

Grupo de Física dos Materiais

LEANDRO TOLENTINO COUTRIM

$\begin{array}{l} {\rm Propriedades\ Estruturais,}\\ {\rm Eletrônicas\ e\ Magnéticas\ dos\ Óxidos}\\ {\rm La}_{2-{\rm x}}{\rm Ca}_{{\rm x}}{\rm CoIrO}_{6} \end{array}$

Goiânia 2015

$\begin{array}{l} {\rm Propriedades\ Estruturais,}\\ {\rm Eletrônicas\ e\ Magnéticas\ dos\ Óxidos}\\ {\rm La}_{2-{\rm x}}{\rm Ca}_{{\rm x}}{\rm CoIrO}_{6} \end{array}$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós– Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de pesquisa: Física dos materiais

Orientador: Prof. Dr. Leandro Felix de Sousa Bufaiçal

Goiânia 2015

À minha noiva Patrícia

AGRADECIMENTOS

- Ao meu pai Alaor Tolentino e a memória de minha mãe Silma Maria. Saibam que vocês são o estímulo que eu preciso para que meus sonhos se realizem.
- À toda a minha família, pelo estímulo e conselhos que tanto me ajudaram.
- Ao professor Leandro Felix de Sousa Bufaiçal por ter me orientado com toda sua dedicação e competência. Agradeço-lhe pelos laços de amizade que se formaram durante todo este tempo e pela confiança depositada em mim.
- A todos os meus amigos, em especial, a galera da PequInova ao Emanuel Moreira, Andres Medina e Pedro Paulo Batista, pela amizade e pela imprescindível ajuda que me deram para chegar até aqui.

RESUMO

TOLENTINO, C.L. Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Magnéticas dos Óxidos $La_{2-x}Ca_xCoIrO_6$. Goiânia, 2015. 77 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Grupo de Física dos Materiais, Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás.

Neste trabalho descrevemos a síntese e a caracterização estrutural, eletrônica e magnética dos compostos policristalinos da série inédita $La_{2-x}Ca_xCoIrO_6$. O principal objetivo deste projeto foi investigar a evolução da magnetização do sistema quando os materiais são modificados a partir da substituição química do Ca no sítio do La, o que pode induzir mudanças na natureza das interações magnéticas. As amostras policristalinas foram sintetizadas pela técnica de Reação de Estado Sólido convencional, e estudadas combinando-se técnicas de caracterização globais como difração de raios X de pó, magnetização em função da temperatura e em função do campo magnético aplicado, e também calor específico em função da temperatura.

Todos os compostos da série cristalizam-se em estrutura monoclínica, com grupo espacial $P2_1/n$. As medidas de susceptibilidade magnética indicaram que a interação de supertroca antiferromagnética entre os metais de transição Co^{2+} e Ir^{4+} leva o composto La_2CoIrO_6 a apresentar comportamento ferrimagnético devido aos diferentes momentos magnéticos apresentados pelos dois íons, com T_C em torno de 100K. Para os compostos dopados com Ca^{2+} no sítio do La^{3+} , observou-se mudanças nas propriedades magnéticas, induzidas pelas alterações nas valências dos íons de Co e Ir.

Como esperado, este sistema apresenta uma forte correlação entre as suas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas, de modo que a partir da interpretação conjunta dos dados acerca da estrutura e da magnetização, podemos entender o comportamento de cada composto da série.

Palavras - chave: Perovskita-dupla, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo.

Abstract

TOLENTINO, C.L. Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Magnéticas dos Óxidos $La_{2-x}Ca_xCoIrO_6$. Goiânia, 2015. 77 p. MSc. Dissertation. Grupo de Física dos Materiais, Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás.

In this work we describe the synthesis of the novel series $La_{2-x}Ca_xCoIrO_6$ and its structural, electronic and magnetic characterization. The main objective of this project is to investigate the magnetic evolution of the system when modified due to the chemical substitution of Ca at La site, which can induce changes in the magnetic interactions. The policristaline samples were synthesized by Solid State Reaction process, and studied combining global characterization techniques as powder x-ray diffraction, temperature dependence of magnetic susceptibility and magnetization as a function of applied magnetic field.

All compounds crystallize in monoclinic structure, with space group $P2_1/n$. Magnetic susceptibility results indicate that the superexchange antiferromagnetic interaction between Co^{2+} and Ir^{4+} in La_2CoIrO_6 lead to ferrimagnetic behavior due to the different magnetic moment of the transition metal ions. For the Ca^{2+} doped at La^{3+} site compounds, a magnetic evolution is observed with doping, induced by Co and Ir valence changes.

As expected, this system presents a strong correlation between its structural, electronic and magnetic properties, in a way that combining the different results of each compound we can explain its behavior and understand the big picture of this system.

Key-words: Double-perovskite, ferrimagnetism, antiferromagnetism.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1:	Curvas da resistividade eléctrica(ρ) v s temperatura (T) para $H = 0T$ e	
	$H = 5T$, para a amostra de $La_{0,78}Ca_{0,22}MnO_3$. Em linha pontilhada está	
	mostrada a curva de magnetização da mesma amostra para ${\cal H}=0,25T.$ Figura	
	extraída da referência [5]	14
Figura 1.2:	Esquema mostrando a densidade de estado de um meio-metal, quando somente	
	existe um tipo de $spin$ ocupando o nível de Fermi. Figura extraída da referência	
	[8]	15
Figura 1.3:	θ_{CW} em função da concentração de $La(x)$ para os compostos	
	$(Ca, Sr)_{2-x}La_xFeIrO_6$. Figura extraída da referência [14]	16
Figura 2.1:	Estrutura da perovskita ideal; (a) mostrando o arranjo $BO_6;$ (b) representada	
	pelo iríde to de Lantânio. Figura extraída da referência $[17]$	19
Figura 2.2:	Estrutura da perovskita dupla	19
Figura 2.3:	Distribuição espacial dos orbitais d de um metal com coordenação octaé-	
	drica. Figura extraída da referência $[17]$	20
Figura 2.4:	Esquema mostra que em (a) a uma maior repulsão e em (b) a uma menor repulsão	20
Figura 2.5:	Configuração eletrônica para um sistem a $d^4.$ (a) Configuração de spin baixo.	
	(b) configuração de spin alto. Figura extraí da da referência $[17]$	21
Figura 2.6:	(a) Comportamento típico de uma curva de magnetização em função do	
	campo para um paramagneto. (b) Comportamento típico de uma curva de	
	susceptibilidade magnética em função da temperatura e sua inversa para um	
	paramagneto. Figura extraída da referência [18]	24
Figura 2.7:	Figura ilustrativa esquematizando domínios magnéticos em um material ferro-	
	magnético. Extraída da referência [18] $\hfill .$	25
Figura 2.8:	gráfico típico de uma medida M x H em um ferromagnético	26
Figura 2.9:	Ilustração unidimensional de como os momentos de dipolo magnético são	
	orientados pela interação de troca num material antiferromagnético. $\ .\ .\ .$	26
Figura 2.10:	Comportamento típico de uma curva de susceptibilidade magnética em função	
	da temperatura para um material antiferromagnético	27
Figura 2.11:	Ilustração unidimensional de como os momentos de dipolo magnético são	
	orientados pela interação de troca num material ferrimagnético	27

Figura 2.12:	Dependência da susceptibilidade χ para diferentes valores de campo molecular	
	${\cal H}_m$ levando em consideração uma constante de Curi e C fixa. Adaptada de [18].	29
Figura 2.13:	Modelo da molécula de hidrogênio. Prótons em ${\bf r}_a$ e ${\bf r}_b.$ Elétrons em ${\bf r}_1$ e ${\bf r}_2$	30
Figura 2.14:	Mecanismo de Dupla Troca.	34
Figura 2.15:	Esquema da interação de Supertroca entre os elétrons d intermediados pelo	
	orbital p	34
Figura 2.16:	Esquema da dependência do ângulo de ligação e da ocupação para a interação	
	de Super Troca entre os elétrons d intermediados pelo orbital p	35
Figura 2.17:	Desenho esquemático ilustrando o acoplamento antiferromagnético entre dois	
	orbitais d semi-preenchidos intermediados por um orbital p	36
Figura 2.18:	Desenho esquemático ilustrando o acoplamento ferromagnético entre dois	
	orbitais d semi-pre enchidos formando um ângulo de $90^0,$ intermediados por	
	um orbital p	37
Figura 2.19:	Desenho esquemático ilustrando o acoplamento ferromagnético entre orbitais	
	d ocupados e vazios, intermediados por um orbital $p.$ \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	37
Figura 2.20:	Esquematização de reflexões de ondas em uma família de planos num estrutura	
	cristalina	38
Figura 3.1:	Processo de mistura do material (esquerda), exemplos de cadinhos utilizados	
	para o aquecimento da amostra (centro) e ilustração de uma amostra pastilhada	
	(direita)	46
Figura 3.2:	Processo de síntese e pastilhamento da amostra $La_{2-x}Ca_xCoIrO_6$	46
Figura 3.3:	Diagrama esquematico de amostras vibrantes	49
Figura 3.4:	Diagrama da opção para medida de calor específico. O sistema de criogenia	
	utiliza He líquido para esfriar até temperaturas de 1.8 $K.$	50
Figura 3.5:	Esquema da plataforma do porta-amostra para a medida de calor específico $. \ .$	51
Figura 4.1:	Difratogramas de raios X com ajuste de curva obtido a partir do refinamento	
	Rietveld na série $La_{2-x}Ca_xCoIrO_6$, nas concentrações $x = 0(a), x = 0.2(b),$	
	$x=0.5({\rm c}),x=0.8({\rm d}),x=1.0({\rm e})$ e $x=1.2({\rm f}).$ Para todas as figuras tem-se a	
	curva experimental (preto), a curva calculada (vermelho) e a diferença (azul). $.$	53
Figura 4.2:	Gráfico dos parâmetros de rede a, b e c em função da concentração de Ca $\ .$.	55
Figura 4.3:	Volume da célula unitária em função da concentração de Ca	55
Figura 4.4:	Valor do ângulo β em função da concentração de Ca $\ .$	55
Figura 4.5:	Desordem catiônica nos sítios do Co e Ir em função da concentração de Ca . .	56
Figura 4.6:	Susceptibilidade magnética, medida no modo Field $\mathit{Cooling},$ em função da	
	temperatura	57
Figura 4.7:	Susceptibilidade magnética medida no modo ${\it Zero\ Field\ Cooling},$ em função da	
	temperatura	58

Figura 4.8:	Inversa da susceptibilidade magnética em função da temperatura para os	
	compostos $x = 0 \ 0.5 \ e \ 0.8 \ \dots \ $	58
Figura 4.9:	Magnetização em função do campo magnético para o composto La_2CoIrO_6	59
Figura 4.10:	Magnetização em função do campo magnético à $2.5K$ para as concentrações	
	x=0.2; 0.5; 0.8; 1.0e 1.2. No $inset$ as medidas realizadas à 300 $K.$	59
Figura 4.11:	Magnetização em função do campo magnético à 300k para as concentrações	
	$x = 0.2 \ 0.5 \ 0.8 \ 1.0 \ e \ 1.2. \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . $	60
Figura 4.12:	Calor específico em função da temperatura do composto x=0 (preto) e a curva	
	calculada da contribuição fonônica (vermelho) a partir do modelo de Debye-	
	Einstein	61
Figura 4.13:	Calor específico em função da temperatura do composto x=0.8 (verde) e a curva	
	calculada da contribuição fonônica (azul) a partir do modelo de Debye-Einstein	62
Figura 4.14:	C_p/T em função de T para os compostos $x=0~({\rm preto})$ e $x=0.8~({\rm verde})~$. $~$.	62
Figura 4.15:	Variação da entropia associada à magnetização dos compostos x=0 e x=0.8	63
Figura 4.16:	Momento magnético efetivo (a), comprimentos de ligações $Co - O$ e $Ir - O$ (b)	
	em função da concentração de $Ca.$	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1:	Principais resultados obtidos a partir do refinamento Rietveld. Onde o numero	
	entre parênteses é o erro referente ao valor calculado. $\ .\ .\ .\ .\ .\ .$	54
Tabela 4.2:	Resultados obtidos a partir das medidas de magnetização	57
Tabela 4.3:	Entropia magnética e temperaturas de Debye e Einstein extraídas dos resulta-	
	dos medidos e calculados de C_p	63

Sumário

Capítulo 1:	Introdução
Capítulo 2:	Fundamentação Teórica
2.1	Estrutura perovskita dupla
2.2	O orbital d em complexos octaédricos
2.3	Propriedades magnéticas da matéria
	2.3.1 Diamagnetismo
	2.3.2 Paramagnetismo
	2.3.3 Ferromagnetismo
	2.3.4 Antiferromagnetismo
	2.3.5 Ferrimagnetismo
2.4	Acoplamento Magnético
	2.4.1 O acoplamento entre dois spins
	2.4.2 Interações magnética de troca direta e dupla-troca
	2.4.3 Interação magnética de supertroca
	2.4.4 Regras de Goodenough-Kanamori-Anderson
2.5	Difração de raio X
2.6	Propriedades Térmicas
	2.6.1 Capacidade Calorifica e Calor Específico
	2.6.2 Calor Específico da Rede $\ldots \ldots 40$
	2.6.2.1 O Modelo de Einstein $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 41$
	2.6.2.2 O Modelo de Debye
Capítulo 3:	Técnicas Experimentais
3.1	Crescimento de policristais por reação de estado sólido
3.2	Difração de raios X de pó \ldots
	3.2.1 Método de Rietveld
3.3	Medidas de Magnetização
3.4	Medidas de Calor Específico

Capítulo 4:	Resultados e Discussões	52
4.1	Síntese e caracterização estrutural	52
4.2	Magnetometria	56
	4.2.1 Susceptibilidade magnética	56
	4.2.2 Magnetização em função do campo magnético	58
4.3	Transporte Térmico	60
4.4	Correlação entre as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas	64
Capítulo 5:	Conclusões e Perspectivas	68

APÊNDICES

Apêndice A:	As Regras de Hund	70
Apêndice B:	Um Breve Comentário Sobre a Extinção do Momento Angular	
	Orbital	72

69

CAPÍTULO

INTRODUÇÃO

Os chamados materiais magnéticos são de grande interesse tanto da comunidade científica quanto da indústria, pois são componentes fundamentais na grande maioria dos dispositivos eletrônicos atuais. Os discos rígidos dos computadores, por exemplo, baseiamse na gravação magnética. Nesse contexto, os óxidos de metais de transição ocupam uma posição de grande destaque, uma vez que podem apresentar propriedades físicas interessantes como ferroeletricidade [1], multiferroicidade [2], magnetorresistência [3] e supercondutividade [4].

A estrutura perovskita é a base de um grande número de óxidos contendo metais de transição que apresentam essas variadas propriedades físicas. A versão mais simples desta estrutura, com simetria cúbica, possui a fórmula geral ABO_3 , onde o cátion A, que pode ser um metal alcalino (ex: Ca^{2+}, Sr^{2+}) ou um íon de terra-rara (ex: La^{3+}), ocupa os vértices do cubo, enquanto o cátion B (um metal de transição, como por exemplo o Mn) ocupa o centro do cubo circundado por um octaedro de oxigênio.

Devido ao seu potencial tecnológico, com o interesse da industria de gravação magnética em materiais com efeitos de magnetoresistência colossal (MRC), e devido ainda à riqueza de suas propriedades físicas, as perovskitas de manganês, com formula geral $R_{1-x}M_xMnO_3$ (R = terra-rara; M = alcalino terroso), que já eram conhecidas desde a década de 1950, voltaram a ser tema de grande interesse científico desde a década de 1990. Um exemplo de uma variação bastante estudada destas manganitas é o sistema $La_{1-x}(Ca, Sr)_xMnO_3$, cujas propriedades físicas, intimamente relacionadas com a proporção de Mn^{3+} e Mn^{4+} , variam de isolante antiferromagnético para metal ferromagnético com a dopagem de Sr^{2+} ou Ca^{2+} . Para concentrações de dopante da ordem de $x \sim 1/3$ o composto é um metal ferromagnético e o efeito magnetoresitência negativa é máximo [4]. A figura 1.1 a seguir ilustra o fenômeno da magnetorresistencia para o composto $Ca_{0.78}La_{0.22}MnO_3$.

Após a descoberta da MRC e outras fascinantes propriedades físicas das perovskitas cúbicas, o interesse por novos materiais com estas estruturas se intensificou e, mais recentemente, as chamadas perovskitas duplas passaram a ser tema de grande inte-



Figura 1.1: Curvas da resistividade eléctrica(ρ) vs temperatura (T) para H = 0T e H = 5T, para a amostra de $La_{0,78}Ca_{0,22}MnO_3$. Em linha pontilhada está mostrada a curva de magnetização da mesma amostra para H = 0,25T. Figura extraída da referência [5]

resse científico. Esta estrutura perovskita dupla ordenada (PDO) possui a fórmula geral $A_2B'B''O_6$, onde $B' \in B''$ representam dois metais de transição diferentes que ocupam o sítio no centro do octaedro e se alternam na rede cristalina formando uma estrutura ordenada, na maioria dos casos com simetria mais baixa que a cúbica, em geral com estrutura monoclínica ou tetragonal.

Entre os variados compostos que se formam na estrutura PDO, Sr_2FeReO_6 e Sr_2FeMoO_6 são particularmente interessantes, pois se mostram promissores como materiais magnetoeletrônicos pelo fato de suas propriedades de transporte e magnéticas estarem altamente conectadas, apresentando magnetoresistência por tunelamento à temperatura ambiente mesmo para amostras policristalinas [6, 7]. Acredita-se que estas características estejam associadas com o caráter meio-metálico ("half-metal") e à alta temperatura de Curie ($T_C > 400K$) destes materiais.

Diferentemente dos semimetais, nos quais há apenas uma pequena superposição entre as bandas de valência e de condução, nos meio-metais, entre a banda de valência e o nível de Fermi, se encontra uma banda semi-preenchida, onde os elétrons de condução estão fortemente polarizados (*spin-up*), como mostrado no esquema da figura 1.2. No entanto não há condução para os elétrons com polarização contrária (*spin-down*). Daí surge a denominação de meio-metal, já que em um metal comum a condução se dá para elétrons com ambas as polarizações.

Nos compostos citados acima, o acoplamento antiferromagnético entre os íons de $Fe \ e \ Mo$, no caso do composto Sr_2FeMoO_6 , e $Fe \ e \ Re \ em \ Sr_2FeReO_6$, leva esses materiais a apresentarem ferrimagnetismo, em que os íons de Fe^{3+} (3d5, S = 5/2) estão acoplados ferromagneticamente através da interação com os elétrons de condução originados principalmente nos sítios do Mo^{5+} (ou Re^{5+}). Acredita-se que a banda de





Figura 1.2: Esquema mostrando a densidade de estado de um meio-metal, quando somente existe um tipo de *spin* ocupando o nível de Fermi. Figura extraída da referência [8]

condução destes materiais seja predominantemente composta por elétrons 4d (ou 5d) do Mo^{5+} (ou Re^{5+}) [6, 7].

Nas perovskitas duplas de maneira geral há um forte acoplamento entre as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas. Por exemplo, nas perovskitas à base de Mo, estudos de dopagem no sitio do Fe para o sistema $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ indicaram sistemáticas diminuições da magnetização de saturação e da desordem catiônica nos sítios do Fe/Co e Mo com a dopagem, acompanhadas por um aumento na resistividade elétrica [9]. Estudos de substituição no sítio do Terra-rara/Alcalino-terroso mostraram que, para o sistema $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$, há um aumento de 40K na temperatura de ordenamento magnético para a dopagem x = 0, 5 de La, mas tal efeito vem acompanhado de alterações estruturais que levam a uma diminuição da magnetização de saturação e da magnetoresistencia [10].

No caso das PDOs à base de Re, estudos de dopagem com Cr no sítio do Fe $(Sr_2Fe_{1-x}Cr_xReO_6)$ também indicaram diminuição da magnetização [11], enquanto que estudos de dopagem no sítio do Sr indicaram que os sistemas A_2FeReO_6 e A_2CrReO_6 passam de semicondutores antiferromagnéticos para meio-metais ferrimagnéticos quando A varia de Ca para Sr [12].

Neste contexto, o Ir, assim como o Re e o Mo, é um metal de transição, que pode adquirir variados estados de valência (+2, +3, +4, +5+6) com elétrons desemparelhados na camada 5*d*. Portanto, dependendo da valência do cátion A ($ex : Ca^{2+}, La^{3+}$) e do metal de transição magnético M, o átomo de Ir pode variar a sua valência e, somando a isso o fato de os orbitais 5*d* possuírem um elevado grau de delocalização, distintos tipos de propriedades magnéticas e eletrônicas podem ser obtidos. Nos sistemas $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$ e $Sr_{2-x}La_xFeIrO_6$, por exemplo, a dopagem com La^{3+} no sitio do Ca^{2+} (ou Sr^{2+}) leva a uma tendência de mudança na natureza das interações magnéticas entre o Fe e o Ir, em que os sistemas passam de antiferromagnéticos (AF) nas extremidades x = 0 e x = 2 para ferrimagnéticos nas regiões centrais das séries $(x \sim 1)$, como indica a figura 1.3, com os valores da temperatura de Curie Weiss (θ_{CW}) obtidos a partir da susceptibilidade magnética dos compostos [13, 14]. Tais resultados podem ser explicados qualitativamente com base nas regras de Goodenough-Kanamory-Anderson (GKA), que prevêem o tipo de acoplamento magnético que ocorre entre os íons de metal de transição em óxidos [15], e também na mudança da valência do Ir com a dopagem (+5 \rightarrow +4 \rightarrow +3), uma vez que o Ir^{4+} possui momento de dipolo magnético, enquanto que Ir^{5+} e Ir^{3+} são íons não magnéticos.



Figura 1.3: θ_{CW} em função da concentração de La(x) para os compostos $(Ca, Sr)_{2-x}La_xFeIrO_6$. Figura extraída da referência [14]

Assim como o Ir, o Co é um metal de transição muito interessante para ser explorado em PDOs, devido aos diferentes estados de valência e de spin que pode apresentar. Como este íon é bastante sensível à variações de oxidação, campo cristalino e simetria estrutural à sua volta, pode se apresentar nas configurações de "spin-alto" (*high spin* -HS), spin-baixo (*low-spin* - LS) ou até mesmo na chamada configuração de spinintermediário (*intermediate-spin* - IS). No composto La_2CoIrO_6 , por exemplo, a interação de supertroca antiferromagnética entre os íons Co^{2+} e Ir^{4+} leva o sistema a apresentar comportamento ferrimagnético, com T_c em torno de 100K [16].

Os exemplos acima ilustram a riqueza de propriedades físicas presentes nas PDOs, e indicam também o forte acoplamento entre as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas nestes sistemas, de modo que em muitas situações é difícil creditar as variações dos sistemas a um determinado mecanismo. Para entender os mecanismos microscópicos responsáveis pelas propriedades físicas destes materiais, é essencial que se investigue em detalhes outros exemplos de PDOs que possam confirmar as ideias correntes propostas na literatura. Neste projeto de mestrado nos propomos a síntese e



caracterização estrutural, eletrônica e magnética dos compostos policristalinos da série inédita $La_{2-x}Ca_xCoIrO_6$. Uma vez que o Ca^{2+} possui um raio iônico próximo ao do La^{3+} , podemos esperar pequenas variações estruturais com a dopagem e, assim, entender as variações nas propriedades físicas com base nas alterações eletrônicas e magnéticas do sistema. O principal objetivo desta proposta de pesquisa foi investigar a evolução das propriedades magnéticas (associadas aos elétrons d) quando os materiais são modificados a partir da substituição química (Ca) no sítio do La, o que pode induzir mudanças na natureza das interações magnéticas.

As amostras policristalinas acima mencionadas foram sintetizadas pela técnica de Reação de Estado Sólido convencional, e estudadas combinando-se técnicas de caracterização globais como difração de raios X de pó (DRX), susceptibilidade magnética em função da temperatura, magnetização em função do campo magnético e calor específico em função da temperatura.

Fundamentação Teórica

Neste capítulo iremos descrever brevemente alguns conceitos importantes no entendimento das propriedades físicas do sistema estudado. Primeiramente descreveremos alguns conceitos teóricos necessários para o entendimento das propriedades apresentadas por compostos com estrutura perovskita dupla. Em seguida, discutiremos as principais interações microscópicas magnéticas que geram estados magnéticos macroscópicos.

2.1 Estrutura perovskita dupla

Para entender a estrutura perovskita dupla (PD), deve-se primeiro compreender a estrutura da perovskita simples, pois a estrutura PD nada mais é do que uma superestrutura ordenada variante da estrutura perovskita simples.

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

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

A maioria das perovskitas se cristalizam em uma estrutura de simetria mais baixa que a cúbica, desviando-se da simetria ideal. A distorção na estrutura perovskita ideal pode ser atribuída a três fatores: distorção dos comprimentos de ligação do octaedro BO_6 , substituições no cátion nos sítios $A \in B$, inclinação do octaedro BO_6 . Os dois primeiros ocorrem devido à instabilidade eletrônica do íon no sítio octaédrico. O efeito Janh-Teller é um exemplo de instabilidade eletrônica que causa esse tipo de distorção. O terceiro fator é mais frequente em estruturas do tipo perovskita e se trata da inclinação rígida do octaedro de modo que o compartilhamento de seus vértices seja preservado.



Figura 2.1: Estrutura da perovskita ideal; (a) mostrando o arranjo BO_6 ; (b) representada pelo irídeto de Lantânio. Figura extraída da referência [17]

Entendendo um pouco a perovskita simples, a perovskita dupla nada mais é do que uma superestrutura da perovskita simples, com forma $A_2B'B''O_6$, ou seja, A encontrase novamente nos vértices, B' se encontra no centro de um octaedro de oxigênio e B'' no centro do octaedro vizinho, como na Figura 2.2



Figura 2.2: Estrutura da perovskita dupla

O elemento B' está situado no centro do octa
edro verde da figura 2.2 e o B'' está no centro do octa
edro azul.

2.2 O orbital d em complexos octaédricos

Os metais de transição são caracterizados por possuírem os orbitais do subnível d incompletos. Em complexos octaédricos esses orbitais encontram-se espacialmente orientados como mostra a Figura 2.3. A importância de se conhecer a forma desses orbitais

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

Em uma coordenação octaédrica (VI) o íon de metal de transição está cercado por seis ligantes (geralmente anions-oxigênio) formando um octaedro. Para entender o efeito da aproximação desses seis ligantes negativos sobre a energia dos orbitais d do metal, deve-se conhecer a forma e tipo dos orbitais d mostrados na Figura 2.3 e observar como esses orbitais estão distribuídos no octaedro. As cargas pontuais do ligante estão



Figura 2.3: Distribuição espacial dos orbitais d de um metal com coordenação octaédrica. Figura extraída da referência [17]

direcionadas para os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ do metal, resultando em uma grande repulsão. Essa repulsão causa uma desestabilização nesses orbitais, de forma que ocorre a quebra da degenerescencia dos orbitais d.

Os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} estão distribuídos entre as cargas pontuais do ligante fazendo com que a repulsão seja menor, tornando esses orbitais mais estabilizados em relação aos orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, no esquema ilustrado na Figura 2.4. Na simetria cúbica, os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} são degenerados, pois se estabilizam da mesma maneira.



Figura 2.4: Esquema mostra que em (a) a uma maior repulsão e em (b) a uma menor repulsão

Dessa forma o conjunto de orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ denominados e_g se diferenciam energeticamente do conjunto de orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} denominados t_{2g} . Os orbitais e_g possuem maior energia e formam ligações do tipo σ no complexo octaédrico. Já os orbitais t_{2g} têm menor energia e formam ligações do tipo π .



Metais com configuração d^1 , d^2 e d^3 formam complexos octaédricos estáveis, preenchendo os orbitais t_{2g} de menor energia. Para um metal com configuração d^4 tem-se duas opções para o preenchimento dos orbitais (Figura 2.5): o quarto elétron pode ou não seguir a primeira regra de Hund (Apêndice A) preenchendo um orbital e_g . A repulsão coulombiana será maior quando os dois elétron estiverem no mesmo orbital, portanto, a configuração do complexo dependerá da intensidade do campo cristalino em comparação com a repulsão coulombiana. Dessa forma, para uma campo cristalino fraco teremos a configuração de spin alto, e para um campo cristalino forte teremos a configuração de spin baixo (Apêndice B).



Figura 2.5: Configuração eletrônica para um sistema d^4 . (a) Configuração de spin baixo. (b) configuração de spin alto.Figura extraída da referência [17]

2.3 Propriedades magnéticas da matéria

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

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

Em um sólido os momentos magnéticos dos íons podem interagir entre si, produzindo diferentes estados ordenados, dependendo do tipo de interação magnética entre eles. O comportamento magnético desses sólidos pode ser determinado através da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um campo magnético externo aplicado. Em certos materiais magnéticos, observa-se empiricamente que a magnetização é proporcional ao campo aplicado:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \tag{2.1}$$

onde χ é a chamada susceptibilidade magnética, característica de cada material, **H** é o campo magnético externo aplicado e **M** é a magnetização, que é a densidade volumétrica de momentos de dipolo magnético. A definição exata da susceptibilidade magnética é dada pela equação a seguir:

$$\chi = \lim_{H \to 0} \frac{\partial M}{\partial H}.$$
(2.2)

Sabendo que a indução magnética na matéria e dada por:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \tag{2.3}$$

a partir da equação 2.1 podemos escrever a equação 2.3 da seguinte forma

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} (1 + \chi) \tag{2.4}$$

 χ é simplesmente uma medida quantitativa da resposta de um material a um campo magnético aplicado, e assim, a partir do comportamento da susceptibilidade, inferimos como um sistema reage a um campo magnético aplicado. Em geral, χ é função do campo externo aplicado e da temperatura.

2.3.1 Diamagnetismo

Esta é uma propriedade que todos os materiais que têm cargas em movimento apresentam quando sujeitas a um campo externo ou à sua variação. É caracterizada por uma pequena susceptibilidade magnética negativa, ou seja, a magnetização induzida por uma campo externo é contrária e proporcional ao campo. Pode-se resumir esta resposta como devido a reação das cargas em movimento, de tal modo a procurar cancelar qualquer variação do fluxo magnético em algum caminho fechado qualquer (lei de Lenz), e isto ocorre a nível atômico como um rearranjo das funções de onda de modo a aumentar a área efetiva percorrida pelas orbitas atômicas.

Um exemplo importante de materiais diamagnéticos são os compostos supercondutores. Tais materiais, além de apresentarem resistividade elétrica nula abaixo de uma certa temperatura critica, apresentam o efeito Meissner, que consiste na expulsão total das linhas de um campo magnético aplicado em seu interior. Nesse caso, o campo resultante será nulo no interior do material e, de acordo com a equação 2.4, $\chi = -1$. Por essa razão os supercondutores são chamados de diamagnéticos perfeitos.

Todos os materiais apresentam uma componente diamagnética, isto é, apresentam uma magnetização contrária ao campo aplicado. Porém em materiais convencionais



esta contribuição diamagnética à susceptibilidade é da ordem de $10^{-5} emu/cm^3$ e como é, geralmente, pequena se comparada às demais contribuições, iremos desprezá-la nas análises dos nossos dados.

2.3.2 Paramagnetismo

O tipo mais simples de comportamento magnético observado é o paramagnetismo. Nos materiais paramagnéticos, os átomos têm momentos de dipolo magnético permanentes, associados com o movimento orbital e o spin dos elétrons, porém esses momentos estão orientados aleatoriamente no material, de modo que a magnetização resultante tende a ser nula.

Um campo magnético aplicado tenderá a orientar esses momentos de dipolo paralelamente ao campo, uma vez que a energia associada à interação entre o momento e o campo é $-\vec{\mu}\cdot\vec{H}$. A consequência disso é uma magnetização que se soma ao campo aplicado, de modo que a susceptibilidade magnética é positiva nos materiais paramagnéticos. À baixas temperaturas, o campo magnético aplicado induz a orientação dos momentos de dipolo razoavelmente bem na maioria dos materiais. No entanto, à medida que a temperatura do material aumenta, a agitação térmica tende a tornar aleatória a orientação dos dipolos magnéticos, contrariando, ou competindo, com a tendência de orientação paralela ao campo. Assim, a susceptibilidade magnética depende da temperatura, e esperase que decresça com o aumento da temperatura. De fato, para campos aplicados não muito altos e temperaturas não muito baixas, muitos materiais obedecem a lei de Curie:

$$\chi_{molar} = \frac{C}{T} \tag{2.5}$$

onde $C = p^2/8$, sendo p o momento magnético efetivo.

Observamos neste ponto que um gráfico da inversa da susceptibilidade versus temperatura deve ser uma reta, com inclinação 1/C, passando pela origem, como ilustrado na Figura 2.6

Este comportamento é típico do paramagnetismo do tipo Curie, experimentado por íons com elétrons desemparelhados como, por exemplo, íons de terra-rara, que se comportam praticamente como íons livres numa estrutura cristalina. Para íons com momento angular total J, considerando como boa aproximação que a hamiltoniana do íon pode comutar com o spin total S e o momento angular orbital L de modo que podemos descrever os estados dos íons pelos números quânticos L, L_z, S, S_z, JeJ_z (acoplamento Russel-Saunders) e, em condições tais que a energia térmica é muito maior do que a magnética, $K_BT >> g\mu_B H$, a susceptibilidade pode ser escrita como:

$$\chi = \frac{N}{3V} \frac{(g\mu_B)^2 J(J+1)}{k_B T}$$
(2.6)





Figura 2.6: (a) Comportamento típico de uma curva de magnetização em função do campo para um paramagneto. (b) Comportamento típico de uma curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura e sua inversa para um paramagneto. Figura extraída da referência [18]

onde μ_B é o magneton de Bohr, k_B é a constante de Boltzmann, N é o número de átomos presentes no volume V, e g corresponde ao fator de Landé.

$$g(JLS) = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right]$$
(2.7)

Em termos do número efetivo de magnetons de Bohr, $p = g[J(J+1)]^{1/2}$, podemos escrever ainda:

$$\chi = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{(\mu_B p)^2}{k_B T}$$
(2.8)

Como mencionado anteriormente, no gráfico da inversa da susceptibilidade típico de um material que segue a lei de Curie, a reta interceptaria a origem. No entanto, o que geralmente ocorre é que este gráfico não intercepta a origem e passamos a escrever a expressão para a susceptibilidade de um modo um pouco mais geral, com a conhecida Lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \tag{2.9}$$

onde θ é a temperatura de Curie-Weiss característica de cada material. Este desvio de comportamento provém basicamente das contribuições à magnetização devido às transições entre os níveis eletrônicos dos íons magnéticos (desdobramento de campo cristalino) e ainda, principalmente, devido às interações de troca entre os íons magnéticos. Estas interações não só deslocam a curva da origem, mas também alteram sua forma.



2.3.3 Ferromagnetismo

A teoria simples do magnetismo resumida na seção anterior assume que os momentos magnéticos de cada íon, ou mesmo os elétrons de condução no caso dos metais, não interagem entre si, ou interagem muito fracamente, de modo que na ausência de um campo magnético externo aplicado os momentos magnéticos se orientam aleatoriamente e a magnetização resultante é nula. Existem casos, porém, em que as interações entre os momentos magnéticos influenciam fortemente o comportamento magnético do material.

Um material ferromagnético apresenta uma magnetização espontânea, ou seja, mesmo na ausência de um campo magnético aplicado. A agitação térmica leva a esses momentos de dipolo magnético uma tendência de se orientarem aleatoriamente, de modo que nesses materiais a susceptibilidade magnética também varia com a temperatura.

À temperaturas suficientemente baixas, as interações que levam à magnetização espontânea dominam, mas a partir de uma certa temperatura crítica, que chamamos de T_C , a energia térmica é suficiente para quebrar esse ordenamento e o material passa a se comportar como um paramagnético.

De maneira geral, um material ferromagnético não tem todo o seu volume magnetizado na mesma direção, mas tem muitas pequenas regiões de direção de magnetização uniforme, denominadas domínios, que podem estar orientados ao acaso uns em relação aos outros. Na figura 2.7 temos um esboço esquemático dos domínios em um material ferromagnético.



Figura 2.7: Figura ilustrativa esquematizando domínios magnéticos em um material ferromagnético. Extraída da referência [18]

O aparecimento dos domínios ocorre porque isso tende a diminuir a energia do sistema. Se, pelo contrário, todo o sólido formasse um único domínio uniforme, haveria um campo externo extenso e uma grande energia magnética associada a ele. Esse campo pode ser reduzido e, consequentemente, a energia do sistema pode ser diminuída, dividindo-se o material em domínios cujas magnetizações tendem a se cancelar mutuamente.

Desse modo, o campo resultante do material tenderá a zero, e a magnetização de um ferromagnético de maneira geral só é observada se for previamente aplicado um campo externo. Após a aplicação do campo, ocorre o crescimento do tamanho dos domínios que



se encontram orientados favoravelmente ao campo aplicado, em detrimento e às custas dos demais domínios. Além disso, ocorre uma rotação da direção de magnetização, dentro dos domínios, no sentido de se orientarem paralelamente ao campo aplicado.

Muitas vezes, após desligar o campo magnético externo aplicado, a magnetização do material não vai a zero. Isso ocorre porque os limites (paredes) dos domínios não retornam totalmente às suas posições originais após a remoção do campo. O movimento dessas paredes não é completamente reversível, e é influenciado pelas imperfeições cristalinas. O material permanece magnetizado mesmo quando não há mais campo externo aplicado. Essa situação é chamada de magnetização remanente. O fenômeno da histerese pode ser observado em uma medida da magnetização em função do campo magnético aplicado, como mostrado na figura 2.8.



Figura 2.8: gráfico típico de uma medida M x H em um ferromagnético.

Observa-se no gráfico que, quando já não há mais campo aplicado, o material ainda apresenta uma magnetização remanente. Para retirar essa magnetização deve-se aplicar um campo na direção contrária, denominado campo coercivo.

2.3.4 Antiferromagnetismo

Esta é uma outra classe de materiais que não têm uma magnetização espontânea macroscópica à baixas temperaturas. As interações de troca levam os átomos vizinhos a assumirem orientações de spin antiparalelas esquematizada na figura 2.9.



Figura 2.9: Ilustração unidimensional de como os momentos de dipolo magnético são orientados pela interação de troca num material antiferromagnético.

Sabe-se que a agitação térmica tende a orientar os momentos de dipolo magnético aleatoriamente, de modo que o comportamento antiferromagnético ocorrerá desde tempe-



raturas suficientemente baixas até certa temperatura T_N (temperatura de Néel), a partir da qual a interação de troca antiferromagnética deixa de ser dominante, e o material torna-se paramagnético, como mostrado na figura 2.10.



Figura 2.10: Comportamento típico de uma curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura para um material antiferromagnético.

Observa-se na figura 2.10 que à baixas temperaturas o acoplamento antiferromagnético domina, de modo que se aplicarmos um campo magnético não muito forte, isso não será o suficiente para reorientar os momentos, e as sub-redes continuam fortemente acopladas, resultando em uma magnetização resultante muito pequena. Porém, à medida que a temperatura aumenta, a agitação térmica leva à tendência de orientação aleatória, e os spins começam a sentir os efeitos do campo aplicado, aumentando a magnetização, até atingir T_N , a partir da qual o material se torna paramagnético.

2.3.5 Ferrimagnetismo

Nos materiais ferrimagnéticos, o acoplamento entre íons vizinhos é antiferromagnético. Porém, nesse caso os íons vizinhos são diferentes, apresentando momentos de dipolo magnéticos diferentes, de forma que o sistema apresentará uma magnetização resultante não nula como ilustrado na figura 2.11. Em várias situações, o comportamento do material ferrimagnético se assemelha ao do ferromagnético. Exemplos de compostos que apresentam acoplamento ferrimagnético são algumas das perovskitas duplas que iremos tratar neste trabalho $La_{2-x}Ca_xCoIrO_6$, pois em materiais com estruturas PD tem-se dois íons de metal de transição diferentes.



Figura 2.11: Ilustração unidimensional de como os momentos de dipolo magnético são orientados pela interação de troca num material ferrimagnético.

Como comentado anteriormente, mesmo nos materiais em que há interação entre os spins, a partir de certa temperatura o sistema se torna paramagnético. A lei de Curie dada pela equação 2.5 leva em consideração que o alinhamento dos momentos magnéticos dos íons é influenciado apenas pela temperatura e pelo campo magnético aplicado. Muitos paramagnetos não obedecem a essa lei, mas sim o caso mais geral da Lei de Curie-Weiss dada pela equação 2.9.

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

$$H_m = \gamma M \tag{2.10}$$

onde H_m é o campo molecular e γ é a constante de campo molecular. O campo que age no material é então:

$$H_t = H_m + H \tag{2.11}$$

a lei de Curie será escrita da seguinte maneira:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T} \tag{2.12}$$

substituindo H por H_t

$$\chi = \frac{M}{(H + \gamma M)} = \frac{C}{T} \tag{2.13}$$

resolvendo para ${\cal M}$

$$M = \frac{CH}{T - C\gamma} \tag{2.14}$$

portanto temos

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - C\gamma} = \frac{C}{T - \theta}$$
(2.15)

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

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

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



ticos são alinhados em pares, com sentido inverso uns com os outros.

A curva característica de $1/\chi$ em função de T e de χ em função de T para $\theta = 0, \theta > 0$ e $\theta < 0$ pode ser visualizada na Figura 2.12. É valido ressaltar também que a temperatura crítica acima da qual o ordenamento magnético se desfaz em um ferromagneto é chamado de temperatura de Curie e em um antiferromagneto é chamado de temperatura de Néel T_N .



Figura 2.12: Dependência da susceptibilidade χ para diferentes valores de campo molecular H_m levando em consideração uma constante de Curie C fixa. Adaptada de [18].

2.4 Acoplamento Magnético

Passaremos agora a descrever alguns dos mecanismos microscópicos que governam as propriedades magnéticas da matéria, em particular de óxidos de metais de transição.

Para descrever o magnetismo dos sólidos, como primeira aproximação podemos considerar a interação dipolar magnética. Porém, as energias não seriam suficientes para se obter ordenamentos magnéticos observados experimentalmente (em alguns materiais observa-se ordenamento magnético a temperaturas maiores do que 500 K). Portanto, um outro mecanismo é responsável pelo ordenamento magnético, e este é denominado interação de troca. A interação de troca pode se dar entre elétrons num mesmo átomo ou



localizados em átomos distintos, ou ainda entre elétrons que podem percorrer diferentes átomos, chamada de troca itinerante. Além disso, a interação de troca pode ocorrer diretamente entre elétrons dos átomos magnéticos vizinhos (troca direta) ou através de um intermediador (troca indireta). Nas próximas seções iremos discutir com mais detalhes esses tipos de interações.

2.4.1 O acoplamento entre dois spins

Para entendermos as interações magnéticas de troca que ocorrem nos óxidos de metais de transição, precisamos inicialmente entender o mecanismo de acoplamento entre spins eletrônicos. Para simplificar, iremos considerar um molécula de Hidrogênio com os dois prótons localizados em $\mathbf{r}_a \in \mathbf{r}_b$, como no esquema da figura 2.13.



Figura 2.13: Modelo da molécula de hidrogênio. Prótons em \mathbf{r}_a e \mathbf{r}_b . Elétrons em \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2

A Hamiltoniana do sistema é

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} [\nabla_1^2 + \nabla_2^2] - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_a|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_b|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_a|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_b|} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|}$$
(2.16)

onde m é a massa dos elétrons. Vamos definir o operador de troca P, que troca o estado de duas partículas.

$$P_{12} \left| k' \right\rangle \left| k'' \right\rangle = \left| k'' \right\rangle \left| k' \right\rangle$$

Com isso observa-se as seguintes propriedades:

$$P_{12} = P_{21} \qquad \qquad P_{12}^2 = 1 \tag{2.17}$$

segue-se que $P \in H$ são observáveis compatíveis $[P_{12}, H] = 0$, portanto

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle \qquad P_{12} |\psi\rangle = \lambda |\psi\rangle \qquad (2.18)$$

logo.

$$P_{12}^{2} |\psi\rangle = \lambda P_{12} |\psi\rangle = \lambda^{2} |\psi\rangle = |\psi\rangle$$
(2.19)

Portanto conclui-se que $\lambda = \pm 1$, ou seja, podemos encontrar soluções da parte espacial da equação de Schrödinger que são tanto simétrica ($\lambda = +1$) quanto anti-simétrica ($\lambda = -1$),

perante uma troca das coordenadas de duas dessas partículas. Além disso, se um sistema for iniciado em tal estado, ele permanecerá em tal estado indefinidamente.

Como H não contempla a parte de spin podemos separar a função de onda em duas partes: espacial e de spin.

$$|\psi\rangle = |\psi_{espaço}\rangle |\chi_{spin}\rangle \tag{2.20}$$

A auto-função anti-simétrica pode ser expandida em termos das auto-funções do átomo de hidrogênio isolado na forma de um determinante de Slater:

$$|\psi^{a}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} |\phi_{a}\rangle_{1} & |\phi_{a}\rangle_{2} & |\alpha\rangle_{2} \\ |\phi_{b}\rangle_{1} & |\beta\rangle_{1} & |\phi_{b}\rangle_{2} & |\beta\rangle_{2} \end{vmatrix}$$
(2.21)

onde N é o fator de normalização e $|\phi_{a,b}\rangle$ são estados isolados do átomo de hidrogênio e $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$ são os estados de spin e os índices 1 e 2 indicam as posições das partículas.

Como já visto que H não contém as partes de spin, podemos escrever a parte espacial da auto-função, já normalizada [19].

$$\left|\psi^{a}_{espaço}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-l^2)}} \left| \begin{array}{c} \left|\phi_{a}\right\rangle_{1} & \left|\phi_{a}\right\rangle_{2} \\ \left|\phi_{b}\right\rangle_{1} & \left|\phi_{b}\right\rangle_{2} \end{array} \right|$$
(2.22)

É conveniente também expandir a função simétrica em termo das auto-funções do átomo de hidrogênio isolados:

$$\left|\psi_{espaço}^{s}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+l^{2})}} [\left|\phi_{a}\right\rangle_{1} \left|\phi_{b}\right\rangle_{2} + \left|\phi_{b}\right\rangle_{1} \left|\phi_{a}\right\rangle_{2}]$$
(2.23)

onde l é a integral de sobreposição $l = \langle \phi_a | \phi_b \rangle$.

Os estados de spins podem ser escritos como uma relação entre dois conjuntos de *kets* de base que são apresentados a seguir:

$$|s=1, m=1\rangle = |++\rangle \tag{2.24}$$

$$|s = 1, m = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|+-\rangle + |-+\rangle]$$
 (2.25)

$$|s=1,m=-1\rangle = |--\rangle \tag{2.26}$$

$$|s = 0, m = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|+-\rangle - |-+\rangle]$$
 (2.27)

o lado direito da equação 2.24 nos diz que temos dois elétrons com o spin para cima. Podemos obter a equação 2.25 da equação 2.24 aplicando o operador escada $S_{-} = S_{1-} + S_{2-} = (S_{1x} - iS_{1y}) + (S_{2x} - iS_{2y})$ a ambos os lados da equação 2.24. Os estados de s = 1 referem-se aos estados tripletos e o estado de s = 0 é chamado de estado singleto. O valor esperado de H nos estados $|\psi_{espaço}^s\rangle(E_+) \in |\psi_{espaço}^a\rangle(E_-)$ é [19]:

$$E_{\pm} = \langle H \rangle_{\pm} = \frac{\langle ab|H|ab \rangle + \langle ba|H|ba \rangle \pm \langle ab|H|ba \rangle \pm \langle ba|H|ab \rangle}{2 \pm 2l^2}$$
(2.28)

devido a $\langle ba|H|ba \rangle = \langle ab|H|ab \rangle$ e $\langle ab|H|ba \rangle = \langle ba|H|ab \rangle$ temos que:

$$E_{\pm} = \langle H \rangle_{\pm} = \frac{\langle ab|H|ab \rangle \pm \langle ba|H|ab \rangle}{1 \pm l^2}$$
(2.29)

como

$$\langle ab|H|ab\rangle = 2E_0 + \frac{e^2}{R_{ab}} + V_c \tag{2.30}$$

$$\langle ba|H|ab \rangle = l^2 (2E_0 + \frac{e^2}{R_{ab}}) + V_{ex}$$
 (2.31)

onde E_0 é o auto-valor do átomo de hidrogênio isolado e $R_{ab} = |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|, V_c$ é a integral de Coulomb, e V_{ex} é chamado de contribuição de troca da energia dos elétrons.

$$V_{c} = \int d\mathbf{r}_{1} \int d\mathbf{r}_{2} |\langle \mathbf{r}_{1} | \phi_{a} \rangle |^{2} |\langle \mathbf{r}_{2} | \phi_{b} \rangle |^{2} \left[-\frac{e^{2}}{|\mathbf{r}_{2} - \mathbf{r}_{a}|} - \frac{e^{2}}{|\mathbf{r}_{1} - \mathbf{r}_{b}|} + \frac{e^{2}}{|\mathbf{r}_{1} - \mathbf{r}_{2}|} \right]$$
(2.32)

$$V_{ex} = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \left\langle \mathbf{r}_1 | \phi_a \right\rangle^* \left\langle \mathbf{r}_2 | \phi_b \right\rangle^* \left\langle \mathbf{r}_1 | \phi_b \right\rangle \left\langle \mathbf{r}_2 | \phi_a \right\rangle \begin{bmatrix} -\frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_a|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_b|} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \end{bmatrix}$$
(2.33)

Por fim,

$$E_{\pm} = 2E_0 \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{V_c \pm V_{ex}}{1 \pm l^2}$$
(2.34)

Como estamos lidando com férmios temos que a auto-função do sistema deve ser anti-simétrica, ou seja, se a função espacial for simétrica a função de spin deve ser antisimétrica. Logo, o recíproco também é verdade, função espacial anti-simétrica e função de spin simétrica: $|\psi_{espaço}^s\rangle|s=0, m=0\rangle \in |\psi_{espaço}^a\rangle|s=1, m=-1.0.1\rangle$. Portanto a energia E_+ refere ao estado singleto e E_- refere-se aos estados tripletos.

A equação 2.34 pode ser escrita da seguinte maneira

$$E_{\pm} = 2E_0 + \frac{\left(V_c + \frac{e^2}{R_{ab}}\right) \pm \left(V_{ex} + l^2 \frac{e^2}{R_{ab}}\right)}{1 \pm l^2}$$
(2.35)

o termo $\left(V_c + \frac{e^2}{R_{ab}}\right)$ é sempre positivo, agora o termo $\left(V_{ex} + l^2 \frac{e^2}{R_{ab}}\right)$ pode ser positivo ou negativo. Se for positivo $E_+ > E_-$ o estado tripleto é mais favorável energeticamente, enquanto se o mesmo for negativo, então $E_+ < E_-$ e o estado singleto é mais favorável energeticamente.

Neste modelo, a integral de sobreposição l não é igual a zero desde que $|\phi_a\rangle = |1s\rangle$ e $|\phi_b\rangle = |1s\rangle$. No caso em que V_{ex} torna-se negativo, o estado singleto é favorecido, ou seja, os spin são alinhados de forma antiferromagnética.



No caso em que a integral de sobreposição l é igual a zero, $l = \langle \phi_a | \phi_b \rangle = 0$ (são ortogonais) o termo V_{ex} torna-se:

$$V_{ex} = J = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \left\langle \mathbf{r}_1 | \phi_a \right\rangle^* \left\langle \mathbf{r}_2 | \phi_b \right\rangle^* \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \left\langle \mathbf{r}_1 | \phi_b \right\rangle \left\langle \mathbf{r}_2 | \phi_a \right\rangle$$
(2.36)

Esta integral é chamada de integral de troca. O cálculo da integral de troca nos diz muito a respeito do ordenamento magnético do sistema. Por exemplo, se os dois elétrons estão no mesmo átomo, o sinal da integral de troca geralmente é positivo, o que favorece o estado tripleto. Isto requer que a parte espacial da função de onda seja anti-simétrica, e esta função de onda anti-simétrica minimiza a energia do sistema referente à repulsão coulombiana. Isto é consistente com a primeira regra de Hund, que está discutida no Apêndice A.

Quando os dois elétrons estão em átomos vizinhos, a situação se torna bastante diferente. O estado do sistema será uma combinação de um estado centrado em um átomo e um estado centrado no outro átomo. Assim como no caso de uma partícula presa em uma caixa de comprimento L, quanto maior o espaço em que há probabilidade do elétron estar, menor a energia cinética deste. Desta forma, formando ligações químicas, os elétrons diminuem suas energias cinéticas pois essas ligações permitem que cada partícula se movimente em torno dos dois átomos e não de um só.

2.4.2 Interações magnética de troca direta e dupla-troca

A interação magnética de troca direta consiste na interação de troca entre elétrons de átomos magnéticos vizinhos, sem que ocorra a participação de um íon intermediando o acoplamento. Embora esse tipo de interação pareça ser o mais óbvio e corriqueiro, na realidade a natureza das interações de troca raramente é assim tão simples. Muito frequentemente a interação de troca direta não ocorre pelo fato de não haver superposição suficiente entre os orbitais magnéticos dos íons vizinhos. Nos óxidos de metais de transição, como mencionado anteriormente, os íons de metais de transição estão intermediados por íons de oxigênio, e a densidade de probabilidade espacial dos orbitais d não é tão extensa a ponto de garantir a ocorrência da interação de troca direta.

Na interação magnética de dupla-troca, o acoplamento entre os íons de metais de transição se dá por intermédio de um elétron itinerante que permuta entre esses íons. Um exemplo bastante conhecido de materiais em que essa interação pode ocorrer são as chamadas manganitas, que são óxidos de metais de transição à base de Mn. O mecanismo da dupla-troca consiste na oscilação do elétron itinerante e_g do íon Mn^{3+} para o íon Mn^{4+} por intermédio do oxigênio que se encontra entre eles: o oxigênio recebe um elétron do íon Mn^{3+} e cede um elétron ao íon Mn^{4+} , como mostrado na figura 2.14, vindo daí a denominação dupla-troca.



A interação mais importante nos materiais em estudo é a interação magnética de supertroca, que sera descrita a seguir.



Figura 2.14: Mecanismo de Dupla Troca.

2.4.3 Interação magnética de supertroca

Assim como na interação magnética de dupla-troca, na supertroca há uma interação de troca indireta entre íons magnéticos não vizinhos, que é mediada por um íon não magnético que se encontra entre os dois íons magnéticos, representado no esquema da figura 2.15 pelos orbitais d intermediados pelo orbital p. No caso dos óxidos, o íon intermediário seria o oxigênio. Esse tipo de interação é de longo alcance.



Figura 2.15: Esquema da interação de Supertroca entre os elétrons d intermediados pelo orbital p.

Como a supertroca envolve não só os átomos dos metais de transição, mas também os orbitais do oxigênio, seu processo de acoplamento é de segunda ordem e é derivado da teoria de perturbação de segunda ordem. Sua integral de troca consiste de dois termos: o primeiro representa a repulsão entre os elétrons, e tende a favorecer o acoplamento ferromagnético. O segundo é o termo correspondente à energia cinética e tende a favorecer o acoplamento antiferromagnético. Ou seja, essa interação de troca indireta depende, de forma geral, do grau de hibridização, da ocupação dos orbitais *d* dos metais de transição e do ângulo de ligação entre os orbitais semi-preenchidos. Essas dependências são estabelecidas pelas regras de Goodenough-Kanamori-Anderson.







Figura 2.16: Esquema da dependência do ângulo de ligação e da ocupação para a interação de Super Troca entre os elétrons d intermediados pelo orbital p.

Na figura 2.16 temos um esquema dessas interações entre os elétrons d mediados pelo íon de orbital p não magnético. As setas dentro dos orbitais indicam os elétrons itinerantes e as setas do lado de fora indicam os elétrons t_{2g} . Então, de acordo com a ocupação dos elétrons e do ângulo de ligação, o acoplamento pode ser do tipo antiferromagnético ou ferromagnético.

Como foi dito, a integral de troca consiste não apenas no termo correspondente à energia cinética do sistema mas também ao termo correspondente a repulsão coulombiana. Geralmente o termo cinético é mais forte que o termo potencial, mas em certos casos pode ocorrer ordenamento ferromagnético através da interação de supertroca. O ângulo de ligação mencionado acima tem importante papel na determinação do tipo de ordenamento, e a partir da integral de troca pode-se predizer o tipo de ordenamento que o sistema apresentará.

A partir do cálculo da integral de troca podemos chegar nas regras de Goodenough- Kanamori-Anderson para acoplamento magnético nos óxidos de metais de transição, que veremos a seguir.

2.4.4 Regras de Goodenough-Kanamori-Anderson

A partir de estudos envolvendo óxidos de metais de transição, J. B. Goodenough percebeu que poderia haver acoplamento ferromagnético através do mecanismo da interação de supertroca. Até então, as interações ferromagnéticas em óxidos eram explicadas pelo mecanismo da interação de dupla-troca. Daí surgiu um modelo teórico, complementado por Kanamori e Anderson, que prevê que a orientação relativa dos orbitais determina a magnitude e o tipo de ordenamento magnético [15]

O termo da hamiltoniana correspondente à interação entre dois íons magnéticos é dado pela interação de troca de Heisenberg:

$$H_{troca} = -J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \tag{2.37}$$

Onde \mathbf{S}_1 e \mathbf{S}_2 são os spins de cada um dos íons (para simplificar estamos considerando que o momento de dipolo magnético de cada íon seja dado por seu spin, mas a equação vale para o caso geral se substituirmos o spin de cada íon pelo seu momento angular total), e J é a integral de troca, que corresponde ao acoplamento entre os dois orbitais.

A integral de troca depende do ângulo de ligação entre os metais de transição, assim como do grau de hibridização e ocupação dos orbitais d dos metais de transição, e a partir do calculo da integral de troca podemos chegar nas três regras de Goodenough-Kanamori-Anderson para acoplamento magnético nos óxidos de metais de transição, que serão descritas a seguir:

1. A interação entre orbitais semi-preenchidos formando um ângulo de 180^0 é relativamente forte e antiferromagnética. Este caso está ilustrado na figura 2.17.



Figura 2.17: Desenho esquemático il
ustrando o acoplamento antiferromagnético entre dois orbitai
sdsemi-preenchidos intermediados por um orbital
 p.

Nesse caso, os cálculos levam a uma integral de troca de valor negativo. A partir da hamiltoniana de Heisenberg acima, observa-se que é energeticamente favorável ao sistema que os spins se acoplem antiferromagnéticamente.

2. A interação entre orbitais semi-preenchidos formando um ângulo de 90^0 é relativamente fraca e ferromagnética. Ilustrado na figura 2.18.

Neste caso, a integral de troca é positiva, de modo que o acoplamento ferromagnético entre os íons diminui a energia do sistema.

3. Quando a interação de troca é devida à superposição de orbitais ocupados e vazios, formando um ângulo de 180⁰, o ordenamento é relativamente fraco e ferromagnético. Ilustrado na figura 2.19. Neste caso temos novamente uma integral de troca positiva, e o acoplamento ferromagnético ocorrerá preferencialmente.




Figura 2.18: Desenho esquemático il
ustrando o acoplamento ferromagnético entre dois orbitais d
 semi-preenchidos formando um ângulo de 90^{0} , intermediados por um orbital p.



Figura 2.19: Desenho esquemático ilustrando o acoplamento ferromagnético entre orbitais d ocupados e vazios, intermediados por um orbital p.

2.5 Difração de raio X

Num experimento de difração, incide-se radiação de raios X num material a ser estudado e analisa-se o espectro de radiação difratado pelo material, para diferentes ângulos de incidência. A radiação de raios X é produzida pela rápida desaceleração de cargas elétricas (geralmente elétrons) que inicialmente estavam em altas velocidades.

Um aparelho usual de produção de raios X pode ser feito a partir de dois eletrodos colocados em um tubo, que pode conter algum gás ou vácuo em seu interior. Mantém-se uma voltagem entre os eletrodos e aquece-se o cátodo de forma a permitir a ionização de seus átomos, liberando elétrons. Esses elétrons são acelerados pela diferença de potencial em direção ao anodo, e ao "colidirem" com este, diminuem suas energias cinéticas. A diferença entre as energias inicial e final dos elétrons é a energia dos fótons de raios X liberados no processo. A maior parte desta energia é convertida em calor, apenas uma parcela sendo convertida em radiação de raios X.

Muitas vezes é conveniente trabalhar com radiação monocromática, ou seja, ondas eletromagnéticas de praticamente mesmo comprimento de onda, de modo que utilizase filtros para selecionar o comprimento de onda desejado. As ondas de raios X têm comprimentos de onda da ordem de 10^{-10} m, sendo este o espaçamento interatômico típico nos cristais, de modo que a difração de raios X é comumente utilizada para estudar as propriedades estruturais dos cristais.

A difratometria de raios X corresponde a uma das técnicas mais importantes na caracterização microestrutural de matérias. Uma equação muito importante na descrição do fenômeno da difração é a Lei de Bragg, que representa uma onda de raio X incidindo em um cristal, fazendo um ângulo θ com certa família de planos do cristal cuja distancia inter-planar é d, (figura 2.20). Os caminhos percorridos pelas duas ondas desenhadas são



Figura 2.20: Esquematização de reflexões de ondas em uma família de planos num estrutura cristalina.

diferentes, a diferença em distância sendo $2dcos(90^0 - \theta) = 2dsen\theta$. Para que a interferência entre as duas ondas seja construtiva, essa diferença deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda λ da onda incidente:

$$n\lambda = 2d_{hkl}sen\theta \tag{2.38}$$

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

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

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

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



A amplitude de espalhamento da onda é dada por:

$$F_{hkl} = \sum_{j} f_{j} e^{2\pi(u_{j}h + \nu_{j}k + w_{j}l)}$$
(2.39)

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

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

Neste trabalho, as propriedades estruturais dos materiais foram investigadas a partir dos dados de difração de raios X, para os quais realizou-se o refinamento Rietveld utilizando-se o programa GSAS e sua plataforma EXPGUI [20, 21]. O método de refinamento Rietveld consiste em ajustar os parâmetros estruturais do material a partir do difratograma obtido experimentalmente, utilizando-se o método dos mínimos quadrados. Este método consiste em uma técnica de otimização matemática que procura encontrar o melhor ajuste para um conjunto de dados tentando minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre o valor estimado e os dados observados. O método de Rietveld será discutido com mais detalhes na seção 3.2.

2.6 Propriedades Térmicas

Nesta seção usaremos alguns resultados de Física Estatística para estudarmos os modelos de calor específico nos sólidos.

2.6.1 Capacidade Calorifica e Calor Específico

O calor específico, c, (J/mol.K) de um material é a quantidade de energia requerida para provocar a variação de temperatura desse material. Esta propriedade indica a habilidade do material de absorver calor dos arredores. Para se normalizá-lo, toma-se a variação de 1K (aumento ou decréscimo) e além disso fixa-se uma determinada quantidade de material (1 mol). Deste modo, determina-se a quantidade de energia necessária para se elevar em 1K a temperatura de 1mol de determinado material.

Quando por exemplo, fazemos uma medida de calor específico em um material, fornecemos uma determinada quantidade de calor para o material, e medimos a variação de temperatura correspondente. O efeito do calor fornecido à amostra é, microscopicamente, promover transições das partículas do sistema entre os seus diversos níveis quânticos de



energia. Uma amostra "quente" é aquela que possui seus níveis de energia mais altos ocupados.

O calor específico a volume constante, c_v , é uma quantidade de grande interesse experimental e teórico. Ele é definido como:

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \tag{2.40}$$

onde U é a energia interna do sistema, e T a sua temperatura de equilíbrio.

2.6.2 Calor Específico da Rede

Para representar os átomos vibrando em uma estrutura cristalina considere uma rede formada por um conjunto de N osciladores harmônicos clássicos sem interação. Neste casos, a energia de cada oscilador será:

$$E_i = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \frac{1}{2}k(x^2 + y^2 + z^2)$$
(2.41)

como temos N osciladores, cada qual podendo se mover em 3 direções do espaço, a função de partição terá 3N termos:

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{i=1}^{3N} e^{-\frac{p_i^2 \beta}{2m}} dp_i \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{i=1}^{3N} e^{-\frac{1}{2}kx_i^2 \beta} dx_i$$
(2.42)

onde $\beta = k_B T$. O valor da integral é

$$Z = \left(\frac{4\pi^2 m}{k}\beta^2\right)^{\frac{3N}{2}} \tag{2.43}$$

neste caso a energia interna será

$$U = -\frac{\partial lnZ}{\partial \beta} = 3Nk_BT \tag{2.44}$$

e o calor específico.

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 3Nk_B \tag{2.45}$$

Este resultado é conhecido como lei de Dulong-Petit. Contudo, experimentalmente observa-se que ele só é válido à altas temperaturas com elementos com massa atômica superior a 40. À baixas Temperaturas, $c_v \rightarrow 0$, proporcionalmente a T^3 . Isso quer dizer que a abordagem clássica usada acima não é adequada para sistema a baixas temperatura. Em outras palavras, quando T estiver próximo de zero, os efeitos quânticos começam a se manifestar.



2.6.2.1 O Modelo de Einstein

Einstein foi o primeiro a notar que uma descrição correta para o problema do calor específico nos sólidos requer o uso da Mecânica Quântica. Neste caso, a energia de cada oscilador será dada por:

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) \tag{2.46}$$

onde n é um número natural [22]. Logo, a função de partição será uma soma discreta, ao invés de uma integração.

Para o conjunto de N osciladores em três dimensões que não interagem, nota-se que a função de partição pode ser dada por:

$$Z_N = Z_1^{3N}$$

onde, no nosso caso, Z_1 será dada por.

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega(n+1/2)/k_B T}$$
(2.47)

Notando que essa soma é uma progressão geométrica, obtemos:

$$Z_1 = \frac{1}{2} cossech\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)$$

a partir daí podemos obter a energia interna

$$U = \frac{3N}{2}\hbar\omega \cot gh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right) \tag{2.48}$$

e o calor específico será dado por

$$c_v = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)^2 cossech^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)$$
(2.49)

Vemos que $c_v \to 0$ para $T \to 0$, como requer a Terceira Lei da Termodinâmica. Além disso, vemos que para T grande, $c_v \to 3Nk_B$, de acordo com o resultado clássico.

Embora estes resultados claramente apontem a Mecânica Quântica como ingrediente fundamental de qualquer modelo de calor específico da matéria, eles não resolvem completamente o problema. A razão é que no modelo acima a dependência de c_v com T para T pequeno é exponencial, enquanto o que é observado experimentalmente é uma lei de potência: $c_v \propto T^3$. Uma solução mais realista para o problema foi encontrada por Debye, substituindo os osciladores individuais do cristal pelos seus modos normais de vibração.



2.6.2.2 O Modelo de Debye

Debye considerou não os osciladores individuais, mas os modos normais de oscilação do cristal. Esta abordagem é completamente diferente. Está implícito nesse formalismo que há uma interação entre os osciladores, e ω não é mais constante, mas depende de um vetor de onda **q**. Neste caso $\omega(\mathbf{q})$ não é a frequência de um oscilador, mas de um modo coletivo de vibração.

A quantização desses modos normais são chamadas de fônons, e a energia total de vibração é simplesmente igual à soma das energia dos fônons da rede:

$$E = \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega(\mathbf{q}) (n_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2})$$
(2.50)

aqui, algo surpreendente acontece: o fato de que cada modo normal se comporta como um oscilador independente significa que o conjunto de modos normais pode ser representado como um gás ideal de fônons. Trata-se aqui de um *gás de bósons*, que obedece à seguinte distribuição:

$$P(E) = \frac{1}{e^{E/k_B T} - 1} \tag{2.51}$$

logo, como a energia de cada fônon é $\hbar\omega(\mathbf{q})$, a energia interna do gás será

$$U = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\hbar\omega(\mathbf{q})}{e^{\hbar\omega(\mathbf{q})/k_B T} - 1}$$
(2.52)

para calcular esta soma, Debye fez a seguinte hipótese para a relação de dispersão:

$$\omega(\mathbf{q}) = vq \tag{2.53}$$

onde v é a velocidade da onda no sólido [23, 22]. Além disso, Debye postulou que existe uma frequência máxima de oscilação, a que chamamos de ω_D . Este postulado nos permite definir uma temperatura característica, a *temperatura de Debye*(T_D), pois:

$$E_D = \hbar\omega_D \Rightarrow T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \tag{2.54}$$

Uma soma do tipo da que ocorre na equação 2.52 pode ser convertida em uma integral, de acordo com a aproximação:

$$\sum_{\mathbf{q}} \to \frac{V}{8\pi^3} \int d^3q$$

onde V é o volume da amostra. Aplicando essa regra a 2.52 obtemos:

$$\frac{U}{V} = u = \frac{1}{8\pi^3} \int_0^{q_D} \frac{\hbar v q}{e^{\hbar v q/k_B T} - 1} d^3 q$$
(2.55)

Instituto de Física – UFG

Está implícito que a direção de vibração (x, y ou z) não depende de **q**. Isso quer dizer que temos que multiplicar a expressão acima para a anergia por um fator 3, a fim de dar conta das três possíveis direções de vibração. Fazendo a transformação de coordenadas.

$$x = \frac{\hbar v q}{k_B T} \quad \Rightarrow \quad u = \frac{3}{2\pi^2} \hbar v \left(\frac{k_B T}{\hbar v}\right)^4 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \tag{2.56}$$

O resultado da integral depende de T, mas para $T \to 0$ o limite superior tende para infinito, e a integral se torna um número puro, independente da temperatura. Vemos então que no limite de baixas temperaturas, $u \propto T^4$, e consequentemente, $c_v \propto T^3$, como é observado experimentalmente. Pode-se também demostrar que no limite de altas temperaturas c_v satisfaz o resultado clássico (lei de Dulong-Petit).

A integral na expressão 2.56, conhecida como integral de Debye, não pode ser resolvida analíticamente. Assim, para modelar os resultados obtidos experimentalmente com o modelo de Debye, deve-se resolver a equação numericamente. No caso dos compostos estudados neste trabalho, a equação foi aproximada através do método de Simpson, com n = 8 [24].

Em muitos materiais, a contribuição da rede ao calor específico é bem descrita pelo modelo de Debye, enquanto outros materiais se adéquam melhor ao modelo de Einstein. Existem ainda muitos compostos que se comportam como uma combinação dos dois modelos, pois alguns íons se comportam como modos normais de oscilação Debye e outros como osciladores quânticos Einstein [25, 26, 27, 28]. Este é o caso dos sistemas estudados aqui que, assim como muitos compostos à base de terras-raras/metais de transição, seguem a chamada equação de Debye-Einstein. Em geral, os fatores de deslocamento atômico U_{iso} (atomic displacement parameters) obtidos no refinamento da estrutura cristalina são fundamentais em determinar quais íons seguem o comportamento de Einstein e quais seguem o comportamento de Debye, pois o fato de uma determinado íon apresentar uma grande deslocamento atômico indica que ele pode ser visto como um oscilador independente (Einstein). No caso dos compostos com estrutura perovskita dupla, os íons no sítio A (Lantânio) e os íons de oxigênio apresentam maiores fatores de deslocamento atômico, indicando que tais íons devem ser tratados como osciladores de Einstein, enquanto os metais de transição apresentam menores U_{iso} , sendo portanto osciladores de Debye [25, 26, 29, 30].

Tanto o modelo de Einstein quanto o de Debye descrevem a contribuição da rede para o calor específico dos materiais, mas nenhum deles leva em consideração a contribuição eletrônica, ou seja, dos elétrons que podem transportar calor ao se moverem. De maneira geral a contribuição eletrônica para o calor específico da maioria dos sólidos apresenta uma dependência linear com a temperatura:

$$c_{eletrônico} = \gamma T \tag{2.57}$$

em que $\gamma = \frac{\pi^2 Nk}{2T_F}$ (T_F é a temperatura de Fermi). Apesar de haver uma imensa quantidade de elétrons nos sólidos em geral, a contribuição eletrônica para o calor específico é geralmente bem pequena pois o Princípio de exclusão de Pauli e a dependencia da função de Fermi-Dirac com a temperatura garantem que apenas uma pequena parcela de elétrons livres ocupando níveis de energia próximos ao nível de Fermi contribuem para $c_{eletrônico}$ [22]. Além disso, medidas preliminares de resistividade elétrica (não apresentadas aqui) indicaram que os compostos estudados aqui apresentam comportamento extremamente isolante. Assim, neste trabalho desprezaremos a contribuição eletrônica ao calor específico.

CAPÍTULO

Técnicas Experimentais

Este capítulo é dedicado a uma breve descrição das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho.

3.1 Crescimento de policristais por reação de estado sólido

Os compostos da série $La_{2-x}Ca_xCoIrO_6$ foram sinterizados pela técnica de reação de estado sólido, em que mistura-se quantidades estequiométricas e em forma de pó dos elementos que compõem o cristal a ser formado e em seguida faz-se um aquecimento do composto em um forno. Este tratamento térmico pode ser feito em diferentes tipos de atmosferas, como por exemplo argônio, oxigênio, vácuo ou até mesmo o ar ambiente. A temperatura utilizada no aquecimento deve ser alta o suficiente para garantir a formação da fase, mas também deve ser menor que a temperatura de fusão dos elementos.

Geralmente são necessários mais de um aquecimento, e a cada aquecimento o material costuma ser misturado novamente, podendo também ser pastilhado em um formato que facilite as medidas posteriores. Este método de sinterização é bastante utilizado por ser simples, rápido e barato, não exigindo equipamentos caros.

No caso específico da série $La_{2-x}Ca_xCoIrO_6$ foram utilizados os óxidos precursores Co_3O_4 , La_2O_3 , CaO e Ir metálico em forma de pó, cuja estequiometria segue a equação:

$$1Ir + xCaO + (1 - x/2)La_2O_3 + 1/3Co_3O_4 \longrightarrow La_{2-x}Ca_xCoIrO_6$$

$$(3.1)$$

Os precursores de cada composto foram misturados em um almofariz até atingirem uma coloração homogênea, e em seguida o pó resultante foi colocado em um cadinho e submetido ao primeiro tratamento térmico que consistia em uma rampa de 150 ${}^{0}C/h$ até atingir 650 ${}^{0}C$, ficando nesta temperatura por 24 horas, em atmosfera ambiente, seguindo de um resfriamento à 150 ${}^{0}C/h$ até a temperatura ambiente. Após o primeiro tratamento, o material foi novamente misturado e, após a mistura, o material foi aquecido novamente por 24 horas, desta vez à temperatura de 850 ${}^{0}C$. Depois do segundo tratamento o material foi novamente, misturado e então prensado em forma de pastilha para viabilizar medidas posteriores (figura 3.1). Por fim, o material foi levado ao forno novamente, desta vez foi aquecido por duas semanas à 975 ${}^{0}C$, como esquematizado na figura 3.2. Após esses processos, são obtidas as fases das amostras policristalinas da série $La_{2-x}Ca_{x}CoIrO_{6}$. Nos primeiros meses deste trabalho, vários tempos e temperaturas de síntese foram testados até que o tratamento descrito foi estabelecido.



Figura 3.1: Processo de mistura do material (esquerda), exemplos de cadinhos utilizados para o aquecimento da amostra (centro) e ilustração de uma amostra pastilhada (direita)



Figura 3.2: Processo de síntese e pastilhamento da amostra $La_{2-x}Ca_xCoIrO_6$.

Devemos comentar que tentativas de síntese da concentração x = 1, 5 resultaram na formação majoritária da fase policristalina desejada, porém detectou-se em torno de 5% de fases espúrias (~ 4% de Ca_3CoIrO_7 e ~ 1% de La_2O_3), enquanto tentativas de sinterizar o composto Ca_2CoIrO_6 não resultaram na formação do cristal desejado. Assim, tais concentrações foram descartadas para análises posteriores.

3.2 Difração de raios X de pó

As medidas de difração de raio X das amostras descritas neste trabalho foram feitas no Laboratório de Cristalografia e Difração de Raio X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). O aparato instrumental utilizado consiste em um difratômetro X' Pert PRO (Philips, Panalytical). Os dados foram coletados à temperatura ambiente, e um tubo cobre foi utilizado para gerar a radiação.



A partir dos difratogramas obtidos podemos obter informações da estrutura cristalina para cada amostra. Para uma determinação detalhada das propriedades estruturais utilizamos o método de Refinamento Rietveld.

3.2.1 Método de Rietveld

O método de Rietveld [31] é usado para refinar estruturas cristalinas utilizando dados de difração. O processo de refinamento consiste em fazer com que o padrão de difração calculado com base na estrutura cristalina se aproxime do padrão de difração observado.

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

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

dada pela diferença ponderada entre o padrão de difração observado na i-ésima iteração $Y_{i(obs)}$ e calculado na i-ésima iteração $Y_{i(calc)}$ e com o peso de cada interação $w_i = 1/Y_{i(obs)}$, é minimizada pelo método dos mínimos quadrados, e o padrão de difração calculado é obtido a partir de:

$$Y_{i(calc)} = I_0 \left[\sum_k k_h F_h^2 m_h L_h P(\Delta_h) + I_b \right]$$
(3.2)

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

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

$$G(x) = \frac{2}{\Gamma} \sqrt{\frac{ln2}{\pi}} exp\left[-\frac{4ln2}{\Gamma^2}x^2\right]$$
$$L(x) = \frac{2}{\pi\Gamma} \frac{1}{1 + (4/\Gamma^2)x}$$
$$P(\Delta_h) = \eta L + (1 - \eta)G$$

onde a contribuição da parte Lorentziana e Gaussiana é dada por η . Γ é a largura a meia altura do pico.



Devido à divergência do feixe em baixos ângulos, um fator adicional deve ser colocado na função de forma do pico para que a assimetria dos picos situados a baixo ângulo seja corrigida (a espessura da amostra também pode influenciar essa assimetria). A correção da largura à meia altura Γ em função de 2θ deve ser feita separadamente para a contribuição Lorentziana e Gaussiana:

$$\Gamma_G^2 = Utan^2\theta + Vtan\theta + W$$
$$\Gamma_L = Xtan\theta + Y/cos\theta$$

Assim, os parâmetros U, V, W, X e Y são refináveis. A qualidade do ajuste pode ser determinada através de três parâmetros:

• Média ponderada da função de perfil

$$R_{wp} = \frac{\sum_{i} w_{i} (Y_{i(obs)} - Y_{i(calc)})^{2}}{\sum_{i} w_{i} (Y_{i(obs)})^{2}}$$

• Qualidade do ajuste

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

• Intensidade de Bragg

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

sendo, $I_{hkl} = m \cdot F_{hkl}$ onde m é a multiplicidade do pico e F é dado pela equação 2.39.

A qualidade do refinamento pode ser estimada verificando o quanto R_{wp} se aproxima de R_{exp} . O erro esperado R_{exp} é obtido do erro estatístico associado às intensidades medidas (reflete a qualidade da medida). Então, em um bom ajuste χ^2 deve se aproximar de 1. O valor de R_{Bragg} está diretamente relacionado a uma melhora no modelo estrutural durante o ajuste.

Neste trabalho os dados de difração foram analisados através do software GSAS utilizando a plataforma EXPGUI. Para iniciar o processo de refinamento, deve-se fornecer ao programa o grupo espacial, valores iniciais dos parâmetros de rede e das posições atômicas. Com esses dados o padrão de difração teórico é calculado e, a partir da escolha do *background* e da função de perfil os parâmetros podem ser refinados. Os dados de entrada para o refinamento estrutural das amostras sintetizadas nesse trabalho foram retirados da serie Ca_2FeIrO_6 da referência [14].



3.3 Medidas de Magnetização

A magnetometria de amostra vibrante Vibrating Sample Magnetometry-VSM é uma das técnicas mais utilizadas para medir propriedades magnéticas de amostras de um modo geral. O princípio por trás do método de VSM está na lei de indução magnética de Faraday, ou seja, se um magneto (neste caso a amostra magnética) é movido através de uma bobina, a variação de fluxo magnético através da bobina induz uma força eletromotriz (voltagem) na mesma (figura 3.3).



Figura 3.3: Diagrama esquematico de amostras vibrantes

Na técnica de VSM, a amostra vibra em uma frequência fixa próxima do conjunto de bobinas coletoras, induzindo um sinal de voltagem AC que é medido por um amplificador *lock- in* (eletrônica capaz de captar e amplificar o sinal induzido nas bobinas coletoras). Para converter a voltagem medida em momento magnético, uma amostra padrão é medida em seu estado saturado. O fator de calibração é então aplicado para a amostra de interesse. Utilizamos neste trabalho o VSM do PPMS (*Physical Property Measurement System*) da Quantum Design instalado no laboratório de magnetismo do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). O PPMS tem uma bobina que propicia campos magnéticos máximos de até 7 T para medidas magnéticas e de transporte. Ele pode operar, no caso de medidas de VSM, num intervalo de temperatura de 1,8K até 400K. Neste trabalho dois tipos de medidas foram realizadas: a curva de magnetização em função da temperatura M(T) e a curva de magnetização em função do campo magnético



Zero Field Cooled (ZFC) e Field Cooled (FC) e as medias de magnetização em função do campo magnético foram realizadas em diferentes temperaturas.

3.4 Medidas de Calor Específico

As medidas de calor específico à pressão constante foram feitas usando o método de relaxação, onde um pulso de potência elétrica, constante é aplicado durante um intervalo de tempo a uma resistência aquecedora que está em contato com a amostra, elevando sua temperatura um certo valor acima da temperatura de equilíbrio T. Logo após o pulso a amostra vai relaxar em um intervalo de tempo igual até voltar à temperatura de equilíbrio.

O equipamento PPMS é um sistema que permite realizar diferentes tipos de medidas. Para as medidas de calor específico o PPMS conta com uma opção desenhada especialmente para esse fim. O sistema de medidas é composto pelo isolamento térmico, o controle de temperatura no intervalo de 1.8K a 400K e um sistema de alto vácuo. No fundo da câmara de vácuo esta acoplado um porta-amostra, chamado de *puck*, (figura 3.4). O



Figura 3.4: Diagrama da opção para medida de calor específico. O sistema de criogenia utiliza He líquido para esfriar até temperaturas de 1.8K.

porta-amostras inclui uma plataforma onde estão incorporados um sensor de temperatura e uma resistência aquecedora. A plataforma está acoplada elétrica e termicamente ao resto do porta-amostras através de um conjunto de quatro pares de fios, (figura 3.5). Esses fios permitem alimentar a resistência aquecedora, medir a temperatura e por outro lado servem como condutores para a relaxação térmica do conjunto. Para evitar a relaxação térmica da amostra através do gás de troca (He) a um sistema de alto vácuo operando conjuntamente com a opção de calor específico do PPMS, a amostra é acoplada termicamente à plataforma utilizando graxa de vácuo.





Figura 3.5: Esquema da plataforma do porta-amostra para a medida de calor específico

Dado que o conjunto da plataforma, aquecedor, sensor de temperatura e graxa contribuem ao calor específico total, uma medida prévia é realizada com o porta-amostra apenas com a graxa, que posteriormente é subtraída da medida com a amostra para se obter o calor específico do material.

Lembrando que na seção 2.6 nós discutimos calor específico a volume constante (C_v) e nesta presente seção fizemos medidas de calor específico a pressão constate (C_p) . Nos sólidos a diferença entre $C_v \in C_p$ é pequena, podendo chegar da ordem de 5% à temperatura ambiente, sendo ainda menor em baixas temperaturas, portanto, neste trabalho iremos desprezar a diferença entre $C_v \in C_p$.



CAPÍTULO

Resultados e Discussões

4.1 Síntese e caracterização estrutural

Os compostos da série $La_{2-x}Ca_xCoIrO_6$ foram sinterizados nas concentrações x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0 e 1.2 através de Reação do Estado Sólido convencional discutida na seção 3.1. Para a caracterização desta série, os policristais de todos os compostos foram triturados e moídos para estudos de difração de raios X. Inicialmente, buscou-se a identificação da fase através da comparação dos difratogramas (figura 4.1) obtidos com os da base de dados para compostos $A_2B'B''O_6$. Encontrou-se uma clara indexação do picos experimentais com uma estrutura PDO monoclínica, com grupo espacial $P2_1/n$. Para uma identificação mais refinada das fases formadas, seguido de estudo mais detalhado da evolução dos parâmetros estruturais com a dopagem, realizou-se o refinamento Rietveld em todos os compostos, utilizando o programa GSAS e sua plataforma EXPGUI [20, 21].

Para todas as concentrações a qualidade do refinamento foi satisfatória, com parâmetros de qualidade (χ^2, R_p, R_{wp}) comparáveis aos reportados na literatura para compostos similares [14, 13, 16]. Os principais parâmetros obtidos a partir do refinamento estão na tabela 4.1.

Para facilitar a visualização da evolução das propriedades estruturais da série, temos o gráfico da figura 4.2 em que estão plotados os parâmetros de rede dos compostos em função da concentração de Ca (x).

Observa-se na figura 4.2 uma suave diminuição dos parâmetros de rede $a, b \in c$ à medida que a concentração de dopante aumenta e, consequentemente, o volume da célula unitária também diminui em função da concentração de Ca, (figura 4.3). Tais resultados estão de acordo com o fato de o raio iônico do Ca^{2+} (1.34Å) ser menor que o do La^{3+} (1.36Å) na coordenação XII.

A figura 4.4 apresenta o ângulo β para todas as concentrações, e observa-se que, apesar de tal ângulo se manter próximo de 90⁰ ao longo de toda a série, a simetria do



Figura 4.1: Difratogramas de raios X com ajuste de curva obtido a partir do refinamento Rietveld na série $La_{2-x}Ca_xCoIrO_6$, nas concentrações x = 0(a), x = 0.2(b), x = 0.5(c), x = 0.8(d), x = 1.0(e) e x = 1.2(f). Para todas as figuras tem-se a curva experimental (preto), a curva calculada (vermelho) e a diferença (azul).

sistema se mantém sempre monoclínica. Do refinamento obteve-se também a desordem catiônica nos sítios do Cobalto e do Irídio para cada composto estudado. Este parâmetro mede o grau de permutação entre estes dois íons, resultando em íons localizados em antisítios.

Na figura 4.5 vemos o gráfico da desordem catiônica em função da concentração x. O composto La_2CoIrO_6 apresenta uma desordem de aproximadamente 4%, e a dopagem leva a um rápido crescimento da desordem, que salta para aproximadamente 10% na



$La_{2-x}Ca_xCoIrO_6$	x = 0.0	x = 0.2	x = 0.5	x = 0.8	x = 1.0	x = 1.2
a(A)	5.5813(1)	5.5794(3)	5.5488(4)	5.5371(2)	5.5280(3)	5.5128(3)
b(A)	5.6780(1)	5.6671(3)	5.6109(4)	5.6196(2)	5.6063(3)	5.5899(3)
c(A)	7.9144(2)	7.9104(4)	7.8668(6)	7.8525(2)	7.8394(5)	7.8191(4)
$V(A^3)$	250.808(11)	250.122(25)	244.924(25)	244.342(13)	242.958(24)	240.956(24)
$\beta(^0)$	89.884(10)	90.028(14)	89.870(8)	89.998(13)	90.064(7)	89.893(14)
Ocupação sitio Co/Ir	0.958(3)	0.898(3)	0.899(3)	0.940(2)	0.911(3)	0.875(3)
Coordenadas La/Ca						
x	0.5125(5)	0.5114(9)	0.5050(14)	0.5065(12)	0.5000(23)	0.4897(15)
y y	0.5493(2)	0.5484(3)	0.5414(4)	0.5427(2)	0.5406(3)	0.5400(4)
<i>z</i>	0.2503(2)	0.2486(4)	0.2523(8)	0.2503(4)	0.2517(5)	0.2512(2)
Coordenadas O_1						
x	0.2221(22)	0.1699(40)	0.1732(50)	0.1987(27)	0.1943(37)	0.1871(35)
y	0.2190(22)	0.1898(38)	0.1935(44)	0.2065(27)	0.1966(34)	0.1853(34)
<i>z</i>	0.9652(28)	0.9912(43)	0.9453(43)	0.9577(37)	0.9622(73)	0.9570(43)
Coordenadas O_2						
x	0.2808(22)	0.3061(40)	0.2708(46)	0.2946(26)	0.2973(33)	0.2993(31)
y	0.7274(21)	0.6994(40)	0.7281(46)	0.7228(27)	0.7111(35)	0.7230(32)
<i>z</i>	0.9363(23)	0.9503(44)	0.9699(51)	0.9622(39)	0.9683(74)	0.9765(57)
Coordenadas O_3						
x	0.3873(24)	0.4133(52)	0.3965(56)	0.3766(31)	0.3824(38)	0.3610(33)
y	0.9845(16)	0.9988(24)	0.9879(27)	0.9695(24)	0.9706(26)	0.9704(30)
z	0.2517(17)	0.2406(30)	0.2391(32)	0.2559(22)	0.2476(38)	0.2645(28)
Comprimentos de ligações						
$Co - O_1(A)$	2.039(13)	1.999(21)	2.018(25)	2.017(15)	2.034(21)	2.066(20)
$Co - O_2(A)$	2.093(12)	2.085(22)	1.992(24)	2.080(15)	2.041(21)	2.076(17)
$Co - O_3(A)$	2.064(13)	2.108(25)	2.134(26)	2.046(17)	2.088(28)	2.002(21)
$Ir - O_1(A)$	2.007(13)	2.134(21)	2.158(26)	2.056(15)	2.039(25)	2.040(21)
$Ir - O_2(A)$	2.036(12)	2.056(22)	2.000(24)	1.949(15)	1.985(20)	1.912(17)
$Ir - O_3(A)$	2.092(13)	1.964(24)	1.967(26)	2.125(17)	2.055(29)	2.211(23)
Angulos de ligações						
$Co - O_1 - Ir(^0)$	159.4(10)	148.4(13)	141.9(15)	151.2(12)	150.3(22)	145.8(13)
$Co - O_2 - Ir(^0)$	149.3(9)	147.6(15)	163.3(19)	156.6(13)	155.9(21)	159.7(15)
$Co - O_3 - Ir(^0)$	144.4(7)	152.5(16)	147.2(17)	140.6(9)	142.2(11)	136.2(9)
La/Ca U_{iso}	0.0128(3)	0.0146(1)	0.0117(5)	0.0120(4)	0.0153(5)	0.0121(1)
$Co U_{iso}$	0.0087(3)	0.0206(3)	0.0315(22)	0.0142(12)	0.0209(15)	0.0222(19)
Ir U _{iso}	0.0087(3)	0.0143(1)	0.0129(5)	0.0139(3)	0.0129(4)	0.0070(4)
O U _{iso}	0.0138(22)	0.0185(5)	0.0171(38)	0.0235(30)	0.0337(10)	0.0181(1)
χ^2	2.6	3.1	2.5	1.8	2.4	2.4
$R_{wp}(\%)$	7.8	10.7	11.7	9.8	9.0	9.2
$R_p(\%)$	6.2	7.3	9.3	7.4	6.2	6.5

Tabela 4.1: Principais resultados obtidos a partir do refinamento Rietveld. Onde o numero entre parênteses é o erro referente ao valor calculado.

concentração x = 0.2. Tal aumento está provavelmente associado à mudança da valência do Co como consequência da dopagem com Ca^{2+} no sítio do La^{3+} . Como será discutido posteriormente, a dopagem inicialmente altera a valência do Co de +2 para +3, e uma vez que o Co^{3+} se torna quimicamente mais próximo do o Ir^{4+} , a possibilidade de permutação entre esses dois íons aumenta. Observa-se a diminuição da desordem catiônica para a concentração x = 0.8. A princípio, tal resultado não seria esperado pois, como será visto a seguir, o elevado valor do momento efetivo obtido para este composto abre a possibilidade de haver a presença de íons Co_{HS}^{4+} (HS-High Spin). Esta diminuição da desordem catiônica paração com o Ir.



Figura 4.2: Gráfico dos parâmetros de rede a, b e c em função da concentração de Ca



Figura 4.3: Volume da célula unitária em função da concentração de Ca



Figura 4.4: Valor do ângulo β em função da concentração de Ca

Instituto de Física – UFG



Figura 4.5: Desordem catiônica nos sítios do Co e Ir em função da concentração de Ca

4.2 Magnetometria

4.2.1 Susceptibilidade magnética

Após a caracterização estrutural da série, partimos para o estudo das propriedades magnéticas do sistema. Para isto foram efetuadas medidas de susceptibilidade magnética Zero Field Cooling – Field Cooling (ZFC-FC), que consistiu em resfriar a amostra até 3K, aplicar um campo magnético de 1000 Oe, e em seguida medir a susceptibilidade até a temperatura de 400K. Em seguida, o material é novamente resfriado até 3K enquanto se mede a susceptibilidade magnética, desta vez com o campo magnético aplicado desde 400K. Assim, nesta segunda etapa da medida (FC), ocorre o favorecimento da fase magnética em comparação com a primeira etapa (ZFC), uma vez que o acoplamento magnético está sendo favorecido desde altas temperaturas. A seguir temos os gráficos das curvas FC (figura 4.6) para os todos os compostos da série.

Como se observa no gráfico 4.6, o composto La_2CoIrO_6 apresenta claramente um ordenamento magnético ($T_C \approx 100K$), com uma magnetização de aproximadamente $0.5\mu B$ e uma curva tipicamente ferrimagnética, em que teríamos um acoplamento antiferromagnético entre as sub-redes do Co e do Ir, como será discutido a seguir. Para os demais compostos, nota-se uma gradual supressão da magnetização com a dopagem, que vai se deslocando para temperaturas mais baixas.

Observa-se na figura 4.7 que as curvas ZFC são bastante diferentes das curvas FC para todos os compostos, como esperado em sistemas ferrimagnéticos. A curva do composto x = 0.2 apresenta, além do pico principal, uma anomalia, que indica o surgimento de uma segunda interação magnética. Isto se torna mais evidente na curva ZFC do composto x = 0.5 (no *inset* da figura 4.7), em que se observa claramente dois



Figura 4.6: Susceptibilidade magnética, medida no modo Field Cooling, em função da temperatura

picos referentes a duas interações distintas. Esta concentração está em uma situação intermediária entre as extremidades x = 0 e x = 1, tal que temos possivelmente valência mista dos íons de Co (Co^{3+} e Co^{2+}), de modo que ocorrem aqui as interações $Co^{3+} - O - Ir^{4+}$ e também $Co^{2+} - O - Ir^{4+}$. Tais resultados serão discutidos detalhadamente a seguir.

A partir das curvas de susceptibilidade ajustou-se, à altas temperaturas (acima de 200K), as curvas da inversa da susceptibilidade com a lei de Curie-Weiss (figura 4.8), e da extrapolação das retas obteve-se os momentos magnéticos efetivos (μ_{eff}) e as temperaturas de Curie-Weiss (θ_{CW}) para cada composto. Tais resultados estão listados na Tabela 4.2, juntamente com os cálculos dos comprimentos das ligações Co - O e Ir - O e dos ângulos das ligações Co - O - Ir obtidos a partir do refinamento Rietveld.

Para a maioria dos compostos observa-se valores negativos de θ_{CW} , condizentes com interações antiferromagnéticas entre os íons de Co e Ir. A exceção é o composto $LaCaCoIrO_6$, que apresenta θ_{CW} positivo, embora o valor próximo de zero também seja comumente reportado em literatura para óxidos ferrimagnéticos. Os valores de μ_{eff} indicam variações nas valências dos íons Co e Ir, como será discutido em detalhe na seção 4.4.

Tabela 4.2: Resultados obtidos a partir das medidas de magnetização.

$La_{2-x}Ca_xCoIrO_6$	x = 0.0	x = 0.2	x = 0.5	x = 0.8	x = 1.0	x = 1.2
θ_{CW}	-34	-74	-179	-528	25	-97
$\mu_{eff}(\mu_B/F.U.)$	5.0	5.1	6.2	7.6	3.7	5.2





Figura 4.7: Susceptibilidade magnética medida no modo Zero Field Cooling, em função da temperatura



Figura 4.8: Inversa da susceptibilidade magnética em função da temperatura para os compostos x = 0 0.5 e 0.8

4.2.2 Magnetização em função do campo magnético

Na figura 4.9 são mostradas as curvas de histerese do composto ferrimagnético La_2CoIrO_6 realizadas nas temperaturas 2K, 100K e 150K. Na medida à 2K observa-se uma larga histerese, que diminui, embora ainda exista, na medida à 100K (próxima da T_C) e, já a 150K observa-se uma curva tipicamente paramagnética.

Para os compostos dopados as curvas das medidas realizadas à 2.5K estão apresentadas na figura 4.10. Como pode ser visto no gráfico, o composto x = 0.5 apresenta





Figura 4.9: Magnetização em função do campo magnético para o composto La₂CoIrO₆.

maior magnetização que o x = 0.2, indicando um aumento na concentração de Co^{3+} induzido pela substituição de Ca^{2+} no sitio do La^{3+} . Observa-se também que nenhuma curva apresenta saturação, indicando um forte acoplamento antiferromagnético entre os íons magnéticos. Estes resultados também podem estar relacionados com a desordem catiônica nos sítios do $Co \in Ir$, que podem levar a frustração magnética e competição de fases devido às interações $Co - Co \in Ir - Ir$.



Figura 4.10: Magnetização em função do campo magnético à 2.5K para as concentrações x = 0.2; 0.5; 0.8; 1.0 e 1.2. No *inset* as medidas realizadas à 300K.

Na figura 4.11 estão as medidas realizadas à 300 k, em que todos os compostos apresentam comportamento tipicamente paramagnético, como esperado.





Figura 4.11: Magnetização em função do campo magnético à 300k para as concentrações $x = 0.2 \ 0.5 \ 0.8 \ 1.0 \ e \ 1.2$.

4.3 Transporte Térmico

Afim de investigar as propriedades de transporte térmico do sistema, e também verificar em detalhe as propriedades magnéticas associadas às possíveis transições magnéticas, realizamos medidas de calor específico em função da temperatura nos compostos La_2CoIrO_6 e $La_{1.2}Ca_{0.8}CoIrO_6$.

Para estimar a contribuição magnética nas curvas de calor específico, a contribuição da rede deve ser removida. Em geral, isto é feito a partir de algum outro composto isomorfo não-magnético. Como no caso dos compostos estudados aqui não há nenhum composto análogo não-magnético facilmente sintetizável, a contribuição da rede para o calor específico de cada composto foi modelada com o modelo de Debye-Einstein na região paramagnética, e as curvas foram extrapoladas até baixas temperaturas. Como foi discutido na seção 2.6, usualmente em compostos PD alguns íons comportam-se como osciladores Debye enquanto outros comportam-se como osciladores Einstein. A partir dos refinamentos da estrutura cristalina (tabela 4.1) observa-se que em geral os íons no sitio A (*La*) e os íons de Oxigênio apresentam maiores valores de deslocamento atômico (U_{iso})) que os íons de metal de transição. Assim, para nosso sistema $La_{2-x}Ca_xCoIrO_6$ a curva teórica foi calculada com dois termos de Einstein (iguais) representando os dois íons do sítio A (*La*, *Ca*) de cada fórmula unitária, outros seis termos de Einstein (iguais) representando os íons O, e mais dois termos Debye, um para cada íon de metal de transição (*Co* e *Ir*)

A figura 4.12 mostra a curva de calor específico (C_p) em função da temperatura para o composto x = 0, e também a curva calculada para a contribuição fonônica.



Figura 4.12: Calor específico em função da temperatura do composto x=0 (preto) e a curva calculada da contribuição fonônica (vermelho) a partir do modelo de Debye-Einstein

Observa-se no gráfico o aparecimento de uma saliência entre 20 k e 120 k, quando as curvas experimental e teórica começam a se diferenciar. Tal saliência estaria associada à contribuição magnética para o calor específico, devido ao ordenamento magnético deste composto [22].

Na figura 4.13 temos a curva de C_p para o composto x = 0.8 e a curva calculada da contribuição da rede. Observa-se que a diferença entre as curvas é maior em baixas temperaturas, consistente com as medidas de magnetização deste sistema (figuras 4.6 e 4.7), em que a dopagem leva a transições magnéticas à temperaturas mais baixas. É importante notar que na curva experimental não se observa claramente nenhuma saliência associada às possíveis transições magnéticas deste composto. Tal resultado é relativamente comum em perovskitas duplas desordenadas, em que a frustração magnética e a competição de fases podem levar a um alargamento das transições em um amplo intervalo de temperatura, de modo que nas curvas de C_p as possíveis saliências associadas aos ordenamentos magnéticos ficam mascaradas pela contribuição fonônica [14].

Na figura 4.14 temos os gráficos de C_p/T em função de T. Comparando as duas medidas experimentais, observa-se que as curvas se cruzam em torno de 32 K e o C_p do composto x=0.8 é maior em baixas temperaturas. Novamente, este resultado é consistente com as medidas de magnetização, em que a dopagem leva a uma diminuição da temperatura de ordenamento magnético.

A partir deste gráfico, ao subtrair a contribuição fonônica de C_p/T e integrar a curva resultante, a contribuição magnética para a entropia (S_{mag}) de cada composto pode ser estimada:

$$S_{mag} = \int \frac{C_p}{T} dT \tag{4.1}$$

🖛 Instituto de Física – UFG



Figura 4.13: Calor específico em função da temperatura do composto x=0.8 (verde) e a curva calculada da contribuição fonônica (azul) a partir do modelo de Debye-Einstein



Figura 4.14: C_p/T em função de T para os compostos x = 0 (preto) e x = 0.8 (verde)

A figura 4.15 apresenta as curvas das entropias magnéticas dos dois compostos:

A entropia, de acordo com Boltzmann, está relacionada com o número de estados acessíveis ao sistema. Sabemos que uma partícula com spin $s\hbar$ tem 2s + 1 possíveis orientações com a mesma energia, ou seja, há 2s + 1 estados degenerados do sistema. A entropia por partícula em concordância com essas afirmações será.

$$S = Rln(2s+1) \tag{4.2}$$

Para o composto La_2CoIrO_6 , o valor obtido experimentalmente da entropia é





Figura 4.15: Variação da entropia associada à magnetização dos compostos x=0 e x=0.8

 $S_{mag} \approx 13.2J/molK$, que aproxima-se bem do valor esperado $S = Rln(2s + 1) \approx 13.4J/molK$ (considerando o spin total s=2 devido as contribuições $s_{Co^{2+}} = 3/2$ e $s_{Ir^{4+}} = 1/2$). Para o composto $La_{1.2}Ca_{0.8}CoIrO_6$, o valor obtido $S_{mag} = 14.2J/molK$ ficou ligeiramente abaixo do calculado $S = Rln(2s + 1) \approx 14.6J/molK$ [considerando o spin total s=2.4 devido às contribuições de $(0.8 * s_{Co^{3+}} = 0.8 * 4/2) + (0, 2 * s_{Co^{2+}} = 0.2 * 3/2) + (s_{Ir^{4+}} = 1/2)$ ver seção 4.2.1 e 4.4]. Possivelmente esta diferença está associada à frustração magnética devido à desordem catiônica nos sítios do Co e do Ir, além de uma pequena contribuição eletrônica, desprezada devido ao caráter altamente isolante do material.

Na Tabela 4.3 são apresentados os valores obtidos de S_{mag} das curvas medidas e as temperaturas de Debye (θ_D) e de Einstein (θ_E) extraídas das curvas teóricas, onde θ_{D1} e θ_{D2} referem-se ao termos da função de C_p que descrevem os metais de transição, enquanto que θ_{E1} descreve os íons de La e Ca, e por fim, θ_{E2} descreve os íons de oxigênio.

Tabela 4.3: Entropia magnética e temperaturas de Debye e Einstein extraídas dos resultados medidos e calculados de C_p .

$La_{2-x}Ca_xCoIrO_6$	$S_{mag}(J/molK)$	$\theta_{D1}(K)$	$\theta_{D2}(K)$	$\theta_{E1}(K)$	$\theta_{E2}(K)$
x = 0	13.2	239	241	202	553
x = 0.8	14.2	266	267	213	546

4.4 Correlação entre as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas

Como visto na seção 4.2, na série $La_{2-x}Ca_xCoIrO_6$, à medida que a dopagem de Ca^{2+} no sitio do La^{3+} aumenta, a magnetização vai diminuindo e vai tendendo à mais baixas temperaturas, induzida por mudanças nas valências do Co e do Ir. Os cálculos de θ_{CW} são negativos, indicando acoplamento AFM entre as sub-redes, ou seja, tem-se ferrimagnetismo ou antiferromagnetismo nos compostos da serie (a exceção é a concentração x = 1, mas o valor próximo de zero também é consistente com ferrimagnetismo). Como foi comentado na seção introdutória, os íons Co e Ir são metais de transição peculiares, pois a competição entre o efeito do campo cristalino e o adequamento às regras de Hund pode levar a diferentes estados de valência e spin. Assim, neste sistema as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas estão fortemente conectadas, e através destas correlações podemos entender em caráter mais geral a evolução das propriedades físicas desta série. A figura 4.16 apresenta alguns resultados que serão importantes para o entendimento da evolução das propriedades físicas do sistema.

A figura 4.16(a) mostra que inicialmente a dopagem com Ca^{2+} no sitio do La^{3+} leva a um aumento do momento magnético efetivo do sistema, indicando que para $0 \le x \le 0.8$ a substituição está induzindo variações de valência do $Co (Co_{HS}^{2+} \rightarrow Co_{HS}^{3+})$ onde o sub-índice HS significa configuração *High Spin*), uma vez que o Ir^{5+} apresenta momento efetivo nulo. Assim, podemos assumir que a configuração do Co para esse sistema será (para $0 \le x \le 0.8$):

$$La_{2-x}Ca_x(Co_{1-x}^{2+}Co_x^{3+})Ir^{4+}O_6 (4.3)$$

A partir desta relação geral podemos comparar os valores de momento efetivo (μ_{eff}) obtidos experimentalmente com os valores previstos teoricamente, calculados a partir da equação usual para sistemas com dois ou mais íons magnéticos por fórmula unitária [32, 33, 34]

$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2 + \dots}$$
(4.4)

Para os cálculos dos momentos individuais de cada íon, chama-se a atenção para trabalhos anteriores que reportam para o Co_{HS}^{2+} um considerável desvio da aproximação *Spin-Only* devido à contribuição do momento magnético orbital [35, 36, 37]. Desta forma, o momento angular orbital também deve ser considerado, levando à aproximação conhecida como L+S:

$$\mu_{L+S} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \tag{4.5}$$

e assim obtem-se $\mu_{Co^{2+}} = 5.2\mu_B$. Para o Co_{HS}^{3+} , diversos estudos apontam que em muitos sistemas há um forte acoplamento spin-orbita (*spin-orbit coupling-SOC*) destes íons [36, 37], e da mesma forma, resultados recentes apontam SOC para o Ir^{4+} [38, 35, 39].





Figura 4.16: Momento magnético efetivo (a), comprimentos de ligações Co - O e Ir - O (b) em função da concentração de Ca.

Desta forma, para estes íons deve-se utilizar a equação

$$\mu_J = g(JLS)\sqrt{J(J+1)} \tag{4.6}$$

onde g(JLS) é o fator de Landé [23], equação 2.7. Desta forma, obtem-se $\mu_{Co^{3+}} = 6.7\mu_B$ e $\mu_{Ir^{4+}} = 1.5\mu_B$.

A partir destes resultados, podemos entender o comportamento magnético de cada composto da série:

 $\mathbf{x} = \mathbf{0}(\mathbf{La_2CoIrO_6})$: para este composto, a relação 4.3 indica a configuração Co_{HS}^{2+} e Ir^{4+} . Aplicando a relação 4.3 obtemos $\mu = 5.4\mu_B/f.u.$, resultado razoavelmente próximo ao valor obtido experimentalmente através da medida de susceptibilidade magnética, $\mu_{eff} = 5.0\mu_B/f.u.$ A diferença entre os valores teórico e experimental está provavelmente associada a uma parcial extinção do momento orbital angular (Apêndice B)



(*orbital quenching*) devido ao efeito do campo cristalino [40] e a uma pequena frustração magnética devida à desordem. Tais resultados também vão de acordo com a contribuição magnética para a entropia neste material, discutida na seção 4.3.

 $\mathbf{x} = \mathbf{0.2}(\mathbf{La}_{1.8}\mathbf{Ca}_{\mathbf{0.2}}\mathbf{CoIrO}_{\mathbf{6}})$: para este composto temos a configuração $La_{1.8}Ca_{0.2}(Co_{0.8}^{2+}Co_{0.2}^{3+})Ir^{4+}O_6$, e a partir das equações acima obtemos $\mu = 5.7\mu_B/f.u.$. A diferença para o resultado experimental, $\mu_{eff} = 5.2\mu_B/f.u.$, novamente estaria associada ao quenching orbital devido ao campo cristalino e à desordem catiônica. O aparecimento de uma anomalia na curva ZFC deste composto (figura 4.7) também pode ser explicada pela presença de Co^{3+} , que levaria ao surgimento de uma nova interação magnética. A variação nos comprimentos de ligação (bond lenghts) Co - O e Ir - O vista na figura 4.16(b) estaria aqui associada ao aumento da desordem catiônica (figura 4.5), de modo que a permutação dos íons de Co e Ir resultaria em uma diminuição da distancia média Co - O e a um aumento da Ir - O.

 $\mathbf{x} = \mathbf{0.5}(\mathbf{La_{1.5}Ca_{0.5}CoIrO_6})$: ao substituir 25% dos íons La^{3+} por Ca^{2+} temos a configuração $La_{1.5}Ca_{0.5}(Co_{0.5}^{2+}Co_{0.5}^{3+})Ir^{4+}O_6$. O cálculo do momento efetivo teórico prediz $\mu = 6.2\mu_B/f.u.$, em perfeito acordo com o resultado obtido experimentalmente, $\mu_{eff} = 6.2\mu_B/f.u.$. O aumento na porcentagem de Co^{3+} em comparação com o composto anterior é indicado pela diminuição do comprimento médio de ligação figura [4.16(b)], e a presença de duas valências Co^{2+} e Co3+ fica clara nos dois picos observadas na curva ZFC deste composto (*inset* na figura 4.7).

 $\mathbf{x} = \mathbf{0.8}(\mathbf{La_{1.2}Ca_{0.8}CoIrO_6})$: surpreendentemente, para este composto o valor do momento efetivo obtido experimentalmente, $\mu_{eff} = 7.6\mu_B/f.u.$, é bem maior que o valor previsto, $\mu = 6.6\mu_B/f.u.$. Aqui podemos especular acerca de uma forte contribuição orbital e/ou da possível presença de íons Co_{HS}^{4+} na configuração *High Spin*, (S=5/2). Uma outra possibilidade seria a presença de íons de Ir^{4+} na configuração *High Spin*, mas isto seria extremamente improvável devido ao forte desdobramento de campo cristalino (crystal field splitting) (Apêndice B) experimentado por este íon. A entropia magnética obtida a partir da curva de calor específico deste composto está de acordo com a relação $La_{1.2}Ca_{0.8}(Co_{0.2}^{2+}Co_{0.8}^{3+})Ir^{4+}O_6.$

 $\mathbf{x} = \mathbf{1.0}(\mathbf{LaCaCoIrO_6})$: para este composto, nossas análises levam a duas possibilidades. Por um lado, a abrupta redução do momento efetivo observada na figura 4.16(a) pode indicar que este material se forma com os íons de metal de transição nas configurações $Co_{HS}^{2+} \in Ir^{5+} \ (\mu_{Ir^{5+}} = 0)$. Tal resultado está de acordo com o aumento do comprimento médio de ligação Co-O e a diminuição do comprimento médio Ir-O observado na figura 4.16(b). No entanto, o momento efetivo medido, $\mu_{eff} = 3.7\mu_B/f.u.$, é significativamente menor do que o valor previsto, $\mu = 5.2\mu_B/f.u.$. Se considerarmos apenas a configuração do spin (*spin-only aproximation*-SO) para a momento do Co^{2+} , teremos um valor teórico muito próximo do valor medido, $\mu_{Co^{2+}SO} = 3.9\mu_B$. Então de fato podemos ter a configuração $Co_{HS}^{2+} \in Ir^{5+}$, se contarmos com uma total extinção (*quenching*) do momento orbital.



Por outro lado, podemos especular acerca da presença de íons Co^{3+} na configuração $Low \; Spin(LS), \; Co_{LS}^{3+}(\mu = 0), \; \text{em} \; \text{que teríamos } LaCa[(Co_{0.5HS}^{2+})(Co_{0.5LS}^{3+})](Ir_{0.5}^{4+}Ir_{0.5}^{5+})O_6.$ Tal hipótese prevê um momento magnético $\mu = 3.8\mu_B/f.u.$ O baixo valor positivo θ_{CW} observado para este composto pode estar relacionado com uma fraca interação ferromagnética ente os distantes íons Co^{2+} , embora baixos valores positivos de θ_{CW} também possam ser observados em sistemas ferrimagnéticos ou mesmo AFM inclinado (*canted* AFM) [41, 42, 43, 44]

 $\mathbf{x} = \mathbf{1.2}(\mathbf{La}_{0.8}\mathbf{Ca}_{1.2}\mathbf{CoIrO}_6)$: finalmente, para este composto teríamos a configuração $La_{0.8}Ca_{1.2}(Co_{0.8}^{2+}Co_{0.2}^{3+})Ir^{5+}O_6$. Para tais configurações dos íons de metal de transição o momento magnético previsto seria $\mu = 5.2\mu_B/f.u.$, em completo acordo com o valor medido $\mu_{eff} = 5.2\mu_B/f.u.$. Este resultado é corroborado pela diminuição da ligação Co - O e aumento da ligação Ir - O observados na figura 4.16(b).

È importante enfatizar que as discussões aqui apresentadas têm um caráter especulativo, baseadas nos dados experimentais preliminares apresentados neste trabalho, que são os únicos existentes para esta série. Para confirmar as idéias aqui presentes outras técnicas se fazem necessárias, como Ressonância Paramagnética Eletrônica, medida de Calor Específico em função da temperatura nos demais compostos da série (sem e com campo magnético aplicado), Resistividade Elétrica em função da temperatura (sem e com campo magnético aplicado), Espectroscopia de Absorção de Raios X (no LNLS) e até mesmo Difração de Nêutrons. A maioria destas medidas já estão em execução ou agendadas.



CAPÍTULO G

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho conseguimos sintetizar com sucesso a série inédita $La_{2-x}Ca_xCoIrO_6$ ($0 \le x \le 1.2$). Tentativas de síntese da concentração x = 1.5 indicaram a presença de fases espúrias e, para x próximo de 2, as fases desejadas não foram obtidas . Todos os compostos sintetizados cristalizam com estrutura monoclínica, no grupo espacial $P2_1/n$, e com uma distribuição parcialmente ordenada dos cátions Co/Ir nos sítios de coordenação VI (octaedros de oxigênio).

O composto La_2CoIrO_6 apresenta os metais de transição nas configurações Co^{2+} e Ir^{4+} , e o acoplamento AFM entre as superestruturas leva o material a apresentar comportamento ferrimagnético, com T_C em torno de 100K. Para os compostos dopados com Ca^{2+} no sitio do La^{3+} , observou-se uma evolução das propriedades magnéticas com a dopagem, induzidas pelas alterações nas valências dos íons de Co e Ir. Como esperado, este sistema apresenta uma forte correlação entre as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas, de modo que a partir da interpretação conjunta de dados acerca da estrutura e da magnetização, podemos entender o comportamento de cada composto da série.

Futuramente, pretendemos investigar com mais detalhes as propriedades magnéticas de alguns compostos da série, afim de confirmar as idéias aqui propostas. O composto $La_{1.5}Ca_{0.5}CoIrO_6$, particularmente, parece promissor do ponto de vista do magnetismo, uma vez que a valencia mista nos íons de Co pode levar a novos e interessantes fenômenos físicos. Pretendemos ainda verificar as propriedades de transporte elétrico do sistema, e através de medidas de resistência elétrica quando os materiais são sujeitos a um campo magnético externo, a fim de observar possíveis efeitos magnetorresistivos.

APÊNDICES

APÊNDICE

As Regras de Hund

De acordo com as regras de Hund, os elétrons pertencentes a uma camada atômica ocupam os orbitais de tal forma que as seguintes condições são satisfeitas:

- O valor do spin total S é o maior valor permitido pelo princípio de exclusão.
- O valor do momento angular orbital total L é o maior valor compatível com o valor de S obtido no item anterior
- O valor do momento angular total J é igual |L−S| se menos da metade da camada estiver ocupada e igual a L + S se mais da metade da camada estiver ocupada. Quando exatamente metade da camada está ocupada, a aplicação das duas primeiras regras levam a L = 0 e, portanto J = S

A primeira regra de Hund tem sua origem no princípio de exclusão e na repulsão eletrostática dos elétrons. O princípio de exclusão impede que dois elétrons com o mesmo spin estejam no mesmo lugar ao mesmo tempo. Assim, elétrons com o mesmo spin se mantêm afastados, mais do que elétrons com spins oposto. Por causa da interação eletrostática, isto faz com que a energia de elétrons com o mesmo spin seja menor do que a energia de elétrons com spins opostos: a energia potencial média é menor para elétrons com spins paralelos do que para elétrons com spins antiparalelos. Um exemplo é o íon Mn^{2+} . Este íon possui cinco elétrons na camada 3d, que portanto está ocupada pela metade. Os spins podem ficar todos paralelos se cada elétron ocupar um orbital diferente e existem cinco orbitais diferentes, caracterizados pelos números quânticos orbitais $m_L = 2, 1, 0, -1, -2$. Cada um desses orbitais é ocupado por um elétron. Assim $S = \frac{5}{2}$, e como $\sum m_L = 0$, o único valor possível para L é 0, como já observamos.

A segunda regra de Hund surgiu a partir de cálculos matemáticos. Pauling e Wilson, calcularam os termos espectrais que resultam da configuração p^2 . A terceira regra de Hund é uma consequência do sinal da interação spin-órbita: para um elétron isolado, a energia é menor quando o spin e o momento angular orbital estão antiparalelos. Entretanto, os pares m_L, m_S de baixa energia são usados progressivamente, à medida que acrescentamos elétron à camada; de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, quando mais da metade da camada está ocupada, o estado de menor energia possui necessariamente o spin paralelo ao momento angular orbital.

Considere dois exemplos da regra de Hund: O íon Pr^{3+} possui dois elétrons f. De acordo com a primeira regra, estes spins se somam e, portanto S = 1. Não podemos ter esses dois elétrons com $m_L = 3$ sem violar o princípio de exclusão de Pauli; assim o maior valor de L compatível com a primeira regra e o princípio de exclusão não é 6, mas 5. O valor de J é |L - S| = 5 - 1 = 4. O átomo de flúor tem 5 elétrons p, ou seja $S = \frac{1}{2}$,

	î↓	$\uparrow \downarrow$	Î
m	1	0	-1

 $L = 1 \text{ e } J = S + L = \frac{3}{2}$. O estado espectroscópico é um dubleto P três meios ${}^{2}P_{3/2}$.



APÊNDICE

Um Breve Comentário Sobre a Extinção do Momento Angular Orbital

Para íons de metais de transição do grupo do ferro, embora possa se obedecer a lei de Curie, o valor do momento individual de cada íon μ determinado a partir dela será fornecido pela equação 4.6 apenas no caso de se assumir que, apesar de S ainda ser dado pelas regras de Hund, L é zero e, consequentemente J é igual a S. Este fenômeno é conhecido como a extinção do momento orbital angular, e é um exemplo particular de um fenômeno geral conhecido como divisão de campo cristalino.

Os subníveis *d* parcialmente preenchidos dos íons de metais de transição são os subníveis eletrônicos mais externos, portanto, são muito mais influenciados por seu ambiente cristalino. Os elétrons nos subníveis d parcialmente preenchidos estão sujeitos a campos elétricos não desprezíveis que não possuem simetria esférica, apenas a simetria da região cristalina na qual o íon está localizado. Como consequência, a base para a regra de Hund torna-se parcialmente inválida.

As duas primeiras regras de Hund podem ser mantidas, mesmo no ambiente cristalino. O campo cristalino deve, entretanto, ser introduzido como uma perturbação no conjunto de dobras (2S + 1)(2L + 1) de estados determinado pelas duas primeiras regras. Esta perturbação atua complementando o acoplamento spin-órbita. Portanto, a terceira regra de Hund (que resultou apenas da ação do acoplamento spin-órbita) deve ser modificada.

No caso de alguns íons de metais de transição com os subníveis 3d parcialmente preenchidos, o campo cristalino é muito maior do que o acoplamento spin-órbita, de modo que, para uma primeira aproximação, pode-se construir uma nova versão da terceira regra de Hund, na qual a perturbação do acoplamento spin-órbita é de toda ignorada, em favor da perturbação do campo cristalino. Este última perturbação não dividirá a
degenerescência de spin, já que ela depende apenas de variáveis espaciais e, portanto, comuta com \mathbf{S} , mas pode levar à completa degeneração do multipleto de orbital L, caso ela seja suficientemente assimétrica. O resultado será, então, um multipleto no qual o valor médio de cada componente de \mathbf{L} desaparece, embora \mathbf{L}^2 ainda tenha valor médio $\mathbf{L}(\mathbf{L}+1)$. A interpretação clássica é que isso advém de uma precessão do momento orbital angular no campo cristalino, de modo que, apesar de sua magnitude permanecer inalterada, todos os seus componentes convergem a zero.

A situação para a série mais alta dos metais de transição, subníveis 4d ou 5d parcialmente preenchido é mais complexa, já que nos elementos mais pesados o acoplamento spin-órbita é mais forte. A divisão de multipleto devida ao acoplamento spin-órbita pode ser comparável à divisão de campo cristalino ou maior do que ela. Em casos gerais como esses, considerações sobre como os campos cristalinos podem rearranjar os níveis em estruturas diferentes daquelas contidas na terceira regra de Hund se baseiam em aplicações bem sutis da teoria de grupo.



Referências Bibliográficas

[1] HIPPEL, A. von. Ferroelectricity, domain structure, and phase transitions of barium titanate. **Reviews of Modern Physics**, v. 22, n. 3, 1950. Citado na página 13.

[2] KIMURA, T. Magnetic control of ferroelectric polarization. Nature, v. 426, n. 55, 2003. Citado na página 13.

[3] SALAMON, M. B.; JAIME, M. The physics of manganites: Structure and transport. **Reviews of Modern Physics**, v. 73, n. 3, 2001. Citado na página 13.

[4] SIGRIST, M.; UEDA, K. Phenomenological theory of unconventional superconductivity. **Reviews of Modern Physics**, v. 63, n. 2, 1991. Citado na página 13.

[5] GRANADO, E. Estudos de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Manganitas. Tese (Doutorado) — Unicamp, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 14.

[6] KOPBAYASHI, K. **Phys. Rev. B**, v. 59, n. 17, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.

[7] TOVAR, M. et al. Evidence of strong antiferromagnetic coupling between localized and itinerant electrons in ferromagnetic Sr_2FeMoO_6 . Phys. Rev. B, v. 66, n. 024409, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.

[8] JUNIOR, M. F. S. R. Estudo dos Compostos Semicondutores de Metais de Transição - Grupo V para Aplicação em Spintrônica. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo Instituto de Física, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 15.

[9] CHANG, H. et al. Co-doped [formula] double perovskites: A plausible scenario for phase segregation. **Physical Review B**, v. 73, n. 104417, 2006. Citado na página 15.

[10] SÁNCHEZ, D. et al. J. Materials Chemistry, v. 13, n. 1, 2006. Citado na página
15.

[11] TERESA, J. D. et al. Investigation of the high curie temperature in [formula]. **Physical Review B**, v. 71, n. 092408, 2005. Citado na página 15.

[12] KATO, H. et al. Structural and electronic properties of the ordered double perovskites [formula]. **Physical Review B**, v. 69, n. 184412, 2004. Citado na página 15.

[13] BUFAIÇAL, L. et al. Physical properties of disordered double-perovskite $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$. Journal of Applied Physics, v. 103, n. 07F716, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 52.

[14] BUFAIÇAL, L. et al. Structural, electronic and magnetic properties of the series of double perovskites $(Ca, Sr)_{2-x}La_xFeIrO_6$. Journal of Solid State Chemistry, v. 212, n. 23, 2014. Citado 5 vezes nas páginas 7, 16, 48, 52 e 61.

[15] GOODENOUGH, J. B. **Magnetism and the chemical bond**. [S.l.]: New York, 1963. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 36.

[16] CURRIE, R. C. et al. The structure and magnetic properties of La_2MIrO_6 withe M = Mg, Co, Ni, and Zn. Journal of Solid State Chemistry, v. 116, n. 199, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 52.

[17] DEPIANTI, J. B. Estudo de propriedades estruturais e magnéticas em compostos de $Ca_{2-x}A_xMnReO_6$ com A = Y, Ce. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Espírito Santo, 2013. Citado 4 vezes nas páginas 7, 19, 20 e 21.

[18] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. Introduction to magnetical materials. [S.l.]: New Jersey, 2009. 91-161 p. Citado 5 vezes nas páginas 7, 8, 24, 25 e 29.

[19] BAYM, G. Lectures on Quantum Mechanics. [S.l.]: New York, 1969. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.

[20] LARSON, A.; DREELE, R. V. General structure analysis system gsas. Los Alamos National Laboratory Report, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 52.

[21] TOBY, B. H. Expgui, a graphical user interface for gsas. J. Appl. Cryst, v. 34, n. 210, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 52.

[22] GOPAL, E. S. R. **Specific Heats at Low Temperatures**. [S.l.]: Plenum Press, 1966. Citado 4 vezes nas páginas 41, 42, 44 e 61.

[23] OLIVEIRA, I. S.; JESUS, V. L. B. de. Introdução à Física do Estado Sólido. [S.l.]: Livraria da Física, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 65.

[24] FILHO, F. F. C. Algoritimos Numéricos. [S.l.]: LTC, 2007. Citado na página 43.

[25] RIEGG, S. et al. Spin-singlet dimerization in La_2RuO_5 investigated using magnetic susceptibility and specific heat measurements. **Physical Review B**, v. 86, n. 115125, 2012. Citado na página 43.

[26] HUO, D. et al. Structural, transport, and thermal properties of the singlecrystalline type-VIII clathrate $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$. **Physical Review B**, v. 71, n. 075113, 2005. Citado na página 43.

[27] RAMIREZ, A. P.; KOWACH, G. R. Large low temperature specific heat in the negative thermal expansion compound ZrW_2O_8 . Physical Review Letters, v. 80, n. 4903, 1998. Citado na página 43.

[28] KANT, C. et al. Magnetic and superconducting transitions in $Ba_{1-x}k_xFe_2As_2$ studied by specific heat. **Physical Review B**, v. 81, n. 014529, 2010. Citado na página 43.



[29] SALESA, B. et al. Atomic displacement parameters and the lattice thermal conductivity of clathrate-like thermoelectric compounds. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 146, n. 528, 1999. Citado na página 43.

[30] GOREV, M. V. et al. Heat capacity study of relaxor $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ in a wide temperature range. Journal of Experimental and Theoretical Physics, v. 123, n. 3, 2003, p. 599–606, 2003. Citado na página 43.

[31] YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. [S.l.]: Oxford University Press, 1995. Citado na página 47.

[32] TAGUCHI, H. Spin state of cobalt ion in $Nd(Cr_{1-x}Co_x)O_3$. Journal of Solid State Chemistry, v. 122, n. 2, p. 297–302, 1996. Citado na página 64.

[33] CORREDOR, L. T. et al. Magnetic, structural and morphological characterization of Sr_2GdRuO_6 double perovskite. Journal of Modern Physics, p. 154–157, 2011. Citado na página 64.

[34] NIEBIESKIKWIAT, D. et al. High-temperature properties of the Sr_2FeMoO_6 double perovskite: Electrical resistivity, magnetic susceptibility, and esr. **Physical Review B**, v. 62, n. 3340, 2000. Citado na página 64.

[35] OU, X.; WU, H. Coupled charge-spin-orbital state in fe- or co-doped Sr_2IrO_4 . **Physical Review B**, v. 89, n. 035138, 2014. Citado na página 64.

[36] KOLCHINSKAYA, A. et al. Magnetism and spin-orbit coupling in ir-based double perovskites $La_{2-x}Sr_xCoIrO_6$. Physical Review B, v. 85, 2012. Citado na página 64.

[37] KWON, S. K.; PARK, J. H.; MIN, B. I. Charge and orbital ordering and spin-state transition driven by structural distortion in $YBaCo_2O_5$. Physical Review B, v. 62, n. R14637(R), 2000. Citado na página 64.

[38] CAO, G. et al. Novel magnetism of $Ir^{5+}(5d^4)$ ions in the double perovskite Sr_2YIrO_6 . **Physical Review Letters**, v. 112, n. 056402, 2014. Citado na página 64.

[39] KIM, B. J. et al. Phase-sensitive observation of a spin-orbital mott state in Sr_2IrO_4 . Science, v. 323, n. 5919, p. 1329–1332, 2009. Citado na página 64.

[40] ASHCOFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do Estado Sólido**. [S.l.]: Cengage Learning. Citado na página 66.

[41] MANDAL, T. K. et al. Synthesis, structure, and magnetic properties of $SrLaMnSbO_6$: A new b-site ordered double perovskite. Chemistry of Materials, v. 20, p. 4653–4660, 2008. Citado na página 67.

[42] PALA, N.; SEIKHB, M. M.; BHAUMIKA, A. Magnetic properties of mesoporous cobalt–silica–alumina ternary mixed oxides. Journal of Solid State Chemistry, v. 198, p. 114–119, 2013. Citado na página 67.

[43] YI, W. et al. High-pressure synthesis, crystal structure, and properties of In_2NiMnO_6 with antiferromagnetic order and field-induced phase transition. Inorganic Chemistry, v. 52, p. 14108–14115, 2013. Citado na página 67.



[44] RITTER, C. et al. Influence of oxygen content on the structural, magnetotransport, and magnetic properties of $LaMnO_{3+\delta}$. Physical Review B, v. 56, n. 8902, 1997. Citado na página 67.