x = 0$) da série $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ tomada como exemplo típico do nosso estudo proposto.

Tabela 4.8 - Comparação entre os parâmetros dos compostos $\text{Ca}_2\text{CrReO}_6$ e $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$.

Parâmetros	$\text{Ca}_2\text{CrReO}_6$	$\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$
$f_{\text{calculado}}$	0,9699	0,9270
$f_{\text{observado}}$	0,9837	-----
GS	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a (Å)	5,3886	5,44651
b (Å)	5,4604	5,63997
c (Å)	7,6598	7,77657
B'/B" (valência)	+3/+5	+2/+6
Tc	360K	110K

Como as simetrias cristalinas de $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ e $\text{Ca}_2\text{CrReO}_6$ são as mesmas, espera-se comparar o efeito da substituição iônica (valência provável Mn^{+2} por valência provável Cr^{+3}) com o efeito da pressão externa hidrostática no composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$. Usando medidas de susceptibilidade magnética AC sob pressão simultaneamente com as medidas de EXAFS sob pressões, pretende-se aferir a hipótese da interação $\text{Re}_{t2g} - \text{Re}_{t2g}$.

Utilizando a técnica de EXAFS dispersivo com aplicação de pressões externas hidrostáticas, pode-se comparar o efeito das distorções no ReO_6 com a evolução da susceptibilidade magnética em função da mesma pressão hidrostática aplicada. Para tanto, deve ser ressaltado aqui que a célula de pressão a ser utilizada pode realizar medidas de susceptibilidade magnética AC simultaneamente com medidas de XAS. Essa célula de pressão já se encontra em operação no LNLS e sua manutenção está a cargo do Laboratório de Altas Pressões localizado na UFES.

O referencial comparativo deste estudo será o composto ReO_3 . Medidas de EXAFS dispersivo utilizando pressões hidrostáticas de até 1,8 GPa confirmaram a ocorrência de uma distorção no octaedro ReO_6 presente no óxido de rênio ReO_3 . Ao atingir pressões de 1,2 GPa o octaedro do ReO_6 presente no composto ReO_3 apresenta rotações entre seus octaedros adjacentes [107], enquanto a pressão é mantida aplicada no sistema.

Adicionando ao estudo descrito no parágrafo anterior, propõe-se neste trabalho a realização de medidas de difração de raios X sob pressão no composto $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$

conjuntamente com medidas de difração de alta qualidade (para refinamentos de Reitveld) na série $\text{Ca}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_{(x)}\text{ReO}_6$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ e 1). Objetiva-se, com estas medidas, contribuir para a formulação de um modelo adequado para descrever a evolução magnética e estrutural do sistema.

Referências Bibliográficas

-
- [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] WOF, S. A.; CHTCHELKANOVA, A. Y.; TREGGER, D. M. Spintronics – A Retrospective and Perspective. **IBM J. Res. & Dev.**, v. 50, n. 1, p. 101 – 110, Jan. 2006.
- [4] PRINZ, G. A. Magnetoelectronics. **Science**, v.282, p. 1660 – 1663, Nov 1998.
- [5] JONKER, G. H.; VAN SANTEN, J. H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. **Physica**, v. 16, n. 3, p. 337 – 349, Mar 1950.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] JORGENSEN, C. K.; **Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes**. Oxford: Pergamon Press, 1962.

-
- [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] LONGO, J.; WARD, R. Magnetic Compounds of Hexavalent Rhenium with the Perovskite-type Structure. **Journal of the American Chemical Society**, v. 83, n. 13, p. 2816 – 2818, Jan 1961.
- [11] SLEIGHT, A. W.; LONGO, J.; WARD, R. Compounds of Osmium and Rhenium with the Ordered Perovskite Structure, **Inorganic Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 245 – 250, May 1962.
- [12] SLEIGHT, A. W.; WEIHER, J. F. Magnetic and Electrical Properties of Ba_2MReO_6 Ordered Perovskites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 33, p. 679 – 687, 1972.
- [13] PETTERSON, F. K.; MOELLER, C. W.; WARD, R. Magnetic Oxides of Molybdenum (V) and Tungsten (V) with Ordered Perovskite Structure. **Inorganic Chemistry**, v. 2, p.196-198, 1963.
- [14] KOBAYASHI, K. I.; KIMURA, T.; SAWADA, H; TERAKURA, T. TOKURA, Y. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. **Nature**, v. 395, p. 677 – 680, Out 1998.
- [15] WOLF, S. A.; AWSCHALOM, D. D.; BUHRAM, 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, Nov 2001.
- [16] PARKIN, S.; JIANG, X.; KAISER, C.; PANCHULA, A.; ROCHE, K.; SAMANT, M. Magnetically Engineered Spintronic Sensor and Memory. **Proceedings of the IEEE**, v. 91, n. 5, p. 661, May 2003.
- [17] WOLF, S. A.; CHTCHELKANOVA, A. Y.; TREGGER, D. M. Spintronics – A Retrospective and Perspective. **IBM Journal of Research And Development**, v. 50, n. 1, p. 101, Jan 2006.
- [18] YOU, C.-Y.; BADER, S. D. Voltage Controlled Spintronic Devices for Logic Applications. **Journal of Applied Physics**, v.87, n. 9, p. 5215, May 2000.

-
- [19] QUESADA, A.; GARCÍA, M. A.; de la VENTA, J.; PINEL, E. F.; MERINO, J. M.; HERNANDO, A. Ferromagnetic Behaviour in Semiconductors: A New Magnetism in Search of Spintronic Materials. **The European Physical Journal B**, v. 59, p. 457 – 461, Mar 2007.
- [20] SARMA, S. D.; FABIAN, J.; HU, X.; ZUTIC, I. Spin Electronics and Spin Computation. **Solid State Communications**, v. 119, p. 207 – 215, 2001.
- [21] LEUENBERGER, M. N.; FLATTÉ, M. E. Teleportation of Electronic Many-Qubit States Encoded in the Electron Spin of Quantum Dots via Single Photons. **Physical Review Letters**, v. 94, n. 10, p. 107401, Mar 2005.
- [22] FÖLDI, P.; KÁLMÁN, O.; BENEDICT, M., G.; PEETERS, F. M. Networks of Nanorings: Programmable Spintronic Device. **Nano Letters**, v. 8, n. 8, p. 2556 – 2558, Jun 2008.
- [23] KATO, H.; OKUDA, T.; OKIMOTO, Y.; TOMIOKA, Y.; OIKAWA, K.; KAMIYAMA, T.; TOKURA, Y. Structural and Electronic Properties of the Ordered Double Perovskites $A_2M\text{ReO}_6$ ($A = \text{Sr, Ca}$; $M = \text{Mg, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$). **Physical Review B**, v. 69, n.18, p.184412, May 2004.
- [24] BRESE, N. E.; O'KEEFEE, M. Bond – Valence Parameters for Solids. **Acta Crystallographica, Section B: Structure Science**, v. 47, p.192 – 197, 1991.
- [25] LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. 5 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.
- [26] BERSUKER, I. B. **Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds**: Introduction to the Theory. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- [27] ORBITAL atômico, Wikipédia, Enciclopedia On-Line. Disponível em: <<http://es.wikipedia.org>>. Acesso em: 19/03/2009.
- [28] THE ORBITRON. Disponível em: <<http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron>>. Acesso em: 19/03/2003.
- [29] PAULING, L. **The Nature of the Chemical Bond**. Ithaca (New York): Cornell University Press, 1940.
- [30] PAULING, L. **Introduction to Quantum Mechanics**: With Applications to Chemistry. Tokio: McGraw-Hill, 1935.

-
- [31] MULLIKEN, H. S. Electronic Structures of Polyatomic Molecules and Valence. **Physical Review**, v. 40, p. 55, 1932.
- [32] LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 5th edition, New Jersey: Prentice-Hall, 2000.
- [33] WERNER, A. **New Ideas On Inorganic Chemistry**. London, New York: Longmans, Green And Co, 1911.
- [34] BETHE, H. Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen. **Annalen der Physik**, v. 392, n. 17, p. 55 – 129, 1928.
- [35] VAN VLECK, J. H. **Theory of Magnetic and Electric Susceptibilities**. Oxford and New York: Oxford University Press, 1932.
- [36] LANDÉ, A. **Principles of Quantum Mechanics**. Cambridge: Macmillan, 1937.
- [37] KAPUSTINSKII, A. F. Lattice Energy of Ionic Crystals. **Quarterly Review of Chemical Society**, v. 10, p. 283 – 294, 1956.
- [38] RACAH, G. Theory of Complex Spectra. II. **Physics Review**, v. 62, n. 9, p. 438 – 462, 1942.
- [39] SERRATE, D.; TERESA, J. M.; IBARRA, M. R. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, 023201, Dez 2007.
- [40] GOLDSCHMIDT, V. M. Geochemische Verteilungsgesetze der Element VII, VIII, **Physica**, 1927/28.
- [41] GALASSO, F. S. **Structure, Properties and Preparation of Perovskites-Type Compounds**. London: Pergamon, 1969.
- [42] SHANON, R. D. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, p. 751, 1976.
- [43] SARMA, D. D.; MAHADEVAN, P.; DASGUPTA, T. S.; RAY, S.; KUMAR, A. Electronic Structure of Sr₂FeMoO₆. **Physical Review Letters**, v. 85, n. 12, p. 2549 – 2552, Set 2000.
- [44] KOBAYASHI, K.- I.; KIMURA, T.; TOMIOKA, Y.; SAWADA, H.; TERAKURA, K.; TOKURA, Y. Intergrain Tunneling Magnetoresistance in Polycrystals of the

-
- Ordered Double Perovskite $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$, **Physical Review B**, v. 59, n. 17, p. 11159 – 11162, May 1999.
- [45] WU, H. Electronic Structure Study of Double Perovskite $A_2\text{FeReO}_6$ ($A = \text{Ba, Sr, Ca}$) and Sr_2MMoO_6 ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$) by LSDA and LSDA + U. **Physical Review B**, v. 64, 125126, 2001.
- [46] WOLLAN, E. O. Magnetic Coupling in Crystallines Compounds. A Phenomenological Theory of Magnetism in 3d Metals. **Physical Review**, v. 117, n. 2, p. 387 – 401, Jan 1960.
- [47] RITTER, C.; IBARRA, M. R.; MORELLON, L.; BLASCO, J.; GARCÍA, J.; DE TERESA, J. M. Structural and Magnetic Properties of Double Perovskites $AA'\text{FeMoO}_6$ ($AA' = \text{Ba}_2, \text{BaSr}, \text{Sr}_2$ and Ca_2). **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 12, p. 8295 – 8308, Jul 2000.
- [48] MARTÍNEZ, B.; NAVARRO, J.; BALCELLS, L.; FONTCUBERTA, J. Electronic Transfer in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Perovskites. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.12, 10515 – 10521, Oct 2000.
- [49] CHATTOPADHYAY, A.; MILLIS, A. J. Theory of Transition Temperature of Magnetic Double Perovskites. **Physical Review B**, v. 64, n. 2, 024424, Jun 2001.
- [50] ALONSO, J. L. *et al.* Phase Diagram and Influence of Defects in the Double Perovskites. **Physical Review B**, v. 67, n. 21, 214423, Jun 2003.
- [51] 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, p. 024406, Jan 2003.
- [52] TOVAR, M. *et al.* Evidence of Strong Antiferromagnetic Coupling Between Localized and Itinerant Electrons in Ferromagnetic $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. **Physical Review B**, v. 66, n. 2, 024409, Jun 2002.
- [53] HARRISON, W. A. **Elementary Electronic Structure**. Singapura: World Scientific, 1999.
- [54] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. In:_____. Catítulo 12. 8th edition. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

-
- [55] GOLDANSKII, V. I.; HERBER, R. H. **Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy**. New York: Academic Press, 1968.
- [56] GRANADO, E.; HUANG, Q.; LYNN, J. W.; GOPALAKRISHNAN, J.; GREENE, R. L.; RAMESHA, K. Spin-orbital ordering and mesoscopic phase separation in double perovskites $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$. **Physical Review B**, v. 66, n. 6, p. 064409, Ago 2002.
- [57] IWASAWA, H.; SAITOH, T.; YAMASHITA, Y.; ISHII, D.; KATO, H.; HAMADA, N.; TOKURA, Y.; SARMA, D. D. Strong correlation effects of the Re 5d electrons on the metal-insulator transition in $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$, **Physical Review B**, v. 71, p. 075106, Fev 2005.
- [58] KATO, H.; OKUDA, T.; OKIMOTO, Y.; TOMIOKA, Y.; OIKAWA, K.; KAMIYAMA, T.; TOKURA, Y. Metal – Insulator Transition of Ferromagnetic Ordered Double Perovskite: $(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_2\text{FeReO}_6$. **Physical Review B**, v. 65, n. 14, p. 144404, Mar 2002.
- [59] FERREIRA F. F.; GRANADO, E.; CARVALHO JR., W.; KYCIA, S., W.; BRUNO, D.; DROPPA JR., R. X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS application to the $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ double perovskite, **Journal Synchrotron Radiation**, v. 13, p. 46-53, 2006.
- [60] SIKORA, M.; KAPUSTA, CZ.; BOROWIEC, M.; OATES, C. J.; PROCHAZKA, V.; RYBICKI, D.; ZAJAC, D.; DE TERESA, J. M.; MARQUINA, C.; IBARRA, M. R. Evidence of Unquenched Re Orbital Magnetic Moment in AAFeReO_6 Double Perovskites. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 6, p. 062509, Aug 2006.
- [61] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura, Aplicações e Preparação de Amostras**. Porto Alegre: ediPUCRS, 2007.
- [62] KESTENBACH, H. J.; BOTTA FILHO, W. J. **Microscopia Eletrônica: Transmissão e varredura**. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1994.
- [63] GOLDSTEIN, J. I. *et al.* **Scanning Electron Microscopy and X – Ray Analysis**. New York: Plenum Press, 1992.

-
- [64] NATIONAL Institute of Standards and Technology. Disponível em: <<http://www.nist.gov>>. Acesso em: 19/03/2009.
- [65] INTERNATIONAL Center of Diffraction Data. Disponível em: <<http://www.icdd.com>>. Acesso em: 19/03/2009.
- [66] INORGANIC Structure Crystal Database. Disponível em: <<http://stn-international.com>>. Acesso em: 19/03/2009.
- [67] KRAUSS, W.; NOLZE, G.; POWDERCELL 2.3, Federal Institute for Materials research and Testing. Berlin, Germany (1998). Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk>>.
- [68] PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. New York: Springer, 2003.
- [69] YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. London: Oxford University Press, 1993.
- [70] LARSON, A. C.; VON DREELE, B. General Structure Analysis System (GSAS). **Report LAUR 86-748**. Los Alamos (New Mexico): Los Alamos National Laboratory, 2000.
- [71] TOBY, B. H. EXPGUI, A Graphical User Interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210 – 213, 2001.
- [72] THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld Refinement of Debye – Scherrer Synchrotron R – Ray Data from Al₂O₃. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 19 – 83, 1987.
- [73] FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. A Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry Due to Axial Divergence. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, p. 892 – 900, 1994.
- [74] STEPHENS, P. W. Phenomenological Model of Anisotropic Peak Broadening in Powder Diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 281 – 289, 1999.
- [75] KONINGSBERGER, D. C.; PRINS, R. (Ed). **X – Ray Absorption: Principles, Applications, Techiques of EXAFS, SEXAFS, XANES, Chemical Analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1988.

-
- [76] 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.
- [77] 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.
- [78] NEWVILLE, M. **Fundamentals of XAFS**. Chicago: Consortium for Advanced Radiation Sources (University of Chicago), 2008.
- [79] ORLANDO, M. T. D'A.; PASSOS, C. A. C.; PASSAMAI JR., J. L.; MEDEIROS, E. F.; ORLANDO, C. G. P.; SAMPAIO, R. V.; CORREA, H. S. P.; de MELO, F. C. L.; MARTINEZ, L. G.; ROSSI, J. L. Distortion of ReO_6 octahedron in the $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$. **Physica C**, v. 434, p. 53 – 61, Nov 2005.
- [80] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**, Orlando: Harcourt, 1976.
- [81] LARMOR, J. A Dynamical Theory of Electric and Luminiferous Medium. – Part III. Relations with Material Media. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A**, v. 190, p. 205, Jan 1897.
- [82] LANGEVIN, M. P. Magnétisme et Théorie des Électrons. **Annales de Chimie et de Physique**, 8 série, tome V, p. 70 – 127, 1905.
- [83] HUND, F. Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel. [On the interpretation of complicated spectra, in particular the elements scandium through nickel]. **Zeitschrift für Physik**, v. 33, p. 345 – 371, 1925.
- [84] RUSSELL, H. N.; SAUNDERS, F. A. New Regularities in the Spectra of the Alkaline Earths. **Astrophysical Journal**, v. 61, p. 38, 1925.
- [85] KRAMERS, H. A. **Proc. Acad. Sci. Amsterdam**, v. 33, p. 953, 1930.
- [86] PAULI, W. E. Les Théories Quantiques Du Magnétism: L'électron Magnétique. In: **Le Magnétism. Rapports et Discussions Du Sixième Conseil Du Physique**. Paris, Gauthier – Villars, p. 175 – 280, 1932.
- [87] LANDAU, L. Diamagnetismus der Metalle. **Zeitschrift für Physik**, v. 64, n. 9 – 10, p. 629, Set 1930.

-
- [88] WHITE, R. M. **Quantum Theory of Magnetism, Magnetic Properties of Materials**. 3^{ed} ed, New York: Springer, 2007.
- [89] WEISS, P.-E. L'hypothèse du Champ Moleculaire et la Propriété Ferromagnétique, **Journal de Physique**, 4 série, Tome VI, p. 661 – 690, 1907.
- [90] BUSCHOW, K. H. J.; DE BOER, F. R. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. New York: Kluwer Academic, 2003.
- [91] MABBS, F. E.; MACHIN, D. J. **Magnetism and Transition Metal Complexes**. Mineola (NY): Dover, 1973.
- [92] MULDER, C. A. M.; VAN DUYNEVELDT, A. J.; MYDOSH, J. A. Susceptibility of the Cu Mn Spin-Glass: Frequency and Field Dependences. **Physical Review B**, v. 23, n. 3, p. 1384, 1981.
- [93] CHAMBERLIN, R. V.; HARDIMAN, M.; ORBACH, R. Reversibility and Time Dependence of the Magnetization in Ag:Mn and Cu:Mn Spin Glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 52, n. 3, p. 1771, 1981.
- [94] SERRATE, D.; DE TERESA, J. M.; ALGARABEL, P. A.; IBARRA, M. R.; GALIBERT, J. Intergrain Magnetoresistance up to 50 T in the Half-Metallic $(\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_2\text{FeMoO}_6$ Double Perovskite: Spin-Glass Behavior of the Grain Boundary. **Physical Review B**, v. 71, n. 10, p. 104409, Mar 2005.
- [95] CLARKE, J. In: SHWARTZ, B. B.; FONER, S. (Eds.). **Superconductor Applications: SQUIDS and Machines**. New York: Plenum Press, 1977.
- [96] FISHER, B.; GENOSSAR, J.; CHASHKA, K. B.; KNIZHNIK, A.; PATLAGAN, L.; REISNER, G. M. Variable Range Hopping in $A_2\text{MnReO}_6$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). **Journal of Applied Physics**, v.104, n. 3, p. 033716, Jun 2008.
- [97] BROWN, I. D.; BVPARM.CIF. Accumulated Table of Bond Valence Parameters. Brockhouse Institute of Materials Researches (BIMR), Ontario (Canada). Disponível em:
http://ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/i_d_brown/bond_valence_parm.
- [98] ALP, E. E.; GOODMAN, G. L.; SODERHOLM, L.; MINI, S. M.; RAMANATHAN, M.; SHENOY, G. K.; BOMMANAVAR, A. S. A New Approach to Determining

-
- the Charge Distribution in Cooper Compounds. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 1, p. 6463 – 6468, Apr 1989.
- [99] POPOV, G.; LOBANOV, M. V.; TSIPER, E. V.; GREENBLATT, M.; CASPI, E. N.; BORISSOV, A.; KIRYUKHIN, V.; LYNN, J. W. Crystallographic and Magnetic Structure of the $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$ Double Perovskite. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, p. 135 – 145, 2004.
- [100] MICHALIK, J. M.; DE TERESA, J. M.; BLASCO, J.; ALGARABEL, P. A.; IBARRA, M. R.; KAPUSTA, Cz.; ZEITLER, U. Temperature Dependence of Magnetization Under High Fields in Re – Based Double Perovskites. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, p. 506206, Nov 2007.
- [101] O'HANDLEY, R. C. **Modern Magnetic Materials: Principles and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 2000.
- [102] ALAMELU, T.; VARADARAJU, U. V.; VENKATESAN, M.; DOUVALIS, A. P.; COEY, J. M. P. Structural and Magnetic Properties of $(\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{FeReO}_6$. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 10, p. 8909 – 8911, May 2002.
- [103] ZENG, I. D.; FAWCETT, I. D.; GREENBLATT, M.; CROFT, M. Large Magnetoresistance in Double Perovskite $\text{Sr}_2\text{Cr}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_{6-\delta}$. **Materials Research Bulletin**, v. 36, p. 705 – 715, 2001.
- [104] KUBO, R.; NAGAMIYA, T. (Eds.). **Solid State Physics**. New York: McGraw-Hill, 1969.
- [105] KHATTAK, C. P.; COX, D. E.; WANG, F. F. Y. Magnetic Ordering in $\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 13, p. 77, 1975.
- [106] FANG, Z.; TERAOKURA, K.; KANAMORI, J. Strong Ferromagnetism and Weak Antiferromagnetism in Double Perovskites: Sr_2FeMO_6 ($M = \text{Mo}, \text{W}, \text{and Re}$). **Physical Review B**, v. 63, n. 18, p. 180407 (R), Apr 2001.
- [107] PASSAMAI, J. L. et al. A study about rhenium valence on (Hg,Re)-1223 superconductor by X-ray absorption measurements, **Resumo 16ª Reuniao Anual de Usuarios do LNILS**, p.186, 2006.