



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)
INSTITUTO DE FÍSICA (IF)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

MARLON BOLDRIN BELLUZI

**Magnetostricção como mecanismo do efeito magnetodielétrico em
 $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$**

GOIÂNIA

2026



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese Outro*: _____

*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

2. Nome completo do autor

Marlon Boldrin Belluzi

3. Título do trabalho

Magnetostrição como mecanismo do efeito magnetodielétrico em $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação. O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Felix De Sousa Bufaical, Professor do Magistério Superior**, em 30/04/2026, às 09:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marlon Boldrin Belluzi, Discente**, em 01/05/2026, às 12:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6164003** e o código CRC **32326136**.

Referência: Processo nº 23070.014413/2026-91

SEI nº 6164003

MARLON BOLDRIN BELLUZI

**Magnetostricção como mecanismo do efeito magnetodielétrico em
 $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de Física (IF), da Universidade Federal de Goiás (UFG), como requisito para obtenção do título de Doutor em Física.

Área de concentração: Física

Linha de pesquisa: Física de Materiais

Orientador: Dr. Leandro Felix de Sousa Bufaiçal

Coorientador: Dr. Thiago José de Almeida Mori

GOIÂNIA

2026

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Belluzi, Marlon Boldrin
Magnetostrição como mecanismo do efeito magnetodielétrico em
La₂CoMnO₆ [Digital] / Marlon Boldrin Belluzi. - 2026.
XXIII, 171 f.: 2026

Orientador: Prof. Dr. Leandro Felix de Sousa Bufaiçal; co-orientador: Dr. Thiago José de Almeida Mori

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2026.

Apêndice.

Bibliografia.

Inclui: siglas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. La₂comno₆. 2. Perovskita Dupla. 3. Magnetostrição. 4. Magnetodielectricidade.

I. Bufaiçal, Leandro Felix de Sousa, orient. II. Mori, Thiago José de Almeida, co-orient. III. Título.

CDU 53



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE FÍSICA

ATA DE DEFESA DE TESE

Ata Nº 87 da sessão de Defesa de Tese de Marlon Boldrin Belluzi que confere o título de Doutor em Física, na área de concentração em Física.

Aos 06 dias do mês de abril de 2026, a partir das 14h00min, por meio de videoconferência, realizou-se a sessão pública de Defesa de Tese intitulada “Magnetostrição como mecanismo do efeito magnetodielétrico em $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ ”. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor Leandro Felix de Sousa Bufaiçal (IF/UFG) com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor Doutor Pedro Schio de Noronha Muniz (CNPEN), membro titular externo; Professor Doutor José Gerivaldo dos Santos Duque (DFI/UFS), membro titular externo; Professor Doutor Adolfo Franco Junior (IF/UFG), membro titular interno; e Professor Doutor Guilherme Colherinhas de Oliveira (IF/UFG), membro titular interno. Durante a arguição, os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Tese, tendo sido o candidato aprovado pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor Leandro Felix de Sousa Bufaiçal, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos 06 dias do mês de abril de 2026.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Felix De Sousa Bufaiçal, Professor do Magistério Superior**, em 08/04/2026, às 04:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Pedro Schio de Noronha Muniz, Usuário Externo**, em 08/04/2026, às 07:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Gerivaldo dos Santos Duque, Usuário Externo**, em 08/04/2026, às 08:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Colherinhas De Oliveira, Professor do Magistério Superior**, em 08/04/2026, às 10:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Adolfo Franco Junior, Professor do Magistério Superior**, em 08/04/2026, às 11:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6069119** e o código CRC **97BB519E**.

Referência: Processo nº 23070.014413/2026-91

SEI nº 6069119

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Marcos Antônio Belluzi e Renata Boldrin Belluzi, por todo o apoio, cuidado e incentivo ao longo da minha trajetória. Sem o suporte, a dedicação e a confiança de vocês, este caminho não teria sido possível. Agradeço por terem tornado viável não apenas a realização deste doutorado, mas também a formação pessoal que moldou quem sou, por meio de tantos ensinamentos, cuidados, conselhos e exemplos ao longo da vida.

Agradeço ao meu irmão, Maykel Boldrin Belluzi, por toda a convivência, parceria e pelos muitos momentos compartilhados. Sua curiosidade, dedicação e apreço pelo estudo sempre foram fonte de inspiração e referência. Muito do meu amor pelo conhecimento nasceu da nossa relação, e sou profundamente grato por isso.

Agradeço ao meu orientador, Dr. Leandro Felix de Sousa Bufaiçal, e ao meu coorientador, Dr. Thiago José de Almeida Mori, por todo o tempo dedicado à minha formação, pelos ensinamentos compartilhados, pela confiança depositada em meu trabalho e pelas oportunidades oferecidas durante esta jornada. A orientação, as discussões científicas, o acompanhamento constante e o apoio nos diferentes momentos do doutorado foram essenciais para o desenvolvimento desta tese e para meu amadurecimento acadêmico, profissional e pessoal.

Agradeço aos meus amigos e amigas, de todas as cidades pelas quais passei, pela convivência, pelo apoio e pelos vínculos construídos. Cada amizade, em diferentes momentos e lugares, contribuiu para tornar este caminho mais leve e significativo. A presença, as conversas, o incentivo e o companheirismo de vocês foram fundamentais para que eu mantivesse o desejo de seguir em frente e de buscar sempre algo mais.

Por fim, agradeço às instituições e aos corpos técnico, científico e docente que contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial, agradeço a todos os profissionais envolvidos nos períodos em que desenvolvi atividades no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, no Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e no Diamond Light Source.

*Meditai se só as nações fortes podem fazer ciência
ou se é a ciência que as torna fortes.*

— Walter Oswaldo Cruz

RESUMO

O composto $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ voltou a atrair interesse acadêmico e industrial devido à manifestação de efeito magnetodielétrico em temperaturas próximas à temperatura ambiente. Apesar dos esforços recentes da comunidade científica, os mecanismos físicos que regem tal efeito ainda não são plenamente compreendidos. Nesta tese, investigou-se a origem microscópica da resposta magnetodielétrica deste óxido de estrutura perovskita dupla, com ênfase no papel que o acoplamento magnetoelástico observado no material desempenha nesse fenômeno. O objetivo central do trabalho foi estabelecer a conexão entre deformações estruturais induzidas por campo magnético e a reorganização dos níveis eletrônicos dos metais de transição presentes no material, de modo a elucidar como essa cadeia de efeitos se manifesta no efeito magnetodielétrico. Por meio de experimentos de difração de raios X sob ação de campo magnético e dilatométrica capacitiva, observou-se uma magnetostricção negativa gigante e anisotrópica no material. Essa resposta magnetoelástica alterou parâmetros estruturais relevantes para a hibridização orbital entre os metais de transição e os íons de oxigênio vizinhos, tais como as distâncias de ligação (Co/Mn)–O e os ângulos Co–O–Mn. Os experimentos de absorção de raios X evidenciaram que as alterações induzidas pelo campo magnético na estrutura eletrônica do Mn são negligíveis; enquanto, para o Co, observaram-se variações significativas na hibridização metal–oxigênio e no grau de transferência de carga com o ligante. Os cálculos de teoria do funcional da densidade indicaram que alterações induzidas por contração da rede através da ação do campo magnético afetam a distribuição espacial eletrônica do Co nas proximidades do nível de Fermi, afetando as regiões polares responsáveis pela resposta dielétrica do material. Dessa forma, foi possível construir um cenário plausível para explicar uma possível via para o efeito magnetodielétrico no composto estudado, demonstrando-se que, neste material, há forte correlação entre as propriedades elásticas, magnéticas e eletrônicas.

Palavras-chave: $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$; perovskita dupla; magnetostricção; magnetodielectricidade.

ABSTRACT

The compound $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ has regained academic and industrial interest due to the manifestation of a magnetodielectric effect at temperatures close to room temperature. Despite recent efforts by the scientific community, the physical mechanisms governing this effect are still not fully understood. In this thesis, the microscopic origin of the magnetodielectric response of this double-perovskite oxide was investigated, with emphasis on the role played by the magnetoelastic coupling observed in the material. The central objective of this work was to establish the connection between magnetic-field-induced structural deformations and the reorganization of the electronic levels of the transition metals in the compound, in order to elucidate how this chain of effects manifests itself in the magnetodielectric effect. Through X-ray diffraction experiments under applied magnetic field and capacitive dilatometry, a giant and anisotropic negative magnetostriction was observed. This magnetoelastic response altered structural parameters that are relevant to orbital hybridization between the transition metals and neighboring oxygen ions, such as the (Co/Mn)–O bond lengths and the Co–O–Mn bond angles. X-ray absorption experiments showed that the magnetic-field-induced changes in the electronic structure of Mn are negligible; whereas for Co significant variations were observed in metal–oxygen hybridization and in the degree of charge transfer with the ligand. Density functional theory calculations indicated that lattice-contraction effects induced by the applied magnetic field affect the spatial distribution of the Co-related electronic density in the vicinity of the Fermi level, impacting polar regions associated with the dielectric response of the material. Therefore, it was possible to construct a plausible scenario to explain a possible pathway for the magnetodielectric effect in the studied compound, demonstrating that, in this material, there is a strong correlation among the elastic, magnetic, and electronic properties.

Keywords: $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$; double perovskite; magnetostriction; magnetodielectricity.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Representação esquemática das células unitárias associadas aos sete sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, trigonal (romboédrico), monoclinico, triclinico e hexagonal. Cada sistema é definido pelas relações de igualdade/desigualdade entre os parâmetros de rede a , b e c e pelos ângulos interaxiais α , β e γ . Os pontos destacados indicam posições de nós da rede cristalina. Adaptada de [34]. 32
- Figura 2 – Representações estruturais geradas no VESTA [40] para (a) uma perovskita ideal no grupo espacial $Pm-3m$, (b) uma perovskita dupla ordenada no grupo espacial $P2_1/n$ (c) a fase ortorrômbica no grupo espacial $Pnma$, construída a partir do arquivo CIF obtido a partir dos dados de XRD. As esferas representam os sítios A, B e B', enquanto os poliedros destacam os octaedros BO_6 e $B'O_6$ 35
- Figura 3 – Ampliação do padrão de XRD síncrotron em pó de LCMO obtido com $E = 19$ keV, comparando a intensidade observada I_{obs} (pontos) e a intensidade calculada I_{calc} (linha vermelha) para o modelo monoclinico $P2_1/n$. A super-reflexão 012, prevista nesse grupo espacial e intensificada pela escolha de alta energia para evidenciar reflexões fracas de superestrutura associadas ao ordenamento B/B', não é observada experimentalmente na região indicada, em contraste com o refinamento. Os marcadores verdes indicam posições esperadas de reflexões na janela ampliada. Adaptada de [16]. 39
- Figura 4 – Curva típica da resposta magnética em função da temperatura. (a) Para um ferromagneto, a magnetização espontânea diminui com o aquecimento e se anula em T_c . (b) Para um antiferromagneto, a curva exibe uma mudança característica na vizinhança de T_N ; a linha pontilhada indica a extrapolação do comportamento linear. Adaptada de [46]. 43
- Figura 5 – Ilustração esquemática de mecanismos prototípicos de supertroca em elos B-O-B' próximos a 180° , destacando o papel da sobreposição $3d-2p$ e das ocupações eletrônicas. (a) Caso meio-cheio \leftrightarrow meio-cheio, exemplificado por $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+}$, em que a transferência virtual via o mesmo orbital $2p$ do oxigênio favorece alinhamento antiparalelo dos spins e estabiliza acoplamento antiferromagnético. (b) Caso meio-cheio \leftrightarrow vazio, exemplificado por $Co^{2+}-O^{2-}-Mn^{4+}$, em que o *hopping* virtual de um orbital do Co^{2+} para um estado vazio do Mn^{4+} via $2p$ do oxigênio favorece alinhamento paralelo e estabiliza acoplamento ferromagnético. As

setas indicam a polarização de spin e as curvas tracejadas representam processos de transferência virtual. Adaptada de [49]. 49

Figura 6 – (a) Permissividade dielétrica relativa ϵ de filmes finos epitaxiais de LCMO em função da temperatura, medida na vizinhança de T_c sob diferentes campos magnéticos. (b) Efeito magnetodielétrico ϵ_{MD} (eixo vertical esquerdo), e magnetização espontânea normalizada $M/M(10\text{kOe})$ (eixo vertical direito), ambos em função de T , evidenciando a correlação entre a resposta dielétrica e o ordenamento ferromagnético. (c) ϵ_{MD} normalizado na faixa 10–350 K, calculado a partir da diferença entre as medidas em 0 e 1 Te normalizado por $\epsilon(10\text{ K})$; as linhas contínuas são apenas guias visuais. Adaptada de [25]. 55

Figura 7 – Representação esquemática dos orbitais 3d de um cátion em coordenação octaédrica BO_6 , evidenciando a separação em dois subconjuntos de simetria sob o campo cristalino octaédrico O_h : o tripleto t_{2g} (orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) e o dueto e_g (orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$). Os orbitais t_{2g} apresentam lóbulos orientados entre os eixos metal–ligante, enquanto os orbitais e_g apontam diretamente para os ligantes, resultando em maior repulsão eletrostática e, portanto, maior energia. Adaptada de [64]. 59

Figura 8 – Esquema qualitativo do desdobramento tetragonal dos orbitais 3d em um octaedro BO_6 sob (a) alongamento e (b) compressão ao longo de z . Adaptada de [65]. 61

Figura 9 – Diagrama de Tanabe–Sugano para o íon Co^{2+} com configuração $2p^6 3d^7$ em simetria octaédrica O_h , mostrando a evolução das energias dos estados eletrônicos em função do parâmetro de campo cristalino $10Dq$ (em eV). À esquerda estão indicados os termos do íon livre (acoplamento LS), enquanto as curvas no painel central representam os níveis desdobrados em O_h e suas interseções/evitações com o aumento de $10Dq$; à direita, apresentam-se as simetrias irreduzíveis correspondentes em O_h . A linha em destaque indica o ramo associado ao termo fundamental de alta multiplicidade (derivado de 4F), e a linha vertical tracejada marca um valor representativo de $10Dq$ utilizado para discutir o regime espectroscópico relevante. Adaptada de [62]. 66

Figura 10 – Esquema do desdobramento e da hibridização $3d-2p$ em coordenação octaédrica. À esquerda, os orbitais 3d do metal de transição se separam em t_{2g} e e_g , com a separação parametrizada por $10Dq$. À direita, os orbitais O 2p (combinações ligantes L) de simetria compatível com t_{2g} e e_g hibridizam com os estados do metal, originando níveis ligantes $t_{2g}(\pi)$ e $e_g(\sigma)$ e níveis antiligantes $t_{2g}(\pi^*)$ e $e_g(\sigma^*)$. As linhas tracejadas indicam os canais de hibridização π (azul, associado a t_{2g}) e σ (laranja, associado a e_g), relevantes para a descrição de octaedros BO_6 em óxidos contendo, por exemplo, Co^{2+} e Mn^{4+} . Adaptada de [62]. 68

Figura 11 – Representação geométrica da condição de Bragg em um cristal. Feixes incidentes interagem com planos cristalográficos (hkl) separados por uma distância interplanar d_{hkl} , produzindo feixes refletidos com ângulos iguais θ em relação aos planos, de modo que o ângulo de espalhamento observado é 2θ . A construção evidencia que a difração ocorre quando a diferença de caminho óptico entre ondas espalhadas por planos sucessivos satisfaz a condição de interferência construtiva. Adaptada de [72].	77
Figura 12 – Esquema comparativo dos processos de XAS e RIXS em termos de níveis de energia. Em XAS, um fóton promove um elétron dos níveis de caroço para estados desocupados acima do topo da banda de valência (representados aqui como banda de condução), deixando uma lacuna no caroço. Em RIXS, após a excitação ressonante para estados desocupados, ocorre a emissão associada ao decaimento que preenche a lacuna de caroço, podendo resultar em um estado final excitado no sistema (por exemplo, com uma excitação na banda de valência), o que caracteriza o caráter inelástico do espalhamento. Adaptada de [62].	84
Figura 13 – Esquema das bordas de absorção de raios X K , L e M , mostrando os subníveis de caroço (n,l,j), o desdobramento spin-órbita e as transições dipolares para estados não ocupados. Adaptada de [62].	85
Figura 14 – XRD em pó de LCMO ($Pnma$), a $T = 300$ K e $H = 0$ T, com refinamento Rietveld usando radiação $Cu K\alpha$ ($E = 8048$ eV). Pontos: I_{obs} ; linha vermelha: I_{calc} ; linha azul: $I_{obs} - I_{calc}$; traços verdes: reflexões de Bragg.	101
Figura 15 – Espectro EDS representativo de LCMO, com identificação das linhas características de O, Mn, Co e La. As cruzes indicam os picos detectados.	104
Figura 16 – Curvas $M \times T$ de LCMO em $H = 500$ Oe, obtidas nos modos <i>zero-field cooling</i> e <i>field cooling</i> .	105
Figura 17 – Derivada: dM/dT em função de T para LCMO, evidenciando dois mínimos que definem as temperaturas críticas T_{C1} e T_{C2} .	106
Figura 18 – Susceptibilidade magnética inversa de LCMO em função de T e ajuste de Curie-Weiss na região paramagnética. Do ajuste obtêm-se $\theta_{CW} = 214$ K e $\mu_{eff} = 6,7 \mu_B/f.u.$	107
Figura 19 – Curvas $M \times H$ de LCMO para $T = 100, 150$ e 200 K (varredura de campo ± 3 T), mostrando a evolução da histerese e da tendência à saturação com a temperatura.	108
Figura 20 – Curvas $M \times H$ de LCMO: (a) 3 K, laço de histerese com tendência à saturação (varredura ± 7 T); (b) 250 K, resposta aproximadamente linear no regime paramagnético ($\pm 0,3$ T).	109

Figura 21 – XRD em pó ($E = 19$ keV) de LCMO ($Pnma$), a $T = 150$ K e $H = 0$ T, com refinamento Rietveld. Pontos: I_{obs} ; linha vermelha: I_{calc} ; linha azul: diferença ($I_{obs} - I_{calc}$); traços: reflexões de Bragg. As regiões delimitadas por linhas tracejadas têm a intensidade multiplicada por 10 ($\approx 40^\circ$ a 60°) e por 50 ($\approx 60^\circ$ a 90°).....	112
Figura 22 – Difrátograma ($E = 19$ keV) de LCMO ($Pnma$), (a) a $T = 150$ K, (b) 230 K e (c) 300 K, comparando $H = 0$ T e 3 T, e os respectivos refinamentos Rietveld. Pontos: I_{obs} ; linha vermelha: I_{calc} ; linha azul: diferença ($I_{obs} - I_{calc}$); traços: reflexões de Bragg.	113
Figura 23 – Dados obtidos da XRD de LCMO ($E = 19$ keV). (a) Comparação do perfil do pico em $2\theta \approx 13,5$ a $13,8^\circ$ a 150 K para $H = 0$ e 3 T; marcas indicam as reflexões (002), (121) e (200). (b) Volume da célula unitária V em função de T para $H = 0$ T e 3 T.....	115
Figura 24 – Magnetostricção longitudinal $\Delta L/L_0$ de LCMO em função de H para 15, 150 e 300 K, obtida por CD. Símbolos vazios: H crescente; símbolos cheios: H decrescente.	117
Figura 25 – XAS na borda $L_{2,3}$ do Mn para LCMO a $T = 295$ K e $H = 0$ T, comparado aos referenciais MnO_2 (Mn^{4+}) e Mn_2O_3 (Mn^{3+}).....	120
Figura 26 – XAS na borda $L_{2,3}$ do Co para LCMO a $T = 295$ K e $H = 0$ T, comparado aos referenciais CoO (Co^{2+}) e $LaCoO_3$ (Co^{3+}).	120
Figura 27 – XAS na borda $Co-L_{2,3}$ de LCMO a $T = 295$ K e $H = 0$ T: comparação entre o espectro experimental e a combinação linear de 90% do espectro CoO (Co^{2+}) e 10% do espectro $LaCoO_3$ (Co^{3+}).	121
Figura 28 – H-XAS na borda K do O em LCMO, a 2 K, comparando $H = 0$ T (verde) e 3 T (vermelho). No inset, ampliação da região de pré-borda destacando as feições X, Y e Z.....	122
Figura 29 – XAS na borda $Mn-L_{2,3}$ de LCMO em $H = 0$ T, comparando $T = 2$ K (verde) e 230 K (vermelho). (a) Varredura completa em E (em eV), com identificação das regiões L_3 e L_2 ; (b) ampliação da região L_3 , evidenciando uma variação sutil do máximo espectral e do perfil local com a temperatura (indicada pela seta), ao passo que o comportamento global do espectro permanece praticamente inalterado dentro da sensibilidade experimental.	124
Figura 30– H-XAS na borda $Mn-L_{2,3}$ de LCMO a $T = 2$ K, comparando $H = 0$ T (verde) e 3 T (laranja). (a) Varredura completa em E (em eV), com identificação das regiões L_3 e L_2 ; (b) ampliação da região L_3 , destacando que a aplicação de campo produz apenas uma redistribuição discreta de intensidade, perceptível como leve modificação do ombro de baixa energia e do máximo principal (setas), sem alteração significativa da estrutura global do espectro dentro da resolução experimental.....	124

Figura 31– XAS na borda Co- $L_{2,3}$ de LCMO a 2 K (azul) e 300 K (vermelho), em $H = 0$ T. (a) Espectros completos; (b) ampliação da região L_3 , com feições A-D indicadas.....	125
Figura 32– H-XAS na borda Co- $L_{2,3}$ de LCMO a $T = 2$ K, comparando $H = 0$ e 6 T. (a) Espectros completos; (b) ampliação da região L_3 com as feições A-D indicadas.....	126
Figura 33– Mapa RIXS de LCMO próximo à região Co- L_3 , a 300 K. Intensidade em função de E (energia incidente) e ΔE (perda de energia).	128
Figura 34– Espectros RIXS de LCMO na região Co- L_3 para $T = 75$ K (a) e 300 K (b), em cortes de energia incidente $E = 777,5; 778,7; 779,1; e 779,6$ eV (indicados em cada curva). A linha elástica aparece em $\Delta E \approx 0$; observa-se o primeiro pico inelástico próximo de $-0,8$ eV.	129
Figura 35– Comparação dos espectros RIXS de LCMO (Co- L_3) para $T = 75$ K (vermelho) e 300 K (preto) em cortes de energia incidente: (a) $E_{in} = 775,5$ eV; (b) 778,7 eV; (c) 779,1 eV; (d) 779,6 eV. Nota-se leve deslocamento na posição do primeiro pico inelástico para maiores perdas de energia.	131
Figura 36 – Variação do primeiro pico inelástico nos espectros RIXS de LCMO, comparando $T = 75$ K (vermelho) e 300 K (preto) para cortes em $E = 775,5$ eV (a), 778,7 eV (b), 779,1 eV (c) e 779,6 eV (d). Os marcadores indicam a posição do máximo em cada temperatura.	132
Figura 37 – Ajuste do pico elástico nos espectros RIXS de LCMO ($E = 775$ eV, $T = 75$ K). (a) Ajuste gaussiano único do pico elástico, com largura à meia altura de $\approx 0,249$ eV. (b) Decomposição em duas gaussianas (centradas em $\Delta E = 0$ eV e $\approx -0,2$ eV); a soma reproduz o perfil experimental e evidencia um ombro em baixas perdas de energia.....	133
Figura 38 – Comparação entre o espectro XAS experimental (preto) e o simulado por cálculos de multipletos via Quanty/Crispy (vermelho): (a) na borda Co- $L_{2,3}$ de LCMO a 300 K e $H = 0$ T, (b) na borda Co- $L_{2,3}$ de LCMO a 2 K e $H = 0$ T, (c) na borda Co- $L_{2,3}$ de LCMO a 2 K e $H = 6$ T.....	135
Figura 39 – Espectros simulados de XAS na borda Co- $L_{2,3}$ de LCMO, para $H = 0$ T em 2 K (azul) e 300 K (vermelho), obtidos por cálculos de multipletos via Quanty/Crispy. (a) Espectros completos; (b) ampliação da região L_3 com as feições A-D indicadas.	139
Figura 40 – Espectros simulados de XAS na borda Co- $L_{2,3}$ de LCMO a 2 K para $H = 0$ T (azul) e $H = 6$ T (laranja), obtidos por cálculos de CTM via Quanty/Crispy. (a) Espectros completos; (b) ampliação da borda L_3 destacando as sub-estruturas A-D e a sutil modulação induzida por campo.	140

Figura 41 – Mapa de energia RIXS simulado (Quantity/Crispy) para LCMO a 300 K, na borda $Co-L_3$, mostrando a linha elástica em $\Delta E \approx 0$ e bandas inelásticas situadas abaixo de ~ -1 e ~ -2 eV ao longo da varredura em E	141
Figura 42 – Representação da supercélula quase-aleatória especial ortorrômbica ($Pnma$) de LCMO empregada nos cálculos DFT. Esferas verdes: La (sítio A); octaedros (sítio B) CoO_6 azuis e MnO_6 magenta; esferas vermelhas: O. O modelo incorpora desordem B/B' por anti-sítios $Co \leftrightarrow Mn$ em fração controlada, gerado a partir da superestrutura (80 átomos) construída com base nos parâmetros refinados a 150 K; setas indicam os eixos cristalográficos. Essa estrutura foi usada para as simulações de DOS/PDOS e mapas de densidade de carga nas condições com a magnetostrição experimental $\Delta L/L_0$ aplicada aos parâmetros de rede.	142
Figura 43 – DOS total de LCMO calculada por DFT. (a) Faixa ampla de energia; a linha vertical indica $E_F = 0$ eV. (b) Ampliação em torno de E_F , comparando $H = 0$ T (preto) e $H = 6$ T (vermelho); observa-se apenas leve redistribuição espectral nas proximidades do nível de Fermi.	143
Figura 44 – PDOS do $0-2p$ em LCMO calculada por DFT, para $H = 0$ T (azul) e $H = 6$ T (magenta). (a) Faixa ampla de energia; a linha vertical marca $E_F = 0$ eV. (b) Ampliação na região de E_F , evidenciando apenas variações sutis próximas ao nível de Fermi com campo aplicado.	144
Figura 45 – PDOS dos orbitais $3d$ do Mn obtidas por DFT. Curvas azuis: t_{2g} ; laranja: e_g . A linha vertical marca o nível de Fermi (0 eV). (a,b) Condição sem campo ($H = 0$ T) destacando, à esquerda da linha, os estados ocupados e, à direita, os desocupados. (c,d) Condição com campo ($H = 6$ T) após aplicar a magnetostrição medida.	145
Figura 46 – PDOS dos orbitais $3d$ do Co obtidas por DFT. Curvas azuis: t_{2g} ; laranja: e_g . A linha vertical marca o nível de Fermi (0 eV). (a,b) Condição sem campo ($H = 0$ T) destacando, à esquerda da linha, os estados ocupados e, à direita, os desocupados. (c,d) Condição com campo ($H = 6$ T) após aplicar a magnetostrição medida.	147
Figura 47 – PDOS dos orbitais t_{2g} do Co obtidas por DFT. Curvas pretas: d_{xz} ; vermelhas: d_{yz} ; verdes: d_{xy} . A linha vertical marca o nível de Fermi (0 eV). (a,b) Condição sem campo ($H = 0$ T) destacando, à esquerda da linha, os estados ocupados e, à direita, os desocupados. (c,d) Condição com campo ($H = 6$ T) após aplicar a magnetostrição medida.	148
Figura 48 – PDOS dos orbitais e_g do Co obtidas por DFT. Curvas cianos: $d_{x^2-y^2}$; magentas: d_{z^2} . A linha vertical marca o nível de Fermi (0 eV). (a,b) Condição sem campo ($H = 0$ T) destacando,	

à esquerda da linha, os estados ocupados e, à direita, os desocupados. (c,d) Condição com campo ($H = 6$ T) após aplicar a magnetostricção medida.....	149
Figura 49 – Mapas de contorno da densidade de carga de LCMO, obtidos por DFT no plano que atravessa os sítios B–O–B' (Co–O–Mn). A barra de cores indica a densidade de carga ρ (unidades arbitrárias); as linhas pretas são isolinhas de mesma densidade. Comparação entre as condições estruturais associadas a $H = 0$ T (acima) e $H = 6$ T (abaixo). Esferas: Co (azul), Mn (roxo) e O (vermelho).....	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros estruturais do LCMO ($Pnma$) a $T = 300$ K e $H = 0$ T, obtidos a partir do refinamento Rietveld do difratograma de XRD em pó de usando radiação Cu $K\alpha$ ($E = 8048$ eV): parâmetros de rede (a, b, c, V), índices do refinamento (R_{wp}, R_p) e médias geométricas $\langle B-O \rangle$ e $\langle B-O-B \rangle$	101
Tabela 2 – Composição atômica (%) por EDS de LCMO obtida em varreduras de ponto (Ponto 1–9) e de área (Área 1–7), com médias e desvios-padrão e a razão Co/Mn.....	103
Tabela 3 – Parâmetros de rede de LCMO ($Pnma$) obtidos por XRD ($E = 19$ keV) sob $H = 0$ e 3 T em $T = 150$ K; variações relativas $\Delta a/a_0, \Delta b/b_0, \Delta c/c_0$ e $\Delta V/V_0$ calculadas em relação a 0 T, além dos índices de ajuste R_{wp} e R_p	114
Tabela 4 – Distâncias Co/Mn–O e ângulos Co–O–Mn obtidos por XRD ($E = 19$ keV) ao longo dos eixos cristalográficos a, b e c de LCMO ($Pnma$) em $T = 150$ K, comparando $H = 0$ e 3 T.	114
Tabela 5 – Magnetostricção longitudinal de LCMO obtida por CD: valores de $\Delta L/L_0$ em $T = 15, 150$ e 300 K para $H = 3$ e 6 T.....	117
Tabela 6 – Posição do primeiro pico inelástico em RIXS ($\Delta E \approx -0,8$ eV) de LCMO para $T = 300$ K e 75 K, com $E = 775,5; 778,7; 779,1;$ e 779,6 eV; e a diferença entre essas posições.	132
Tabela 7 – Parâmetros ajustados dos cálculos de múltiplos das bordas $L_{2,3}$ do Co em LCMO (Crispy) para $T = 300$ K ($H = 0$ T) e $T = 2$ K ($H = 0$ e 6 T): F_k, G_k , larguras $L/G, 10Dq, \zeta_{3d}, \Delta_{CT}, U_{dd}, U_{pd}, V(e_g), V(t_{2g})$ e $n(3d)$. Abaixo, frações (%) das configurações do estado fundamental do Co obtidas no CTM4DOC.....	136
Tabela 8 – Integrais da PDOS de Mn– $3d$ obtidas por DFT, abaixo ($E < E_F$) e acima ($E > E_F$) do nível de Fermi, para $H = 0$ e 6 T; decomposição por orbital ($d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}, d_z^2, d_{x^2-y^2}$) e totais t_{2g}/e_g	145
Tabela 9 – Integrais da PDOS de Co– $3d$ obtidas por DFT, abaixo ($E < E_F$) e acima ($E > E_F$) do nível de Fermi, para $H = 0$ e 6 T; decomposição por orbital ($d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}, d_z^2, d_{x^2-y^2}$) e totais t_{2g}/e_g	146

LISTA DE SIGLAS

- CD — dilatométrica capacitiva (*capacitive dilatometry*)
- CIF — arquivo de informação cristalográfica (*crystallographic information file*)
- CTM — cálculos de múltiplos com transferência de carga (*charge-transfer multiplet*)
- DFT — teoria do funcional da densidade (*density functional theory*)
- DOS — densidade de estados (*density of states*)
- EDS — espectroscopia de raios X por dispersão em energia (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*)
- H-XAS — espectroscopia de absorção de raios X sob ação de campo magnético
- H-XRD — difração de raios X sob ação de campo magnético
- LCMO — abreviação do composto $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$
- PDOS — densidade de estados projetada (*projected density of states*)
- RIXS — espalhamento inelástico ressonante de raios X (*resonant inelastic X-ray scattering*)
- SI — sistema internacional de unidades (*système international d'unités*)
- SSRR — rota de reação do estado sólido (*solid-state reaction route*)
- VSM — magnetometria de amostra vibrante (*vibrating sample magnetometry*)
- XAS — espectroscopia de absorção de raios X (*X-ray absorption spectroscopy*)
- XRD — difração de raios X (*X-ray diffraction*)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	24
1.1 Contexto geral e o composto $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$	24
1.2 Motivação e estratégia metodológica	27
1.3 Estrutura da tese.....	30
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
2.1 Estrutura cristalina e simetrias espaciais em perovskitas duplas.....	31
2.1.1 Conceitos de cristalografia	32
2.1.2 Estrutura perovskita dupla	33
2.1.3 Grupo espacial $Pnma$	36
2.2 Propriedades magnéticas e acoplamentos funcionais em sólidos.....	39
2.2.1 Origem microscópica do magnetismo	40
2.2.2 Ordenamentos magnéticos de longo alcance.....	42
2.2.3 Susceptibilidade paramagnética e lei de Curie–Weiss	44
2.2.4 Interações de troca em óxidos de metais de transição	48
2.2.5 Anisotropia magnetocristalina, domínios e histerese	51
2.2.6 Magnetoelasticidade e efeitos magnetodielétricos	53
2.3 Estrutura eletrônica local e química de ligação em óxidos $3d$	56
2.3.1 Orbitais eletrônicos, hibridização e formação de bandas	56
2.3.2 Campo cristalino octaédrico e distorções tetragonais.....	58
2.3.3 Correlações eletrônicas e classificação de Zaanen-Sawatzky-Allen.....	61
2.3.4 Termos espectroscópicos e regras de Hund.....	63
2.3.5 Hibridização $3d-2p$	67
3 METODOLOGIA.....	69

3.1	Síntese por reação do estado sólido convencional.....	69
3.2	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia	71
3.3	Magnetometria de amostra vibrante	74
3.4	Difração de raios X sob ação de campo magnético.....	76
3.5	Magnetostrição por dilatométrica capacitiva	81
3.6	Espectroscopia de absorção de raios X sob ação de campo magnético.....	83
3.7	Espalhamento inelástico ressonante de raios X.....	88
3.8	Simulações espectroscópicas por cálculo de multipletos	91
3.9	Simulações da estrutura eletrônica por teoria do funcional da densidade.....	95
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	99
4.1	Caracterizações iniciais	99
4.1.1	Análise estrutural por difração de raios X.....	99
4.1.2	Análise composicional por espectroscopia de raios X por dispersão em energia ..	102
4.1.3	Análise magnética por magnetometria de amostra vibrante.....	105
4.2	Deformações magnetoelásticas.....	111
4.2.1	Magnetostrição por difração de raios X sob ação de campo magnético	111
4.2.2	Magnetostrição por dilatométrica capacitiva	116
4.3	Assinaturas espectroscópicas.....	118
4.3.1	Espectros de absorção de raios X nas bordas $L_{2,3}$ do cobalto e do manganês: comparação com padrões de referência.....	119
4.3.2	Espectros de absorção de raios X nas bordas $L_{2,3}$ do cobalto e do manganês e K do oxigênio: dependências com o campo magnético e com a temperatura.....	122
4.3.3	Mapas e cortes espectrais de espalhamento inelástico ressonante de raios X na borda L_3 do cobalto.....	127
4.4	Simulações teóricas	134
4.4.1	Espectros e mapas simulados na borda $L_{2,3}$ do cobalto por cálculo de multipletos	134
4.4.2	Estrutura eletrônica simulada por teoria do funcional da densidade.....	141

4.5	Discussão: Magnetostricção como via de acoplamento magnetodielétrico	151
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	157
5.1	Conclusões.....	157
5.2	Perspectivas futuras	158
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	161
	APÊNDICES	171

1. INTRODUÇÃO

Este capítulo tem por finalidade situar o leitor no campo de estudo e estabelecer as bases conceituais que orientam a pesquisa. Inicialmente, são apresentados aspectos gerais relacionados aos óxidos magnéticos e à estrutura perovskita, com destaque para o composto de interesse deste trabalho, cujas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas o tornam um sistema de investigação representativo. Em seguida, desenvolve-se uma revisão da literatura, na qual são discutidas as contribuições mais relevantes, bem como as controvérsias ainda presentes quanto ao efeito magnetodielétrico neste material. A introdução também explicita a motivação científica que guia o estudo, a hipótese central formulada, a estratégia metodológica adotada e os objetivos da pesquisa. Por fim, descreve-se a forma como o texto foi estruturado, de modo a oferecer ao leitor uma visão clara e organizada do percurso seguido.

1.1 Contexto geral e o composto $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$

Os óxidos magnéticos constituem uma classe de materiais de ampla relevância científica e tecnológica, em virtude da diversidade de fenômenos eletrônicos e magnéticos que apresentam e do papel central que desempenham no desenvolvimento de dispositivos de última geração. Esses materiais encontram aplicações potenciais em áreas como spintrônica [1], armazenamento e processamento de informação [2], sensores multifuncionais e sistemas de energia [3], motivando investigações intensivas tanto no âmbito fundamental quanto no aplicado. Uma das razões para esse interesse reside no fato de que os óxidos de metais de transição exibem interações fortemente correlacionadas entre seus graus de liberdade estrutural, eletrônico, orbital e de spin, o que frequentemente resulta no surgimento de propriedades emergentes de difícil previsão a partir de modelos simples.

Dentro desse panorama, os compostos que cristalizam na estrutura perovskita ABO_3 ocupam posição de destaque, notadamente pela sua versatilidade estrutural e eletrônica. A arquitetura básica da rede consiste em uma célula cúbica ideal, na qual os cátions A ocupam os vértices, os

cátions B situam-se no centro de octaedros formados por seis oxigênios, e os ânions O se posicionam nos centros das faces. Essa disposição confere grande flexibilidade química, permitindo a substituição de diferentes espécies nos sítios A e B, variando em termos de valência, raio iônico e caráter eletrônico. Como consequência, a família ABO_3 pode acomodar uma ampla gama de combinações catiônicas, originando propriedades notavelmente distintas, como magnetorresistência colossal [4], supercondutividade de alta temperatura crítica [5], ferroeletricidade [6], multiferroicidade [7], efeito *exchange bias* espontâneo [8] e comportamento meio-metálico [9].

A possibilidade de modular propriedades em perovskitas decorre, em grande medida, da forte dependência das interações eletrônicas locais em relação à simetria cristalina e ao grau de distorção dos octaedros BO_6 . Pequenas variações estruturais — como rotações, inclinações ou alongamentos dos octaedros — podem modificar significativamente a sobreposição orbital entre metais de transição e ligantes oxigênio, alterando parâmetros fundamentais como largura de banda, energia de campo cristalino e hibridização metal–oxigênio [10]. Dessa forma, a estrutura perovskita estabelece-se como uma plataforma cristalina altamente versátil, no qual propriedades emergentes podem ser moduladas por fatores externos, tais como pressão, temperatura, campo magnético e dopagem química.

Entre as variantes da rede ABO_3 , destacam-se as chamadas perovskitas duplas, de fórmula geral $A_2BB'O_6$, nas quais dois íons de metais de transição distintos compartilham alternadamente a sub-rede octaédrica. Esse arranjo amplia a complexidade estrutural e eletrônica, introduzindo novos graus de liberdade relacionados ao ordenamento B/B'. A presença de dois elementos distintos na rede intensifica a competição entre interações magnéticas e eletrônicas, criando cenários nos quais diferentes mecanismos de acoplamento coexistem ou se contrapõem. Tal característica torna as perovskitas duplas referência para a investigação de fenômenos emergentes em sistemas fortemente correlacionados e plataformas promissoras para o design racional de materiais multifuncionais.

Um exemplo emblemático dessa classe é o La_2CoMnO_6 (LCMO), que passou a receber atenção sistemática a partir da segunda metade do século XX, no contexto do desenvolvimento inicial da teoria de supertroca por Goodenough [11,12], Kanamori [13] e Anderson [14,15]. Nesse quadro, previu-se um comportamento isolante e ferromagnético para o composto, associado a uma interação de troca positiva envolvendo os orbitais e_g do $Co^{2+}(3d^7:t_{2g}^5e_g^2)$ e $Mn^{4+}(3d^3:t_{2g}^3e_g^0)$.

O LCMO pode cristalizar no grupo espacial ortorrômbico $Pnma$ [16–20] ou, em determinadas condições de síntese e tratamento térmico, no grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ [21–23] conforme indicado pelos modelos estruturais reportados na literatura e pelos arquivos de informação cristalográfica (CIF, do inglês *crystallographic information file*) obtidos em bases de dados cristalográficos. A principal diferença entre essas simetrias está no grau de ordenamento catiônico: enquanto a fase $P2_1/n$ favorece a alternância regular de octaedros CoO_6 e MnO_6 , aproximando-se do arranjo ideal com Co^{2+} e Mn^{4+} distribuídos alternadamente, a fase $Pnma$ apresenta maior desordem entre os sítios B/B'. No primeiro caso, a supertroca mediada pelos oxigênios conduz à sobreposição entre os orbitais e_g parcialmente ocupados do Co^{2+} e os orbitais e_g vazios do Mn^{4+} , resultando em uma integral de troca positiva que favorece o ferromagnetismo. Já no segundo, a desordem compromete esse mecanismo ideal e favorece o surgimento de interações competitivas que enfraquecem a contribuição ferromagnética predominante.

Na prática, entretanto, a síntese do LCMO frequentemente conduz a desvios em relação a esse cenário ideal. Rotas convencionais de SSRR podem favorecer a formação de anti-sítios — defeitos nos quais Co e Mn trocam de posição na rede —, introduzindo desordem catiônica e comprometendo o ordenamento B/B'. Esse efeito gera interações magnéticas locais que competem com o acoplamento ferromagnético esperado. Além disso, o estado de oxidação dos íons mostra-se altamente sensível às condições de síntese, frequentemente resultando em combinações mistas, como Co^{3+}/Mn^{3+} ou coexistência de Co^{2+}/Co^{3+} e Mn^{3+}/Mn^{4+} . Como consequência, curvas de magnetização revelam múltiplas transições e dependência marcante da microestrutura e da história térmica do material [23,24].

Essas características configuram o LCMO como um sistema-modelo no qual estrutura cristalina, ordenamento catiônico, hibridização metal–oxigênio e magnetismo se articulam de forma direta e mensurável, oferecendo uma plataforma particularmente adequada para investigar como perturbações estruturais e externas reorganizam a paisagem de interações microscópicas e, por consequência, as propriedades emergentes em óxidos fortemente correlacionados.

1.2 Motivação e estratégia metodológica

Nas últimas duas décadas, o LCMO voltou a despertar intenso interesse científico em virtude da observação de um efeito magnetodielétrico pronunciado em temperaturas próximas à ambiente [25–29]. Esse fenômeno consiste na modulação da constante dielétrica pela aplicação de um campo magnético externo, evidenciando a existência de acoplamento funcional entre graus de liberdade magnéticos e de polarização elétrica. A possibilidade de manipular propriedades dielétricas por estímulos magnéticos — e vice-versa — torna o LCMO especialmente atrativo tanto para a pesquisa fundamental quanto para possíveis aplicações tecnológicas.

Em termos gerais, a resposta dielétrica observada em perovskitas é frequentemente discutida à luz do fato de que a perovskita cúbica ideal é centrossimétrica, o que, em princípio, inibe a polarização elétrica na rede cristalina. Ainda assim, essa resposta pode emergir quando distorções estruturais promovem deslocamentos iônicos para fora dos centros de simetria, originando regiões polares [30]. Há, contudo, situações em que dieletricidade e magnetismo coexistem mesmo quando os íons permanecem em seus centros de simetria. Nesses casos, a polaridade pode emergir de graus de liberdade eletrônicos, isto é, de uma distribuição assimétrica da densidade de carga de valência. Tal assimetria pode ocorrer, por exemplo, (i) por polarização eletrônica associada à anisotropia dos estados de valência em sítios de metais de transição, ou (ii) por ordenamento de cargas em sistemas de valência mista, no qual diferentes estados de oxidação se organizam de forma não uniforme ao longo da rede [31,32]. Este último mecanismo torna-se particularmente relevante em perovskitas contendo dois íons de metais de transição distintos. Por fim, uma interpretação mais diretamente relacionada à presente investigação vincula o efeito magnetodielétrico à magnetostrição.

Apesar de sua relevância, o mecanismo microscópico responsável pelo acoplamento magnetodielétrico no LCMO permanece controverso. Os primeiros trabalhos que reportaram o efeito magnetodielétrico especularam que as regiões polares seriam criadas pelo ordenamento de cargas de Co^{2+} e Mn^{4+} no composto [25,26]; entretanto, outros estudos indicaram que o efeito magnetodielétrico, assim como os valores da constante dielétrica, é maior em amostras que exibem valências mistas dos íons de metais de transição, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ e $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ [27]. Essas divergências motivaram interpretações que deslocam o foco do ordenamento de carga estático para a dinâmica eletrônica e para o papel do desordenamento local, de modo que a

magnetodielectricidade passou a ser discutida como resultado de contribuições intrínsecas do volume cristalino e de efeitos extrínsecos associados à microestrutura.

Nesse contexto, estudos conduzidos em amostras monocristalinas evidenciaram uma contribuição intrínseca significativa para a magnetodielectricidade do LCMO, atribuída a processos de salto polarônico dos portadores de carga [28]; nesse quadro, o efeito magnetodielétrico é compreendido pelo fato de o realinhamento de spins, induzido pelo campo magnético externo, favorecer tais processos. Já em amostras policristalinas, embora também se reconheça uma contribuição intrínseca relevante, associada a salto polarônico assimétrico, observou-se uma influência pronunciada da microestrutura do sistema sobre a resposta magnetodielétrica; fatores extrínsecos à rede cristalina, tais como variações estruturais e morfológicas nas paredes de grãos, formação de antifases magnéticas nas paredes de domínios e defeitos, entre outros, têm sido apontados como a origem dominante do fenômeno [27,29].

Esse conjunto de resultados fragmentados mostra que o efeito magnetodielétrico no LCMO ainda não é completamente compreendido e, ademais, não pode ser explicado por uma única origem simples. Trata-se, ao contrário, de um fenômeno multifatorial, no qual interações eletrônicas correlacionadas, distorções estruturais e efeitos extrínsecos competem e se sobrepõem. Nesse cenário, a hipótese de que a magnetostrição orbital desempenhe papel central surge como alternativa promissora e ainda pouco explorada de maneira sistemática. À luz dessa perspectiva, propõe-se que distorções estruturais induzidas por campo magnético não apenas produzam deformações macroscópicas mensuráveis, mas também reconfigurem a hibridização metal-oxigênio, modulando a ocupação e a distribuição eletrônica dos orbitais *d* associados aos íons Co e Mn, com impacto direto sobre a resposta dielétrica. Esse processo seria facilitado pela presença de momento orbital não totalmente extinto no Co^{2+} sob campo cristalino distorcido, que introduz um grau de liberdade adicional nessa sequência de acoplamentos. Explorar experimental e teoricamente cada um de seus elos permite construir um entendimento físico mais abrangente, capaz de orientar a investigação de outros óxidos multifuncionais que contenham íons com momento orbital ativo. Nesse sentido, adota-se como eixo interpretativo da presente tese a seguinte sequência de acoplamentos: campo magnético → distorções estruturais → reconfiguração orbital → resposta dielétrica.

A natureza multifatorial dessa sequência, ao articular observáveis magnéticos, estruturais e eletrônicos, exige uma abordagem capaz de acessar e correlacionar, de modo consistente, as distintas etapas do processo. Assim, delineou-se uma abordagem metodológica integrada,

combinando síntese do material, caracterizações experimentais por múltiplas técnicas e simulações teóricas, de modo a estabelecer um mapeamento coerente e comparável dos fenômenos ao longo de toda a sequência investigada.

Com base nessa estratégia, a síntese do LCMO foi realizada por reação do estado sólido convencional (SSRR, do inglês *solid-state reaction route*), método robusto para a obtenção de perovskitas duplas em fase única e com controle estequiométrico. A caracterização estrutural baseou-se em difração de raios X (XRD, do inglês *X-ray diffraction*), incluindo experimentos sob campo magnético — designados por H-XRD—, complementados por medidas de dilatomia capacitiva (CD, do inglês *capacitive dilatometry*), que funcionou como sonda direta das deformações induzidas magneticamente. A caracterização composicional foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS, do inglês *energy-dispersive X-ray spectroscopy*), assegurando a homogeneidade química e a proximidade da estequiometria nominal. As propriedades magnéticas foram determinadas por magnetometria de amostra vibrante (VSM, do inglês *vibrating sample magnetometry*), permitindo avaliar transições magnéticas, anisotropias e regimes de competição de interações. Do ponto de vista eletrônico, aplicaram-se técnicas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS, do inglês *X-ray absorption spectroscopy*), incluindo experimentos sob campo magnético — designados por H-XAS— e espalhamento inelástico ressonante de raios X (RIXS, do inglês *resonant inelastic X-ray scattering*), voltadas à determinação de estados de oxidação, simetria local, hibridização e excitações elementares. Na interpretação dos resultados espectroscópicos, foram empregados cálculos de multipletos com transferência de carga (CTM, do inglês *charge-transfer multiplet*), ajustando parâmetros como energia de campo cristalino, energia de transferência de carga e integrais de hibridização. Em escala complementar, cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *density functional theory*) em supercélulas desordenadas permitiram descrever a densidade de estados eletrônicos (DOS, do inglês *density of states*), incluindo sua decomposição por projeção em espécies atômicas e orbitais (PDOS, do inglês *projected density of states*), bem como a redistribuição de carga induzida por distorções estruturais. A combinação desses métodos possibilitou correlacionar dados macroscópicos e locais, conectando magnetostrição, magnetização, hibridização orbital e distribuição eletrônica.

1.3 Estrutura da tese

Este trabalho está estruturado em capítulos, concebidos de forma a conduzir o leitor desde a contextualização do tema até as conclusões e perspectivas. Além disso, cada capítulo foi subdividido em seções de modo a organizar o desenvolvimento da pesquisa, facilitando a exposição progressiva dos conceitos, metodologias e resultados. Ao longo do texto, adotam-se unidades do sistema internacional de unidades (SI, do francês *systeme international d'unités*) como referência; quando conveniente, empregam-se também unidades consagradas na área, preservando-se consistência dimensional e notacional.

No Capítulo 1, apresenta-se a introdução geral, contemplando o contexto científico das perovskitas e perovskitas duplas, a descrição do composto LCMO, a revisão da literatura sobre o efeito magnetodielétrico, a motivação científica, a hipótese central, a estratégia metodológica e os objetivos do trabalho.

O Capítulo 2 é dedicado à fundamentação teórica, reunindo os conceitos essenciais de estrutura cristalina, interações magnéticas, orbitais sob campo cristalino, acoplamentos multifuncionais e os fundamentos das técnicas utilizadas.

O Capítulo 3 descreve a metodologia empregada, abrangendo a rota de síntese e as técnicas experimentais de caracterização — estrutural, composicional, magnética, magnetostritiva e espectroscópica —, além dos métodos de simulação teórica.

O Capítulo 4 apresenta e discute os resultados obtidos. Os dados são organizados em blocos correspondentes às propriedades estruturais, magnéticas, eletrônicas e computacionais, sendo analisados de forma integrada a fim de propor um modelo físico para o efeito magnetodielétrico no composto de interesse, com ênfase no papel central da magnetostrição orbital.

Por fim, o Capítulo 5 reúne as conclusões gerais do trabalho, destacando as principais contribuições da pesquisa, e apresenta perspectivas para o avanço de estudos futuros em LCMO e em materiais correlatos da família das perovskitas multifuncionais.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo é dedicado à fundamentação teórica que sustenta a interpretação dos resultados apresentados nesta tese. Seu propósito é reunir, de forma integrada, os conceitos necessários para compreender como estrutura cristalina, magnetismo e estrutura eletrônica se articulam em óxidos de metais de transição e, em particular, no contexto de perovskitas duplas. Ao estabelecer esse referencial, o capítulo fornece a base conceitual para a discussão do efeito magnetodielétrico e de seu vínculo com deformações magnetoelásticas e reorganizações eletrônicas.

2.1 Estrutura cristalina e simetrias espaciais em perovskitas duplas

A estrutura cristalina constitui o ponto de partida para compreender como graus de liberdade estruturais, eletrônicos e magnéticos se organizam em óxidos de metais de transição. Em particular, a simetria espacial — formalizada pelos grupos espaciais e por suas relações de subgrupo — oferece uma linguagem unificada para descrever periodicidade, distinguir sítios cristalograficamente não equivalentes e quantificar distorções cooperativas em redes de octaedros. Em perovskitas duplas de fórmula $A_2BB'O_6$, essa descrição é especialmente relevante porque a conectividade B–O–B', o grau de ordenamento B/B' e as rotações/inclinações octaédricas modulam parâmetros estruturais diretamente ligados às interações de troca e à hibridização metal–oxigênio, estabelecendo a base estrutural para a interpretação das propriedades investigadas ao longo da tese.

Assim, esta seção apresenta, inicialmente, os conceitos básicos de cristalografia, em seguida discute a estrutura perovskita dupla em sua formulação geral e, por fim, focaliza o grupo espacial $Pnma$, que constitui o referencial estrutural adotado para a descrição do composto investigado nesta tese.

2.1.1 Conceitos de cristalografia

A cristalografia constitui o arcabouço conceitual para a descrição da matéria condensada em termos de sua periodicidade espacial. Um cristal pode ser definido como um arranjo periódico de átomos ou íons no espaço tridimensional, cuja repetição é representada matematicamente por uma rede de Bravais. Cada ponto desta rede equivale à translação periódica de uma unidade fundamental, denominada célula unitária, que contém os elementos necessários para reconstruir toda a estrutura cristalina por meio das operações de translação [33].

A célula unitária é caracterizada pelos parâmetros de rede: três vetores fundamentais \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , com respectivos comprimentos a , b e c , e pelos ângulos interaxiais α , β e γ . A combinação desses parâmetros permite classificar os cristais em sete sistemas cristalinos (cúbico, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico, triclinico, trigonal e hexagonal), os quais expressam as possíveis simetrias geométricas básicas que uma estrutura periódica pode apresentar, conforme ilustrado na Figura 1.

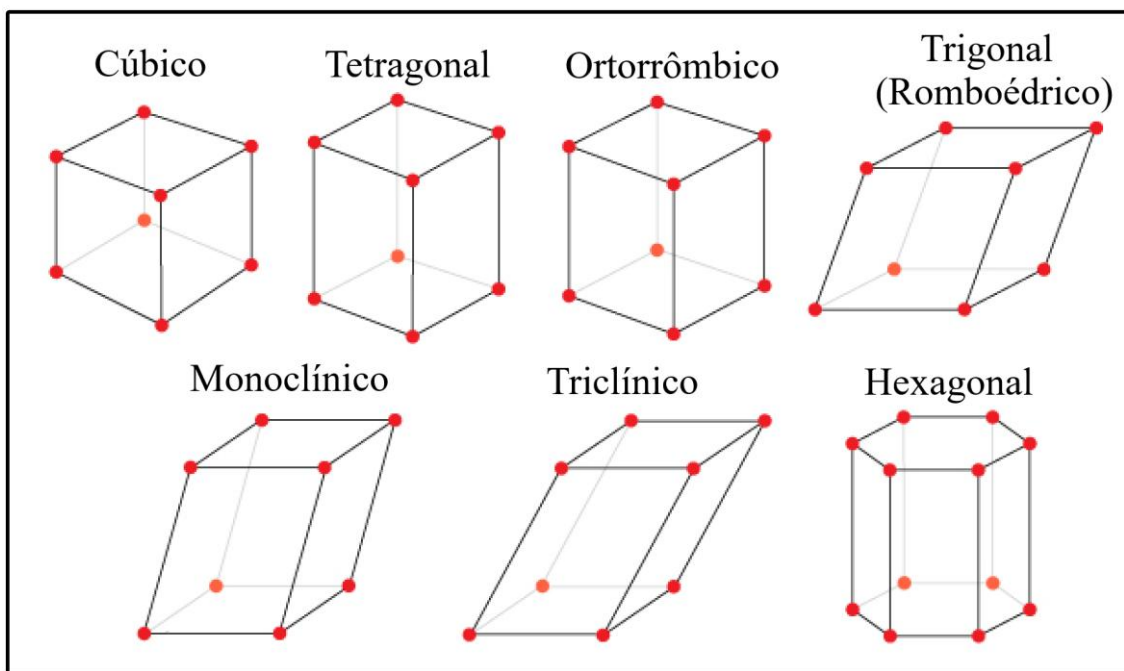


Figura 1 – Representação esquemática das células unitárias associadas aos sete sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, trigonal (romboédrico), monoclinico, triclinico e hexagonal. Cada sistema é definido pelas relações de igualdade/desigualdade entre os parâmetros de rede a , b e c e pelos ângulos interaxiais α , β e γ . Os pontos destacados indicam posições de nós da rede cristalina. Adaptada de [34].

A descrição completa de uma rede cristalina requer também a consideração de suas simetrias internas, expressas pelas operações de simetria — rotações, inversões, reflexões e rotações-inversões — que, combinadas com as translações da rede, dão origem aos grupos espaciais. Existem 230 grupos espaciais distintos, cada um descrevendo um conjunto único de simetrias capazes de determinar não apenas a aparência macroscópica do cristal, mas também restrições fundamentais sobre suas propriedades físicas, como os modos vibracionais, o comportamento eletrônico e as possíveis ordenações magnéticas. Com esse arcabouço cristalográfico em mãos, passa-se, a seguir, à descrição da estrutura do tipo perovskita e de sua generalização para perovskitas duplas.

2.1.2 Estrutura perovskita dupla

A estrutura perovskita, de fórmula geral ABO_3 , consiste em uma rede tridimensional de octaedros BO_6 compartilhando vértices, a qual delimita cavidades dodecaédricas ocupadas pelos cátions A. No limite aristotípico, a fase cúbica ideal apresenta grupo espacial $Pm-3m$, com os íons B no centro do octaedro, os íons O nos vértices e o cátion A no centro da cavidade dodecaédrica — vista na Figura 2 (a).

O arcabouço de octaedros BO_6 ligados por vértices combina robustez topológica com elevada maleabilidade química: variações de raio iônico e de valência nos sítios A e B podem ser acomodadas por distorções cooperativas — rotações/inclinações (*tilts*) e deformações internas — sem ruptura das ligações B–O. Em primeira aproximação, a viabilidade geométrica dessa rede é frequentemente discutida pelo fator de tolerância de Goldschmidt t , definido pela Equação (1):

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_B + r_O)}, \quad (1)$$

em que r_A , r_B e r_O são os raios iônicos efetivos (na coordenação apropriada) dos sítios A, B e do oxigênio, respectivamente. Valores de t próximos da unidade descrevem um limite quase cúbico; reduções de t indicam a emergência de padrões de *tilts* e a consequente redução de simetria cristalina [35,36].

A generalização $A_2BB'O_6$ (perovskita dupla) emerge quando dois cátions quimicamente distintos ocupam o subarranjo octaédrico do sítio B, formando uma rede de octaedros BO_6 e $B'O_6$ que compartilham vértices, com ordenamento B/B' — tipicamente do tipo *rock-salt* — ou com ordenamento incompleto devido à desordem catiônica. A duplicação do subarranjo B produz uma superestrutura na qual B e B' alternam-se em sub-redes interpenetrantes; no limite cúbico e totalmente ordenado (sem *tilts*), a simetria é $Fm-3m$. Quando rotações/inclinações dos octaedros passam a ocorrer, a simetria é rebaixada conforme o padrão adotado, o qual pode ser descrito de modo conciso pela notação de Glazer, na forma $a^\pm b^\pm c^\pm$, em que expoentes + e – denotam rotações em fase e fora de fase entre octaedros vizinhos, respectivamente, e 0 indica ausência de rotação. Essas distorções modulam os comprimentos de ligação B–O e os ângulos de ligação B–O–B', parâmetros geométricos cruciais para a conectividade estrutural e, por consequência, para propriedades eletrônicas e magnéticas do material [37].

A propensão ao ordenamento B/B' decorre, em primeira linha, de contrastes de valência formal ΔZ e de raio iônico Δr entre os cátions de metais de transição: aumentos de ΔZ e Δr tendem a elevar o ganho eletrostático e a reduzir a penalidade elástica associada à segregação de B e B' em sub-redes distintas. O grau de ordenamento é, em geral, controlado por condições termodinâmicas e cinéticas de síntese (temperatura, tempo de tratamento térmico e atmosfera), sendo comum a presença de fração finita de defeitos anti-sítio, mesmo quando o ordenamento é significativo [38]. No caso do LCMO, a alternância Co^{2+}/Mn^{4+} é particularmente propícia ao ordenamento, pois combina cargas distintas e raios iônicos contrastantes na coordenação VI. Pode-se estimar o fator de tolerância no LCMO através dos raios iônicos tabulados por Shannon como referência [39], valores típicos são $r_{Co^{2+}} \approx 0,745 \text{ \AA}$ (*high spin*, coordenação VI), $r_{Mn^{4+}} \approx 0,53 \text{ \AA}$ (coordenação VI) e $r_{La^{3+}} \approx 1,36 \text{ \AA}$ (coordenação XII). Considerando um sítio B efetivo para a perovskita dupla, com $r_B \approx (r_{Co^{2+}} + r_{Mn^{4+}})/2$, obtém-se para o fator de tolerância $t \approx 0,96$, valor consistente com a presença de *tilts* octaédricos e redução de simetria em condições usuais de síntese.

Nesse contexto, o composto LCMO pode ser descrito como uma rede de octaedros BO_6 e $B'O_6$ conectados por vértices, na qual o sítio A é ocupado pelo lantânio. Em primeira aproximação, o La^{3+} apresenta configuração $4f^0$ e coordenação XII, desempenhando função primariamente estrutural: ele estabiliza o arcabouço cristalino e controla, de forma indireta, a métrica da rede e as distorções dos octaedros (rotações, inclinações e variações de volume), que por sua vez determinam ângulos B–O–B' e comprimentos de ligação. Do ponto de vista de ligação química,

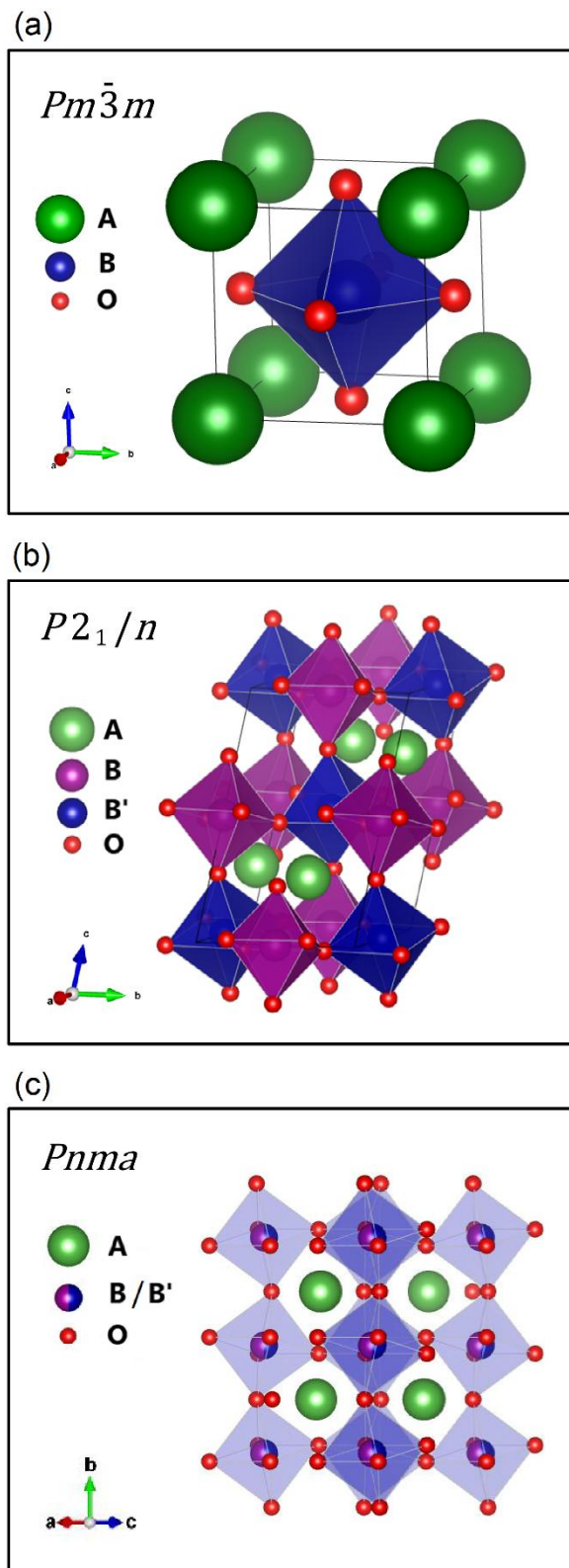


Figura 2 – Representações estruturais geradas no VESTA [40] para (a) uma perovskita ideal no grupo espacial $Pm\bar{3}m$, (b) uma perovskita dupla ordenada no grupo espacial $P2_1/n$ (c) a fase ortorrômbica no grupo espacial $Pnma$, construída a partir do arquivo CIF obtido a partir dos dados de XRD. As esferas representam os sítios A, B e B', enquanto os poliedros destacam os octaedros BO_6 e $B'O_6$.

as interações La–O podem ser tratadas como predominantemente iônicas, admitindo-se uma componente covalente residual associada sobretudo à hibridização entre O–2*p* e estados vazios La–5*d*; essa contribuição, contudo, não constitui o principal canal para as respostas magnéticas e espectroscópicas de baixa energia abordadas neste trabalho. Em contraste, os sítios B e B' — ocupados por cobalto e manganês — concentram os graus de liberdade eletrônicos relevantes, pois seus estados 3*d* governam a estrutura de valência e as propriedades magnéticas e espectroscópicas do material. A neutralidade de carga e a estequiometria favorecem o quadro Co²⁺–Mn⁴⁺, no qual emergem momentos magnéticos locais e interações de troca intensas. Além disso, as bordas *L*_{2,3} do cobalto e do manganês são dominadas por transições dipolares 2*p* → 3*d*, de modo que XAS e RIXS nessas bordas acessam diretamente a ocupação 3*d*, o campo cristalino, a estrutura multipletada e excitações intra-atômicas, justificando a centralidade desses sítios na interpretação espectroscópica. O oxigênio, por sua vez, atua como ligante essencial e mediador das interações entre os metais de transição, uma vez que os orbitais O–2*p* hibridizam com Co–3*d* e Mn–3*d*, conferindo caráter iônico–covalente pronunciado às ligações Co–O e Mn–O. Essa mistura 3*d*–2*p* controla simultaneamente a covalência efetiva, a redistribuição de carga metal–ligante e a intensidade das interações de troca ao longo de caminhos B–O–B', tornando os parâmetros geométricos locais determinantes para a resposta magnética e para variações espectroscópicas. Nesse sentido, ainda que o oxigênio seja frequentemente aproximado como O²⁻ em uma descrição iônica, a espectroscopia na borda *K* do oxigênio (transições 1*s* → 2*p*) é sensível ao caráter O–2*p* dos estados desocupados e, portanto, à hibridização com 3*d*, permitindo correlacionar alterações sutis de covalência e transferência de carga com mudanças estruturais e magnetoelásticas no LCMO.

2.1.3 Grupo espacial *Pnma*

O grupo espacial *Pnma* (nº 62, sistema ortorrômbico, centrosimétrico) descreve uma classe ampla de perovskitas distorcidas em que a rede de octaedros BO₆ apresenta rotações e inclinações cooperativas (*tilts*) [41]. Do ponto de vista cristalográfico, *Pnma* pode ser entendido como um subgrupo do arístotipo cúbico *Pm-3m*, estabilizado quando a rede octaédrica acomoda desajustes geométricos por meio de rotações rígidas aproximadamente preservando a conectividade por vértices. Na notação de Glazer, o padrão de *tilts* característico

é usualmente descrito como $a^-b^+a^-$ (equivalente, por permutação de eixos, a $a^-a^-c^+$), isto é, duas direções com rotações fora de fase (expoente $-$) e uma direção com rotação em fase (expoente $+$), o que reduz a simetria em relação ao limite cúbico [37, 38].

Um traço geométrico recorrente dessa distorção é a relação pseudocúbica aproximada entre os parâmetros de rede, $a \approx \sqrt{2} a_p, b \approx 2 a_p, c \approx \sqrt{2} a_p$, em que a_p denota a aresta da célula pseudocúbica [42]. A intensidade global da distorção pode ser convenientemente quantificada por um parâmetro de ortorrombicidade δ , definido a partir de a e c . Uma escolha frequente é descrita na Equação (2):

$$\delta = \frac{2(a - c)}{a + c}, \quad (2)$$

grandeza adimensional cuja magnitude tende a crescer com o aumento da amplitude dos *tilts*, sendo útil para comparar amostras ou condições externas (por exemplo, temperatura, pressão ou tensão epitaxial) [38].

Em $Pnma$, a redução de simetria acarreta duas consequências estruturais centrais. A primeira é a diferenciação de oxigênios em pelo menos dois sítios cristalograficamente não equivalentes, usualmente denotados O(1) e O(2), refletindo tanto a presença de *tilts* quanto deformações internas do octaedro BO_6 . A segunda é o desvio do ângulo de ligação entre os metais de transição em relação a 180° , de modo que o ângulo B–O–B (ou B–O–B', em perovskitas duplas) passa a ser controlado pela amplitude e pela fase relativa das rotações cooperativas. Em refinamentos da estrutura cristalina pelo método de Rietveld, essas características são capturadas por a, b e c , pelas coordenadas fracionárias nos sítios de Wyckoff e pelos parâmetros de deslocamento atômico (por exemplo, U_{iso} ou o tensor U_{ij}), além de relações geométricas derivadas como comprimentos B–O e ângulos B–O–B'. Nas perovskitas ortorrômbricas que se formam no grupo espacial $Pnma$, é comum encontrar a distribuição de sítios A em $4c$, B em $4b$, O(1) em $4c$ e O(2) em $8d$, o que formaliza a existência de dois ambientes de oxigênio e viabiliza distorções internas consistentes com o padrão $a^-b^+a^-$ [37,38].

Em perovskitas duplas $A_2BB'O_6$, um ponto conceitual crucial é distinguir $Pnma$ de $P2_1/n$. O grupo espacial $P2_1/n$ (monoclínico) — visto na Figura 2 (b) — é a descrição cristalográfica usual do ordenamento *rock-salt* de longo alcance no subarranjo B/B', no qual B e B' ocupam sítios cristalográficos distintos e surgem nos padrões de XRD reflexões de superestrutura associadas à alternância periódica. Em contraste, $Pnma$ — visto na Figura 2 (c) — descreve,

no nível da estrutura média, um único sítio B compartilhado por B e B' com ocupações fracionárias, isto é, ausência de ordenamento *rock-salt* de longo alcance detectável pela difração na escala da célula média — ainda que correlações locais de curto alcance possam existir sem produzir periodicidade.

A vizinhança local em *Pnma*, expressa por comprimentos B–O e ângulos B–O–B', é determinante para a hibridização entre orbitais 3d do metal de transição e estados 2p do oxigênio. Em particular, a redução do ângulo de ligação em relação a 180° tende a alterar a sobreposição efetiva e a modular as integrais de transferência relevantes para a química de ligação entre os metais de transição, frequentemente parametrizadas, em descrições de *cluster*, por $V(e_g)$ e $V(t_{2g})$ [43]. Em um sistema como LCMO, quando descrito em *Pnma* com desordem no sítio B, a mistura estatística de Co^{2+} e Mn^{4+} implica que o cristal não se separa, em média, em sub-redes perfeitamente ordenadas; ainda assim, a estequiometria global 1:1 favorece a predominância estatística de conectividades Co–O–Mn, ao passo que unidades Co–O–Co e Mn–O–Mn surgem como consequências naturais de defeitos de anti-sítio, com impacto direto em grandezas magnéticas macroscópicas como a magnetização de saturação e a temperatura crítica.

Na Figura 3, apresenta-se uma ampliação do difratograma de pó de LCMO obtido por XRD utilizando radiação síncrotron, em que os pontos pretos correspondem à intensidade observada I_{obs} e a linha vermelha à intensidade calculada I_{calc} assumindo o grupo espacial monoclinico ordenado $P2_1/n$, para energia incidente $E = 19$ keV. No trabalho de Coutrim et al [16], cuja rota de síntese por reação em estado sólido é análoga à adotada neste estudo, os autores selecionam $E = 19$ keV (isto é, $\lambda \approx 0,6525$ Å) justamente para maximizar as intensidades e, assim, aumentar a sensibilidade experimental a reflexões fracas de superestrutura associadas ao ordenamento B/B' previsto em $P2_1/n$. Nessa condição, o padrão de difração calculado prevê a emergência de uma super-reflexão característica (indicada na figura como 012), porém a varredura experimental não evidencia qualquer pico correspondente acima do *background*, apesar do experimento ter sido realizado com aquisições prolongadas nas regiões de 2θ onde tais sinais deveriam ocorrer. A ausência sistemática dessas super-reflexões — esperadas no cenário monoclinico ordenado e ausentes no cenário ortorrômbico desordenado — sustenta a interpretação de arranjo desordenado de Co e Mn no subarranjo octaédrico e, conseqüentemente, a adoção de *Pnma* como modelo estrutural para o refinamento. Em consonância com esse critério experimental reportado na literatura e considerando a

similaridade de síntese, adota-se igualmente *Pnma* como descrição estrutural de referência neste trabalho.

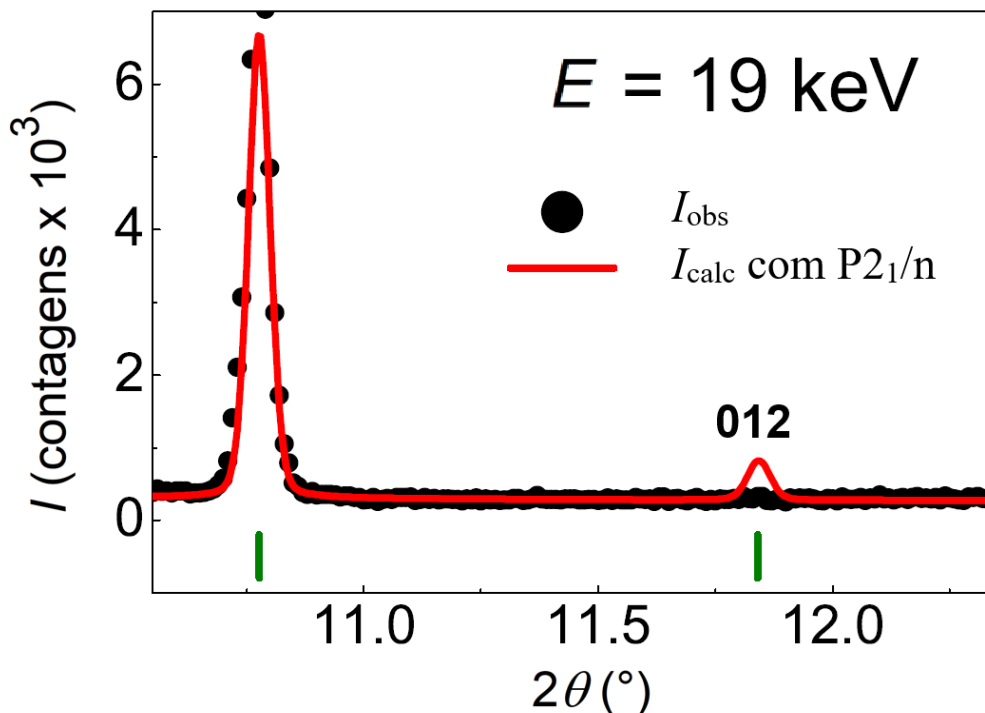


Figura 3 – Ampliação do padrão de XRD síncrotron em pó de LCMO obtido com $E = 19$ keV, comparando a intensidade observada I_{obs} (pontos) e a intensidade calculada I_{calc} (linha vermelha) para o modelo monoclinico $P2_1/n$. A super-reflexão 012, prevista nesse grupo espacial e intensificada pela escolha de alta energia para evidenciar reflexões fracas de superestrutura associadas ao ordenamento B/B', não é observada experimentalmente na região indicada, em contraste com o refinamento. Os marcadores verdes indicam posições esperadas de reflexões na janela ampliada. Adaptada de [16].

2.2 Propriedades magnéticas e acoplamentos funcionais em sólidos

O magnetismo em sólidos emerge da organização coletiva de momentos magnéticos eletrônicos e de sua interação com o ambiente cristalino. Em materiais contendo íons de metais de transição, o caráter parcialmente localizado dos elétrons $3d$ favorece a formação de momentos locais e torna a resposta magnética especialmente sensível a detalhes estruturais, como comprimentos de ligação, ângulos B–O–B' e distorções octaédricas. Essa sensibilidade

estabelece uma ponte direta entre estrutura e magnetismo, na qual o estado de ordenamento magnético pode ser modulado por perturbações externas (temperatura e campo) e, reciprocamente, pode induzir ajustes estruturais mensuráveis por meio de acoplamentos magnetoelásticos. Nesse contexto, a descrição do magnetismo não se reduz à identificação de uma fase ordenada, mas envolve compreender as escalas microscópicas que definem os mecanismos de interação e as grandezas macroscópicas observáveis.

2.2.1 Origem microscópica do magnetismo

A origem microscópica do magnetismo em sólidos está associada ao momento de dipolo magnético dos elétrons, que possui duas contribuições fundamentais: (i) a contribuição orbital, ligada ao momento angular orbital \mathbf{L} , e (ii) a contribuição de spin, ligada ao momento angular de spin \mathbf{S} . A escala natural para ambas é o magneton de Bohr μ_B , definido em unidades SI pela Equação (3):

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}, \quad (3)$$

em que e é a carga elementar, \hbar é a constante de Planck reduzida e m_e é a massa do elétron. No regime atômico de acoplamento LS (Russell–Saunders), as expressões vetoriais usuais são mostradas na Equação (4):

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_L &= -\mu_B \frac{\mathbf{L}}{\hbar}, \\ \boldsymbol{\mu}_S &= -g_s \mu_B \frac{\mathbf{S}}{\hbar}, \end{aligned} \quad (4)$$

onde $g_s \approx 2$ é o fator giromagnético do spin [44,45]. Definindo o momento angular total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, o acoplamento efetivo entre \mathbf{J} e o momento magnético é parametrizado pelo fator de Landé g_J , dado pela Equação (5):

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (5)$$

Nesse formalismo, o momento magnético efetivo (empregado, por exemplo, na análise paramagnética em regimes de momentos locais) assume a forma da Equação (6):

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}. \quad (6)$$

Essas definições estabelecem a ponte entre a descrição atômica (números quânticos L , S e J) e observáveis termodinâmicos extraídos de medidas macroscópicas.

Como o momento magnético total resulta da soma das contribuições orbital e de spin, $\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S$, a importância efetiva de cada termo em um sólido depende, entre outros fatores, do ambiente cristalino e do acoplamento spin-órbita. Em íons $3d$ sob coordenação aproximadamente octaédrica, o campo cristalino frequentemente suprime o grau de liberdade orbital (*quenching*), de modo que a contribuição efetiva associada a \mathbf{L} para $\boldsymbol{\mu}$ é reduzida e o fator g tende a valores próximos de 2. Entretanto, quando o estado fundamental preserva degenerescência orbital e/ou quando o acoplamento spin-órbita é relevante, pode ocorrer um “desapagamento” (*unquenching*) parcial do momento orbital, o que se manifesta em anisotropia magnetocristalina e em desvios mensuráveis de g .

A passagem do nível microscópico para o nível macroscópico consiste em reconhecer que o momento magnético relevante em uma amostra é a soma vetorial de um grande número de dipolos locais, cuja orientação e magnitude efetiva são moduladas pelo campo externo \mathbf{H} e pelas interações internas do material. Assim, para tratar a resposta de forma contínua e compatível com o formalismo eletromagnético, é conveniente substituir a descrição de momentos magnéticos discretos por uma grandeza de campo que represente a densidade volumétrica de momento de dipolo magnético do material. Essa escolha permite escrever as equações constitutivas em forma local e separar, de modo explícito, a excitação aplicada da resposta material, o que motiva a introdução da magnetização \mathbf{M} e sua conexão com o campo de indução magnética \mathbf{B} e o campo \mathbf{H} no regime magnetostático.

Sendo assim, no nível contínuo, define-se \mathbf{M} como o momento de dipolo magnético $\boldsymbol{\mu}$ por unidade de volume V , isto é, $\mathbf{M} = \boldsymbol{\mu}/V$. Em unidades SI, \mathbf{B} e \mathbf{H} relacionam-se de acordo com a Equação (7):

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (7)$$

em que μ_0 é a permeabilidade do vácuo. Essa identidade separa, de modo conceitualmente útil, a excitação aplicada (descrita por \mathbf{H}) da resposta intrínseca do material (codificada em \mathbf{M}). No regime linear e isotrópico, escreve-se $\mathbf{M} = \chi_v \mathbf{H}$, onde χ_v é a susceptibilidade magnética volumétrica [44,45].

2.2.2 Ordenamentos magnéticos de longo alcance

A noção de ordenamento magnético de longo alcance está associada ao estabelecimento de correlações coerentes entre momentos magnéticos em distâncias muito superiores ao espaçamento interatômico. Em termos físicos, um sistema apresenta ordem de longo alcance quando uma grandeza que caracteriza a orientação média dos momentos — o parâmetro de ordem — torna-se diferente de zero abaixo de uma temperatura crítica, refletindo a quebra espontânea de simetria rotacional de spin no estado de equilíbrio. Uma maneira formal de expressar esse conceito é por meio da função de correlação de spins $\langle \mathbf{S}(0) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}) \rangle$, em que $\mathbf{S}(\mathbf{r})$ representa o vetor de spin (ou momento magnético local) no sítio localizado na posição \mathbf{r} , $\mathbf{S}(0)$ é o spin em um sítio de referência escolhido como origem, e \mathbf{r} denota o vetor de separação entre os dois sítios. Na presença de ordem de longo alcance, essa correlação tende a um valor finito quando $r \rightarrow \infty$, ao passo que, na ausência de ordem, ela decai para zero [44,45]. Essa distinção também permite separar regimes de ordem de curto alcance — em que existem correlações locais relevantes, porém confinadas a um comprimento de correlação finito — de regimes realmente ordenados, nos quais uma única configuração de simetria reduzida domina a amostra em escala macroscópica.

A origem microscópica do ordenamento de longo alcance reside em interações efetivas entre os momentos magnéticos, que podem ser descritas, em primeira aproximação, por modelos de troca. Um ponto de partida frequente é um Hamiltoniano efetivo do tipo Heisenberg, no qual a energia do sistema depende do produto escalar entre spins em sítios distintos, com constantes de troca J_{ij} que incorporam a física eletrônica subjacente. O sinal e a magnitude de J_{ij} determinam se a interação favorece alinhamento paralelo ou antiparalelo e, conseqüentemente, qual padrão de ordenamento é estabilizado. Em materiais reais, sobretudo óxidos de metais de transição, essas constantes não são parâmetros arbitrários: elas refletem a competição entre mecanismos de troca e a conectividade estrutural que define caminhos de interação entre sítios magnéticos.

Do ponto de vista fenomenológico, os estados magneticamente ordenados emergem, em geral, abaixo de uma temperatura crítica, quando as flutuações térmicas deixam de dominar e as interações de troca passam a impor uma orientação coletiva aos momentos magnéticos. O caso mais direto é o ferromagnetismo, ao qual a temperatura crítica é comumente chamada de temperatura de Curie T_C — cuja curva característica pode ser vista na Figura 4 (a): ao resfriar

o sistema abaixo de T_C , as interações de troca passam a dominar as flutuações térmicas e os momentos magnéticos desenvolvem um alinhamento médio paralelo, de modo que surge uma magnetização espontânea não nula; isto é, $\mathbf{M} \neq 0$ mesmo para $\mathbf{H} = 0$. Essa magnetização espontânea constitui uma assinatura macroscópica do ordenamento ferromagnético, embora, em amostras reais, a resposta em campo baixo seja frequentemente condicionada pela formação de domínios e pela anisotropia magnetocristalina. No antiferromagnetismo — cuja curva característica pode ser vista na Figura 4 (b) —, a ordem também é de longo alcance, mas é descrita por duas (ou mais) sub-redes cujas magnetizações se alinham antiparalelamente, de modo que a magnetização líquida tende a se cancelar no equilíbrio, embora persista um parâmetro de ordem associado à diferença entre sub-redes, com transição caracterizada pela temperatura de Néel T_N (temperatura crítica do antiferromagnetismo). No ferrimagnetismo, há igualmente sub-redes antiparalelas, porém com magnitudes distintas, resultando em magnetização líquida não nula abaixo de T_C . Acima da temperatura crítica correspondente, o sistema retorna ao regime paramagnético, no qual não há magnetização espontânea ($\mathbf{M} = 0$ em $\mathbf{H} = 0$) e os momentos magnéticos permanecem desordenados no equilíbrio térmico, alinhando-se apenas parcialmente sob a ação de um campo aplicado [44,45].

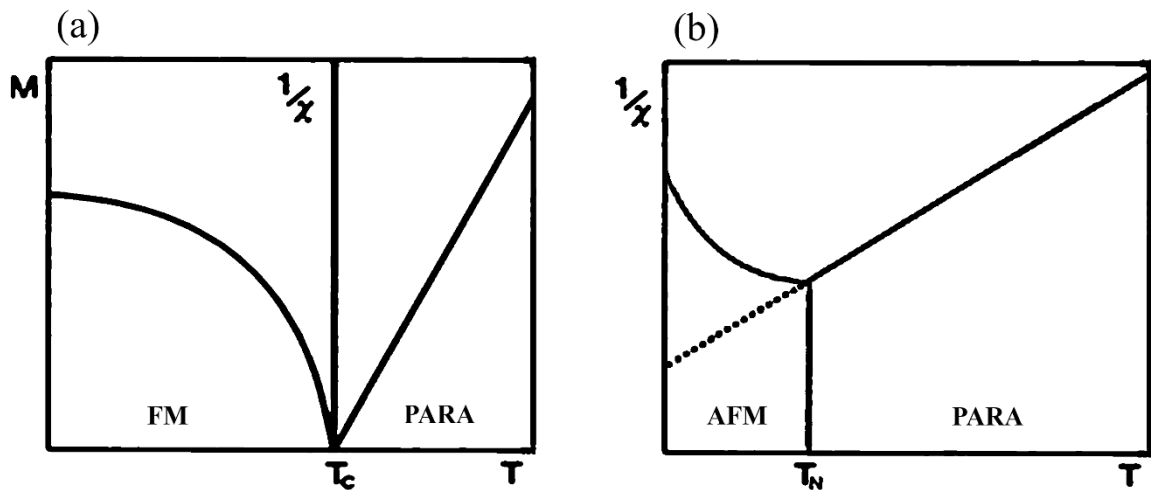


Figura 4 – Curva típica da resposta magnética em função da temperatura. (a) Para um ferromagneto, a magnetização espontânea diminui com o aquecimento e se anula em T_C . (b) Para um antiferromagneto, a curva exibe uma mudança característica na vizinhança de T_N ; a linha pontilhada indica a extrapolação do comportamento linear. Adaptada de [46].

Em amostras macroscópicas, a magnetização espontânea abaixo de T_C não implica, em geral, um estado uniformemente magnetizado em todo o volume (domínio único). No regime de bulk, é energeticamente favorável subdividir o material em múltiplos domínios, de modo a reduzir a

energia magnetostática associada aos campos formados. Assim, diferentes regiões assumem orientações distintas de \mathbf{M} (em geral próximas a eixos fáceis definidos pela anisotropia magnetocristalina), separadas por paredes de domínio nas quais a direção de \mathbf{M} varia continuamente. Cada domínio apresenta magnetização aproximadamente uniforme, enquanto as interfaces entre domínios acomodam a rotação espacial de \mathbf{M} .

Sob a ação de um campo aplicado \mathbf{H} , a evolução da magnetização macroscópica resulta da combinação entre (i) movimento de paredes de domínio e (ii) rotação da magnetização dentro dos domínios. Em campos baixos, tende a predominar o deslocamento das paredes: domínios cuja magnetização possui maior projeção ao longo de \mathbf{H} crescem às custas de domínios desfavoráveis, produzindo um aumento de \mathbf{M} com custo energético relativamente pequeno. À medida que o campo aumenta, a rotação se torna mais relevante, pois o sistema busca minimizar a energia de Zeeman, $E_Z = -\mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}$, sendo a tendência de alinhamento governada pelo torque magnético $\boldsymbol{\tau} = \mu_0 V \mathbf{M} \times \mathbf{H}$. Em termos físicos, esse torque promove a rotação de \mathbf{M} em direção à \mathbf{H} , enquanto a anisotropia magnetocristalina, a troca e a magnetostática impõem barreiras e caminhos preferenciais para essa reorientação [44,45]. Em materiais reais, as “fronteiras” relevantes incluem não apenas paredes de domínio, mas também contornos de grão, defeitos e tensões internas, que atuam como centros de ancoragem (*pinning*) e podem tornar o movimento das paredes descontínuo, produzindo saltos irreversíveis de magnetização e contribuindo diretamente para a coercividade e a remanência observadas em ciclos de histerese.

2.2.3 Susceptibilidade paramagnética e lei de Curie–Weiss

Em muitos sólidos, a resposta magnética em altas temperaturas é dominada por flutuações térmicas que impedem a estabilização de qualquer ordenamento magnético de longo alcance. Nessa condição, para T suficientemente acima da temperatura de Curie T_C ou da temperatura de Néel T_N e sob campos externos fracos, o material se encontra no regime paramagnético e sua resposta pode ser tratada, em primeira aproximação, como linear e reversível. A grandeza natural para quantificar essa resposta é a susceptibilidade molar χ_m , definida como a razão entre a magnetização molar \mathbf{M}_m e o campo aplicado \mathbf{H} no limite de campo baixo, cuja unidade no SI é $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$. Em termos operacionais, define-se o módulo da magnetização molar através da Equação (8):

$$M_m = \frac{\mu}{n}, \quad (8)$$

onde μ é o momento magnético total medido (unidade SI: A m²) e n é a quantidade de matéria (em mol). A susceptibilidade molar é então expressa pela Equação (9)(10):

$$\chi_m = \frac{M_m}{H}, \quad (9)$$

com H denotando o módulo do campo aplicado [44,45]. Essa forma é particularmente conveniente em magnetometria, pois evita a necessidade de converter o sinal para magnetização volumétrica a partir do volume geométrico da amostra, reduzindo incertezas associadas à porosidade, à forma efetiva e a fatores de desmagnetização quando se busca a resposta estritamente linear.

Para sólidos com momentos locais bem definidos e em uma janela de temperaturas suficientemente acima das temperaturas críticas, a susceptibilidade é bem descrita, em primeira aproximação, pela lei de Curie–Weiss. No modelo de Weiss (campo molecular), introduz-se um campo interno proporcional à própria magnetização, levando, no regime paramagnético, à Equação (10):

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta_{CW}}, \quad (10)$$

em que C é a chamada constante de Curie e θ_{CW} é a temperatura de Curie-Weiss (que, em aproximação de campo médio para ferromagnetos simples, satisfaz $\theta_{CW} = T_C$). Na prática experimental, esporadicamente é necessário empregar a forma “modificada” da Equação (10), que inclui um termo de fundo aproximadamente independente da temperatura, dada pela Equação (11):

$$\chi_m(T) = \frac{C}{T - \theta_{CW}} + \chi_0. \quad (11)$$

O termo χ_0 agrega contribuições diamagnéticas (caroços iônicos e ligações), contribuições paramagnéticas de Van Vleck (associadas à mistura de estados excitados pelo campo, frequentemente relevantes em íons com multipletos próximos) e, em materiais metálicos, uma contribuição de Pauli. Em óxidos isolantes com momentos locais, χ_0 tende a ser dominada por diamagnetismo e Van Vleck, ao passo que a componente de Pauli não é, em geral, a

contribuição principal. Entretanto, em óxidos que apresentam estritamente metais de transição 3d, χ_0 costuma ser relativamente pequeno e pode, muitas vezes, ser desprezado [47,48].

A extração experimental de C , θ_{CW} e χ_0 é usualmente realizada por ajuste dos dados em uma janela paramagnética suficientemente acima de T_C ou T_N , onde a hipótese de resposta linear e de momentos aproximadamente desacoplados é mais apropriada. Uma forma equivalente de apresentar o procedimento é inverter a expressão de Curie–Weiss mostrada na Equação (12):

$$(\chi_m - \chi_0)^{-1} = \frac{T - \theta_{CW}}{C}, \quad (12)$$

de modo que um gráfico de $(\chi_m - \chi_0)^{-1}$ em função de T deve ser aproximadamente linear no regime paramagnético. Quando χ_0 é pequeno frente ao termo de Curie, como costuma ocorrer para sistemas com íons 3d, utiliza-se por vezes $1/\chi_m$ como aproximação visual [47,48].

Essa discussão é coerente com a distinção fenomenológica entre fases magnéticas quando se observa o comportamento de \mathbf{M} na ausência de campo externo. Em materiais paramagnéticos, para $\mathbf{H} = 0$ e em equilíbrio térmico, obtém-se $\mathbf{M} = 0$; sob aplicação de \mathbf{H} , contudo, surge um alinhamento médio governado pela competição entre a energia de Zeeman e a agitação térmica, com escala $k_B T$. Em ferromagnetos, por sua vez, observa-se magnetização espontânea abaixo de uma temperatura crítica T_C , caracterizando a transição entre um estado desordenado (alta temperatura) e um estado ordenado (baixa temperatura). Desse modo, as expressões de Curie–Weiss descrevem a resposta no regime desordenado (paramagnético), enquanto a emergência de $\mathbf{M} \neq 0$ em $\mathbf{H} = 0$ sinaliza o ordenamento espontâneo em $T < T_C$.

O parâmetro θ_{CW} resume, em nível de campo médio, o sinal e a escala energética das interações efetivas entre momentos locais: valores $\theta_{CW} > 0$ indicam, em regra, predominância de correlações ferromagnéticas, enquanto $\theta_{CW} < 0$ sugere predominância antiferromagnética. Importa notar que θ_{CW} não coincide necessariamente com a temperatura crítica do ordenamento (T_C em ferromagnetos/ferrimagnetos, T_N em antiferromagnetos). Em sistemas com frustração, baixa dimensionalidade, desordem química ou presença de *clusters* magnéticos, é comum observar $|\theta_{CW}|$ significativamente maior do que a temperatura de transição [44,45].

A constante de Curie codifica a escala do momento local termicamente acessado e, no SI, pode ser descrita pela Equação (13):

$$C = \frac{\mu_0 N_A \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B}, \quad (13)$$

onde μ_0 é a permeabilidade do vácuo, N_A é a constante de Avogadro, k_B é a constante de Boltzmann e μ_{eff} é o momento magnético efetivo associado à unidade de normalização adotada (por íon magnético ou por fórmula unitária). A partir de C , obtém-se a Equação (14):

$$\mu_{\text{eff}} = \left(\frac{3k_B C}{\mu_0 N_A} \right)^{1/2}. \quad (14)$$

Na literatura, é comum encontrar resultados em unidades cgs, nas quais χ_m é reportada em $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ (equivalentemente emu mol^{-1}) e C em $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$. Nessas unidades, emprega-se frequentemente a relação prática descrita pela Equação (15):

$$\mu_{\text{eff}}(\mu_B) = 2.828 \sqrt{C}, \quad (15)$$

com C em $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ e μ_{eff} expresso em magnetons de Bohr μ_B [44,45].

O momento efetivo obtido por Curie–Weiss representa um observável de alta temperatura, associado a flutuações locais termicamente acessíveis, e deve ser distinguido do momento ordenado no estado magneticamente ordenado, que corresponde a um valor médio no estado fundamental. Em materiais com mais de uma sub-rede magnética, e assumindo momentos efetivos contribuindo de forma aproximadamente independente no regime paramagnético, uma aproximação útil é a soma quadrática apresentada na Equação (16):

$$\mu_{\text{eff}}^2 \approx \mu_{\text{eff},1}^2 + \mu_{\text{eff},2}^2 + \mu_{\text{eff},3}^2 \dots \quad (16)$$

No caso de uma perovskita dupla com um cátion Co e um cátion Mn por fórmula unitária, obtém-se a Equação (17):

$$\mu_{\text{eff}}^2 \approx \mu_{\text{eff,Co}}^2 + \mu_{\text{eff,Mn}}^2, \quad (17)$$

desde que a janela de ajuste esteja suficientemente acima das correlações de curto alcance. Para íons $3d$ em coordenação octaédrica, uma estimativa inicial frequentemente empregada é a aproximação *spin-only* (ou seja, negligencia-se contribuição orbital), expressa pela Equação (18):

$$\mu_{\text{eff}} \approx g \sqrt{S(S+1)} \mu_B, \quad (18)$$

com $g \approx 2$ [47,48]. Assim, para Mn^{4+} ($3d^3$), tem-se $S = 3/2$ e $\mu_{\text{eff}} \approx 3.87 \mu_B$. Para Co^{2+} ($3d^7$) em configuração *high spin*, também se obtém $S = 3/2$ e o mesmo valor *spin-only*; entretanto, no cobalto a contribuição orbital pode ser parcialmente não extinta em campo cristalino octaédrico, elevando μ_{eff} para acima de $3.87 \mu_B$. Em consequência, a μ_{eff} por fórmula unitária pode exceder a estimativa baseada apenas em duas contribuições *spin-only*. Por outro lado, desordem catiônica e desvios de estequiometria de oxigênio podem alterar as frações relativas de estados de valência e de spins efetivos, afetando simultaneamente μ_{eff} e θ_{CW} ao modificar o conjunto de interações de troca dominantes no regime paramagnético.

2.2.4 Interações de troca em óxidos de metais de transição

A interação magnética entre íons em óxidos de metais de transição é, em grande parte dos casos, descrita de forma adequada por um hamiltoniano efetivo de spins localizados. Para pares de sítios vizinhos i e j , uma forma canônica é descrito pela Equação (19):

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (19)$$

em que \mathbf{S}_i é o operador de spin no sítio i e J_{ij} é a constante de troca efetiva. Nesta convenção, $J_{ij} > 0$ favorece alinhamento ferromagnético, enquanto $J_{ij} < 0$ favorece alinhamento antiferromagnético. Além do termo isotrópico de Heisenberg, podem ocorrer contribuições anisotrópicas, como o termo antissimétrico de Dzyaloshinskii–Moriya $\mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ e termos de anisotropia simétrica; em geral, tais contribuições estão associadas ao acoplamento spin-órbita e ao rompimento de simetria de inversão no elo magnético e tendem a ser subdominantes quando comparadas ao termo isotrópico [44,45].

Em perovskitas e óxidos $3d$ isolantes, o mecanismo dominante que determina J_{ij} raramente é a troca direta $d-d$ (devido às grandes separações intercatiônicas), mas sim a supertroca mediada por oxigênio, ao longo de elos B–O–B'. Nesse quadro, o acoplamento decorre de processos virtuais de *hopping* (salto) entre orbitais do metal e do ligante. Denotando, respectivamente, por $t_{pd\sigma}$ e $t_{pd\pi}$ as integrais de *hopping* metal–oxigênio relacionadas às ligações dos tipos σ e π , a amplitude efetiva metal–metal é controlada por combinações do tipo $t_{\text{eff}} \sim t_{pd}^2/\Delta$, em que Δ é uma energia de transferência de carga associada a excitações virtuais do tipo $d^n \rightarrow d^{n+1}L^{-1}$

(com L^{-1} representando um buraco na banda do ligante). O sinal e a magnitude de J_{ij} emergem do balanço entre (i) contribuições “cinéticas” (de natureza tipo Hubbard), controladas por t_{eff} e pela repulsão coulombiana local no metal U , e (ii) contribuições ferromagnéticas associadas, por exemplo, à energia de Hund no ligante $J_H^{(p)}$ e, dependendo do caso, à energia de Hund no cátion J_H . Esse conjunto de ideias é sumarizado, de maneira heurística, pelas regras de Goodenough–Kanamori–Anderson, que conectam ocupação orbital, simetria das ligações e geometria do elo ao caráter ferromagnético ou antiferromagnético da supertroca.

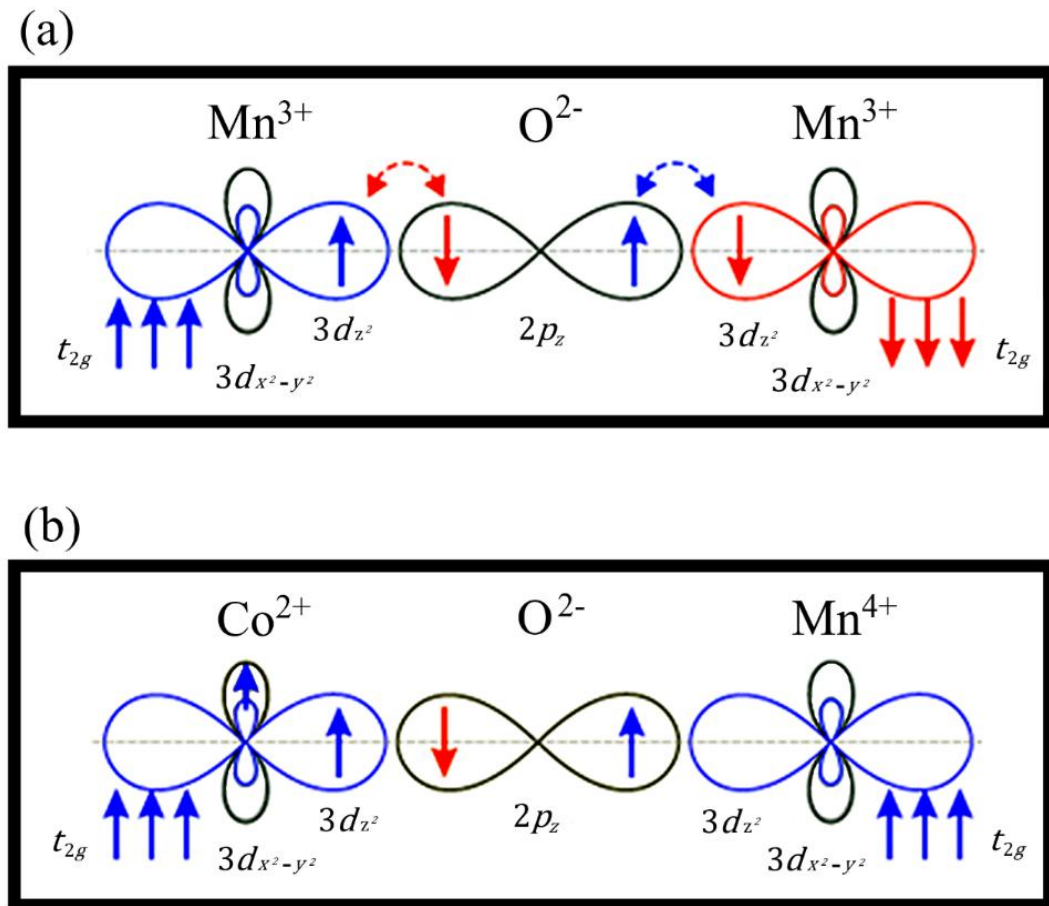


Figura 5 – Ilustração esquemática de mecanismos prototípicos de supertroca emelos B–O–B’ próximos a 180°, destacando o papel da sobreposição $3d$ – $2p$ e das ocupações eletrônicas. (a) Caso meio-cheio↔meio-cheio, exemplificado por Mn^{3+} – O^{2-} – Mn^{3+} , em que a transferência virtual via o mesmo orbital $2p$ do oxigênio favorece alinhamento antiparalelo dos spins e estabiliza acoplamento antiferromagnético. (b) Caso meio-cheio↔vazio, exemplificado por Co^{2+} – O^{2-} – Mn^{4+} , em que o *hopping* virtual de um orbital do Co^{2+} para um estado vazio do Mn^{4+} via $2p$ do oxigênio favorece alinhamento paralelo e estabiliza acoplamento ferromagnético. As setas indicam a polarização de spin e as curvas tracejadas representam processos de transferência virtual. Adaptada de [49].

Essas regras podem ser compreendidas a partir de dois regimes geométricos prototípicos. Para eles cujos ângulos são próximos a 180° , a superposição entre orbitais do metal e um mesmo orbital $2p$ do oxigênio maximiza a contribuição cinética: quando a transferência virtual ocorre entre orbitais efetivamente “sobrepostos” (por exemplo, meio-cheio \leftrightarrow meio-cheio), tende a prevalecer um acoplamento antiferromagnético — um exemplo esquemático é mostrado na Figura 5 (a); quando a transferência ocorre entre um orbital meio-cheio e um orbital vazio (ou completamente cheio, dependendo do caso), tende a resultar um acoplamento ferromagnético — um exemplo esquemático é mostrado na Figura 5 (b). Para eles próximos a 90° , a simetria frequentemente força os dois cátions a acoplarem-se a orbitais $2p$ ortogonais no oxigênio, o que suprime a via cinética antiferromagnética e torna relativamente mais importante a contribuição ferromagnética associada à Hund no ligante, levando, em muitos casos, a supertroca ferromagnética em geometrias de ângulo reto [11–15].

A dependência estrutural do acoplamento pode ser explicitada conectando a geometria cristalina às integrais $t_{pd\sigma}$ e $t_{pd\pi}$. Sendo B–O o comprimento de ligação cátion–oxigênio e $\theta = \text{B–O–B}'$ o ângulo do elo, é conveniente definir a deformação angular $\varphi \equiv 180^\circ - \theta$. Em termos qualitativos, $t_{pd\sigma}$ decresce fortemente com o aumento de B–O e com o crescimento de φ , ao passo que $t_{pd\pi}$ apresenta dependência angular distinta e, em muitos óxidos, menos sensível do que o canal σ . Conseqüentemente, *tilts* octaédricos típicos de estruturas ortorrômbicas, como as associadas a $Pnma$, ao reduzirem θ a partir de 180° , penalizam preferencialmente o canal $e_g\text{--}p\sigma\text{--}e_g$, podendo enfraquecer contribuições ferromagnéticas quando elas são dominadas por esse caminho, ao mesmo tempo em que deixam relativamente menos afetadas vias $t_{2g}\text{--}p\pi\text{--}t_{2g}$ [11–15].

No caso do composto LCMO, a descrição mais recorrente para o estado ordenado é Co^{2+} ($3d^7$, *high spin*) e Mn^{4+} ($3d^3$) em coordenação octaédrica. Nesse acoplamento, o Co^{2+} apresenta ocupação $t_{2g}^5 e_g^2$, com os orbitais e_g efetivamente meio-cheios, enquanto o Mn^{4+} apresenta $t_{2g}^3 e_g^0$, com e_g vazio. Ao longo de um elo Co–O–Mn próximo a 180° , o caminho $e_g(\text{Co})\text{--}p\sigma\text{--}e_g(\text{Mn})$ realiza precisamente a condição meio-cheio \leftrightarrow vazio, favorecendo acoplamento ferromagnético e oferecendo uma justificativa microscópica para o caráter ferromagnético isolante frequentemente reportado para esse sistema quando o ordenamento catiônico é elevado [21–23].

Entretanto, amostras reais podem apresentar desordem catiônica e desvios de estequiometria, que introduzem elos adicionais Co–O–Co e Mn–O–Mn, bem como a possibilidade de valências mistas (por exemplo, componentes Co^{3+} e Mn^{3+}). Esses canais adicionais tendem a competir com a supertroca ferromagnética dominante $\text{Co}^{2+}\text{--O--Mn}^{4+}$, tipicamente reduzindo a magnetização de saturação efetiva e modificando temperaturas características de ordenamento. Do ponto de vista estrutural, esse cenário é particularmente pertinente em perovskitas duplas $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$: no limite de ordenamento tipo *rock-salt* (frequentemente associado a simetrias como $P2_1/n$), a rede de primeiros vizinhos favorece predominantemente elos B–O–B'; já em arranjos mais desordenados (compatíveis com descrições efetivas em que B e B' compartilham o mesmo sítio cristalográfico), o número de elos B–O–B e B'–O–B' cresce e a competição magnética torna-se mais provável. Assim, distorções estruturais relativamente modestas podem produzir variações apreciáveis na temperatura crítica T_C e na magnetização de saturação M_S , especialmente quando o sistema se encontra próximo de um regime de competição entre rotas ferromagnéticas e antiferromagnéticas [44,45].

2.2.5 Anisotropia magnetocristalina, domínios e histerese

Uma consequência prática do ordenamento ferromagnético em amostras reais é que a magnetização raramente se estabelece como um único domínio uniforme: anisotropias e efeitos magnetostáticos favorecem a formação de domínios e condicionam processos de reversão.

Denomina-se anisotropia magnetocristalina a dependência direcional da energia magnética em função da orientação da magnetização \mathbf{M} relativamente à rede cristalina. Sua origem microscópica está associada ao acoplamento spin–órbita, frequentemente parametrizado por uma constante λ_{SO} , que vincula o spin eletrônico ao caráter orbital do estado e, na presença do campo cristalino, produz uma energia efetiva que seleciona direções “fáceis” e “difíceis” de magnetização. Em termos qualitativos, a energia de anisotropia é um efeito relativístico e, em muitos casos, pode ser entendida como resultado de mistura (em segunda ordem de perturbação) entre o estado fundamental e estados excitados separados por energias características do campo cristalino; assim, o módulo da anisotropia cresce com λ_{SO} e decresce com as separações energéticas relevantes.

Em íons $3d$, a contribuição orbital é frequentemente parcial ou fortemente amortecida (*quenching*) pelo campo cristalino, o que tende a reduzir a anisotropia. Ainda assim, diferenças importantes surgem entre cátions: em sistemas com Co^{2+} ($3d^7$, *high spin*), é comum observar contribuição orbital residual e, conseqüentemente, anisotropia apreciável; já em Mn^{4+} ($3d^3$), a contribuição orbital efetiva é tipicamente pequena, de modo que a anisotropia de íon único tende a ser mais fraca. Essa distinção fornece uma base microscópica direta para interpretar por que perovskitas ricas em cobalto frequentemente exibem coercividade e anisotropia mais pronunciadas.

No nível contínuo, a anisotropia é representada por uma densidade de energia E_{ani} expandida em função da direção de \mathbf{M} . Introduzindo os cossenos diretores α_1 , α_2 e α_3 de \mathbf{M} em relação a eixos cristalográficos ortogonais, obtêm-se expressões padrão para simetrias relevantes. Para anisotropia uniaxial, tomando θ como o ângulo entre \mathbf{M} e o eixo fácil, a forma de menor ordem é dada pela Equação (20):

$$E_{\text{ani}} = K_1 \sin^2 \theta (+ K_2 \sin^4 \theta + \text{termos de ordem superior}), \quad (20)$$

onde K_1 e K_2 são constantes de anisotropia.

A histerese observada em ciclos $M(H)$ decorre do caráter dissipativo e historicamente dependente do processo de magnetização, no qual domínios nucleiam, paredes se deslocam e, em campos elevados, ocorre rotação da magnetização contra anisotropias efetivas. Em campos muito baixos, a magnetização pode ser descrita pela lei de Rayleigh, que captura a combinação de uma resposta reversível (deformação elástica de paredes em potenciais rasos) e de uma componente irreversível associada a saltos por pinagem, expressa pela Equação (21):

$$M(H) = \chi_i H + \alpha_R \mu_0 H^2, \quad (21)$$

onde χ_i é a suscetibilidade inicial e α_R é a constante de Rayleigh (no SI, escrita frequentemente com o fator μ_0 explícito). Em campos intermediários, a magnetização é governada por nucleação e propagação de paredes através de barreiras impostas por defeitos e heterogeneidades microestruturais (poros, tensões residuais, contornos de grão e desordem catiônica), processo que domina a coercividade H_c em grande parte dos policristais cerâmicos. Em campos elevados, quando a fração volumétrica de domínios favoráveis já está maximizada, a magnetização aproxima-se de M_s por rotação contra anisotropia e por superação progressiva de imperfeições [44,45].

No contexto de LCMO, a anisotropia magnetocristalina pode ser entendida como resultado do balanço entre (i) contribuições de íon único mais relevantes na sub-rede associada ao Co^{2+} , devido à maior propensão a contribuições orbitais ao momento magnético, e (ii) contribuições magnetoelásticas e magnetostáticas que se tornam importantes em estruturas distorcidas e em microestruturas cerâmicas. Em redes ortorrômbicas $Pnma$, rotações e *tilts* octaédricos modificam o ambiente local (ângulos e comprimentos de ligação), afetando separações de níveis do campo cristalino e, por consequência, as constantes anisotrópicas efetivas. Além disso, desordem catiônica e heterogeneidades de tensão tendem a aumentar a densidade e a eficácia de centros de pinagem, elevando o campo coercivo H_c por mecanismos extrínsecos.

2.2.6 Magnetoelasticidade e efeitos magnetodielétricos

Entende-se por magnetoelasticidade o acoplamento entre o grau de liberdade magnético, descrito pela magnetização \mathbf{M} , e o grau de liberdade elástico, descrito pelo tensor de deformações $\boldsymbol{\varepsilon} = \{\varepsilon_{ij}\}$. Em uma formulação fenomenológica contínua, a energia livre relevante pode ser escrita como a soma de uma contribuição magnética, uma contribuição elástica e um termo de acoplamento magnetoelástico, dada pela Equação (22):

$$F(\boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{M}) = F_{\text{mag}}(\mathbf{M}) + F_{\text{el}}(\boldsymbol{\varepsilon}) + F_{\text{me}}(\boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{M}). \quad (22)$$

Aqui, F_{mag} reúne os termos puramente magnéticos (troca, anisotropia magnetocristalina e interação de Zeeman sob campo externo), F_{el} é a energia elástica (quadrática em $\boldsymbol{\varepsilon}$, com os módulos elásticos do cristal), e F_{me} expressa o acoplamento entre a orientação de \mathbf{M} e a deformação do reticulado [50,51].

A magnetostrição corresponde à deformação de equilíbrio que minimiza F para uma orientação imposta de \mathbf{M} (por exemplo, sob aplicação de um campo magnético externo). Experimentalmente, quantifica-se a resposta por deformações relativas longitudinais $\Delta L/L$ (e, quando relevante, também por deformações transversais e/ou por uma contribuição volumétrica). A escala do acoplamento magnetoelástico é definida conjuntamente pela rigidez elástica (constantes elásticas do material) e pelos mecanismos microscópicos que conectam magnetização e rede, em particular a presença de acoplamento spin-órbita e a sensibilidade das interações de troca a distâncias e ângulos de ligação [44,45].

Em óxidos do tipo perovskita dupla, o vínculo entre magnetoelasticidade e estrutura cristalina é particularmente natural porque as interações magnéticas dependem fortemente da geometria local dos octaedros BO_6 e dos ângulos de ligação $B-O-B'$. Em termos microscópicos, variações em comprimentos de ligação e ângulos (incluindo inclinações e rotações octaédricas características de $Pnma$) modulam a intensidade efetiva das interações de supertroca, de modo que a energia magnética favorece configurações estruturais ligeiramente distintas conforme o estado de ordenamento. Essa retroalimentação entre correlações de spin e parâmetros estruturais é frequentemente descrita como *exchange-striction* (estrição por troca) e constitui um mecanismo central para magnetostrição e para anomalias elásticas próximas a transições magnéticas [42,52].

De modo análogo, definem-se efeitos magnetodielétrico, ε_{MD} , como variações da permissividade dielétrica relativa ε_r sob campo magnético, frequentemente quantificadas pela Equação (23):

$$\varepsilon_{MD}(H) = \frac{\varepsilon_r(H) - \varepsilon_r(0)}{\varepsilon_r(0)}. \quad (23)$$

Em materiais centrosimétricos e não ferroelétricos, o acoplamento magnetoelétrico linear é proibido por simetria; ainda assim, ε_r pode depender do estado magnético via acoplamentos não lineares. Em uma descrição fenomenológica de Landau, uma forma típica de acoplamento permitido é proporcional a P^2M^2 (sendo P a polarização elétrica macroscópica), o que implica, em regime de baixos campos e na ausência de piezoelectricidade, uma resposta magnetodielétrica predominantemente quadrática no parâmetro magnético relevante (por exemplo, $\Delta\varepsilon_r \propto M^2$, em primeira aproximação) [53].

Do ponto de vista intrínseco, dois canais são particularmente relevantes. O primeiro é o acoplamento spin-fônon: como as constantes de troca dependem de deslocamentos atômicos, a evolução de correlações magnéticas com temperatura e campo pode deslocar frequências fonônicas, em especial de modos polarizáveis. Como a resposta dielétrica em muitos óxidos é fortemente governada por fônons ópticos polares, variações nesses modos podem refletir-se diretamente em ε_r , sendo a relação de Lyddane-Sachs-Teller um referencial clássico para conectar constantes dielétricas e frequências de modos ópticos transversos e longitudinais [54]. O segundo canal é a própria magnetostrição: a deformação induzida por campo altera distâncias e ângulos locais, modificando a polarizabilidade efetiva e a dinâmica dos modos vibracionais, de modo que a variação de ε_r pode emergir como uma consequência indireta da resposta

magnetoelástica [55]. Para perovskitas duplas como LCMO, essa via é especialmente relevante, pois o rearranjo estrutural associado à magnetostricção pode atuar como mecanismo dominante por trás do sinal magnetodielétrico observado.

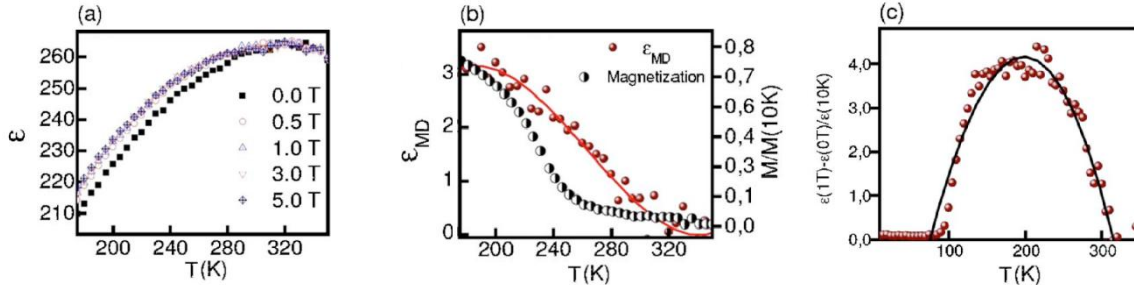


Figura 6 – (a) Permissividade dielétrica relativa ϵ de filmes finos epitaxiais de LCMO em função da temperatura, medida na vizinhança de T_c sob diferentes campos magnéticos. (b) Efeito magnetodielétrico ϵ_{MD} (eixo vertical esquerdo), e magnetização espontânea normalizada $M/M(10kOe)$ (eixo vertical direito), ambos em função de T , evidenciando a correlação entre a resposta dielétrica e o ordenamento ferromagnético. (c) ϵ_{MD} normalizado na faixa 10–350 K, calculado a partir da diferença entre as medidas em 0 e 1 Te normalizado por $\epsilon(10 K)$; as linhas contínuas são apenas guias visuais. Adaptada de [25].

Um exemplo representativo do comportamento magnetodielétrico em perovskitas duplas é apresentado em [25] em filmes epitaxiais ordenados de LCMO, nos quais a permissividade dielétrica relativa ϵ foi medida sob campos magnéticos de até 50 kOe ao longo de uma ampla janela de frequências ($10-10^5$ Hz). Nesse estudo, $\epsilon(T)$ atinge valores da ordem de ~ 260 nas proximidades da transição ferromagnética e diminui ao se resfriar no regime ferromagnético, aproximando-se de um platô em baixas temperaturas. Ao aplicar campo, observa-se que a dependência de ϵ com H é pouco pronunciada no regime paramagnético, mas torna-se claramente perceptível quando o sistema entra na fase ferromagnética, isto é, quando as correlações magnéticas passam a atuar como um parâmetro de controle efetivo da resposta dielétrica. Essa tendência é ilustrada na Figura 6 (a), em que $\epsilon(T)$ é comparada para diferentes valores de H .

Para evidenciar o sinal magnetodielétrico ϵ_{MD} , os autores quantificam a variação relativa de ϵ sob campo através da Equação (35). A Figura 6 (b) mostra que $\epsilon_{MD}(T)$ acompanha de perto a evolução da magnetização normalizada: a resposta magnetodielétrica é praticamente ausente acima de T_c , cresce dentro da fase ferromagnética e culmina em um máximo nas imediações da transição. Além disso, a maior parte da variação de ϵ concentra-se em campos relativamente

baixos ($\sim 1 T$), sinalizando um comportamento não linear que satura de modo análogo à magnetização. A Figura 6 (c), em particular, explicita a presença de um pico pronunciado de ε_{MD} próximo a T_C , reforçando que o acoplamento é maximizado na vizinhança crítica e se enfraquece tanto em altas temperaturas (fase paramagnética) quanto em baixas temperaturas, onde ε torna-se aproximadamente independente de T e o sinal magnetodielétrico remanescente é pequeno.

2.3 Estrutura eletrônica local e química de ligação em óxidos $3d$

Em óxidos de metais de transição, as propriedades magnéticas e funcionais estão intimamente ligadas à organização dos estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi e à natureza das ligações metal–oxigênio. Nesses sistemas, os elétrons $3d$ exibem caráter intermediário entre itinerância e localização, de modo que a hibridização com estados $2p$ do oxigênio, a correlação eletrônica e o acoplamento ao ambiente cristalino competem em escalas energéticas comparáveis. Como consequência, pequenas variações estruturais e mudanças de ordem local podem produzir modificações perceptíveis na distribuição de carga, na seletividade orbital e nos canais de excitação eletrônica relevantes.

2.3.1 Orbitais eletrônicos, hibridização e formação de bandas

Em um sólido, os níveis eletrônicos deixam de ser discretos como em átomos isolados e passam a formar conjuntos quase contínuos de estados, em razão do acoplamento entre orbitais localizados de sítios vizinhos e da periodicidade do potencial cristalino. A descrição microscópica parte dos orbitais atômicos relevantes para a ligação e para as excitações eletrônicas do material; no caso de óxidos de metais de transição, destacam-se os orbitais do oxigênio $2p$ e os orbitais $3d$ do cátion de metal de transição, cuja sobreposição controla a covalência e a distribuição de carga local.

A combinação de orbitais em uma rede periódica pode ser formulada pela aproximação de combinação linear de orbitais atômicos, na qual estados ligantes e antiligantes emergem da

mistura entre funções de onda de átomos distintos. A hibridização $p-d$ (mistura entre O $2p$ e B $3d$) é particularmente importante em óxidos, pois estabelece simultaneamente (i) a largura de banda, relacionada à intensidade do acoplamento interatômico, e (ii) o caráter orbital dos estados próximos ao nível de Fermi, aspecto central para interpretar respostas elétricas, magnéticas e espectroscópicas. Em termos qualitativos, a maior sobreposição efetiva implica maior delocalização eletrônica, com aumento da dispersão energética e do compartilhamento de densidade eletrônica ao longo das ligações B–O [56].

A periodicidade cristalina permite classificar os autovalores eletrônicos por um vetor de onda \mathbf{k} , de acordo com o teorema de Bloch. Cada estado eletrônico pode ser escrito segundo a Equação (24):

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (24)$$

em que $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ é uma função com a periodicidade da rede, \mathbf{r} é a coordenada real, e n denota o índice de banda. A relação energia–momento $E_n(\mathbf{k})$ define a dispersão das bandas eletrônicas, cujo comportamento é naturalmente interpretado no espaço recíproco. Nesse contexto, a rede recíproca é definida por vetores \mathbf{G} , e a primeira zona de Brillouin constitui o domínio fundamental de \mathbf{k} para a descrição de $E_n(\mathbf{k})$, incorporando restrições de simetria e anisotropias do cristal [57].

A ocupação dos estados é governada pela estatística de Fermi–Dirac, $f(E, T)$, e pelo nível de Fermi E_F , que determina o preenchimento das bandas a uma dada temperatura T . Em termos fenomenológicos, um material é metálico quando existe densidade finita de estados ocupáveis em torno de E_F , ao passo que semicondutores e isolantes exibem uma lacuna de energia entre bandas ocupadas e desocupadas. Uma grandeza útil para conectar estrutura eletrônica e observáveis experimentais é a DOS $D(E)$, bem como suas projeções orbitais $D_\alpha(E)$ — conhecidas como PDOS — que permitem identificar a contribuição relativa de diferentes átomos e orbitais (por exemplo, O $2p$ e B $3d$) para regiões específicas do espectro eletrônico [33].

2.3.2 Campo cristalino octaédrico e distorções tetragonais

Em muitos óxidos de metais de transição, em particular nas famílias estruturais do tipo perovskita e correlatas, é predominante a vizinhança octaédrica de oxigênio em torno do cátion do sítio B — com número de coordenação próximo de 6, convencionalmente descrita por unidades BO_6 —, a qual desempenha papel central na organização dos níveis eletrônicos $3d$ e, por consequência, nas propriedades magnéticas e espectroscópicas. No caso do LCMO, tanto o cobalto quanto o manganês ocupam sítios B em ambientes localmente próximos de um octaedro de oxigênios, de modo que o campo cristalino octaédrico e suas distorções estabelecem, em primeira aproximação, a escala energética das excitações $d-d$, ao mesmo tempo em que condicionam o estado de spin e a anisotropia magnética.

Na construção clássica do campo cristalino octaédrico, a presença de seis ligantes distribuídos ao longo dos eixos cartesianos remove a degenerescência dos cinco orbitais d do cátion presente no sítio B, separando-os em dois subconjuntos de simetria do grupo pontual O_h : um tripleto t_{2g} , associado aos orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , e um duplete e_g , associado aos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} [60]. Essa decomposição e a orientação espacial característica de cada conjunto podem ser visualizadas na Figura 7, que evidencia a diferença de alinhamento dos lobos orbitais em relação aos ligantes e, portanto, a origem eletrostática do desdobramento. Em um quadro de baricentro preservado, os níveis derivados de t_{2g} são estabilizados e os níveis derivados de e_g são desestabilizados em relação à energia média, de modo que a separação entre os centros desses subconjuntos é parametrizada pelo desdobramento Δ_{oct} , frequentemente escrito como $10Dq$. As energias relativas são convenientemente expressas pela Equação (25):

$$\begin{aligned} E(t_{2g}) &= -\frac{2}{5}\Delta_{oct}, \\ E(e_g) &= +\frac{3}{5}\Delta_{oct}. \end{aligned} \tag{25}$$

A partir desse desdobramento, pode-se definir a energia de estabilização de campo cristalino (E_{CF}) para uma ocupação d^n como a soma ponderada das ocupações nos subconjuntos t_{2g} e e_g . Denotando por $n_{t_{2g}}$ e n_{e_g} o número de elétrons em t_{2g} e e_g , respectivamente, obtém-se a Equação (26):

$$E_{CF} = \left(-\frac{2}{5}n_{t_{2g}} + \frac{3}{5}n_{e_g} \right) \Delta_{oct}. \quad (26)$$

Embora essa expressão seja útil para discutir tendências, em sólidos reais Δ_{oct} deve ser entendido como um parâmetro efetivo: ele incorpora não apenas a contribuição eletrostática do arranjo de cargas dos ligantes, mas também efeitos de covalência e hibridização metal–oxigênio (*ligand field*).

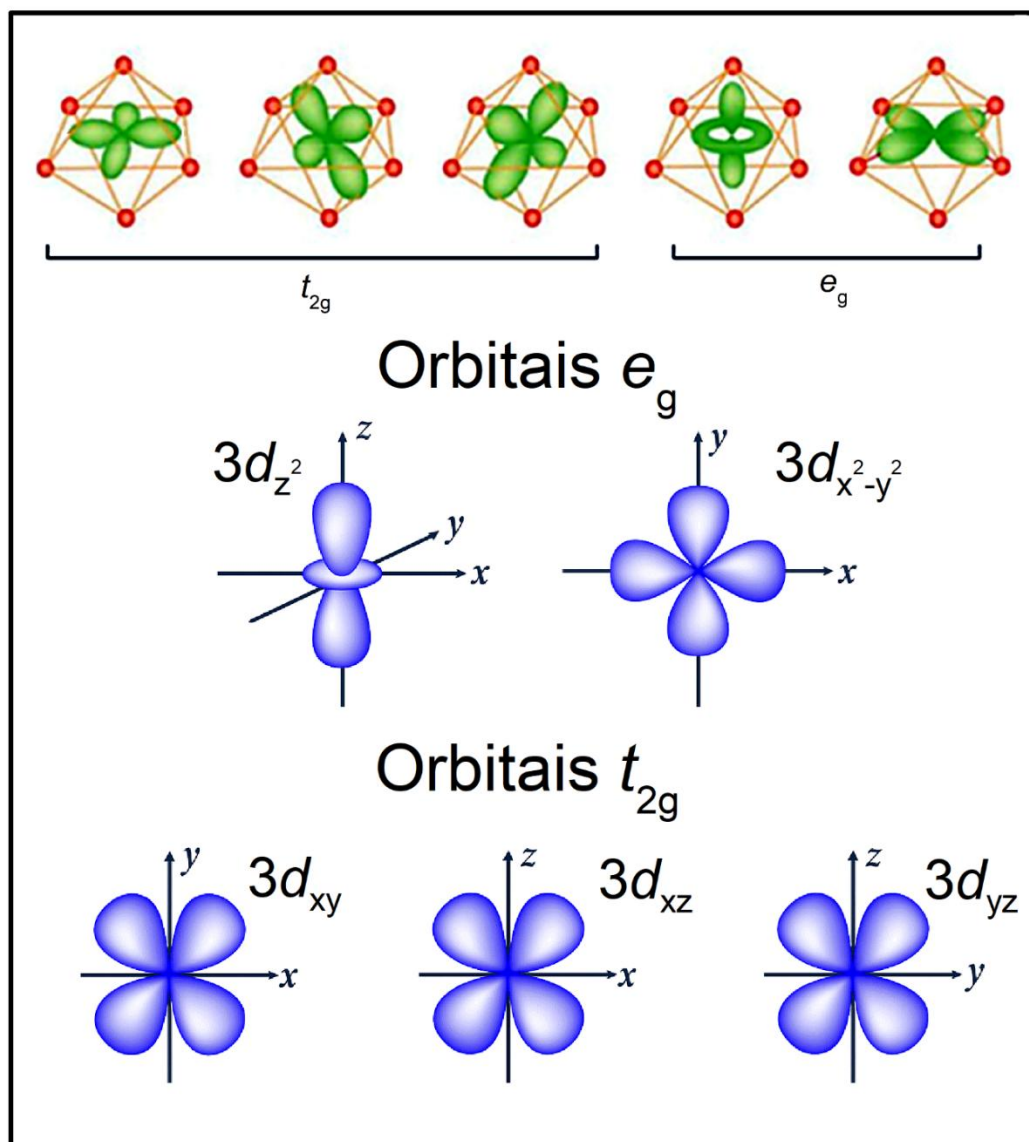


Figura 7 – Representação esquemática dos orbitais 3d de um cátion em coordenação octaédrica BO_6 , evidenciando a separação em dois subconjuntos de simetria sob o campo cristalino octaédrico O_h : o tripleto t_{2g} (orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) e o dueto e_g (orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$). Os orbitais t_{2g} apresentam lóbulos orientados entre os eixos metal–ligante, enquanto os orbitais e_g apontam diretamente para os ligantes, resultando em maior repulsão eletrostática e, portanto, maior energia. Adaptada de [64].

Mesmo quando Δ_{oct} é tratado como parâmetro efetivo, sua dependência geométrica permanece central. Em aproximações do tipo point-charge e em modelos microscópicos correlatos, espera-se que a escala do desdobramento varie fortemente com a distância média metal–ligante R , frequentemente descrita por uma lei de potência do tipo $\Delta_{oct} \propto R^{-n}$, com n tipicamente na faixa 4–6, refletindo a forte sensibilidade do desdobramento ao afastamento metal–ligante [60]. Assim, pequenas variações de comprimentos e ângulos de ligação em octaedros BO_6 podem produzir mudanças apreciáveis em Δ_{oct} e, por consequência, na energia característica das excitações $d-d$ e na estrutura fina observada em espectros.

Em sólidos reais, contudo, a simetria local raramente é exatamente O_h . Em perovskitas e perovskitas duplas, rotações e inclinações dos octaedros, deslocamentos catiônicos e distorções de ligação rebaixam a simetria para subgrupos como D_{4h} , D_{3d} ou C_{4v} , promovendo desdobramentos adicionais dentro dos *manifolds* t_{2g} e e_g . Em parametrizações amplamente usadas em simulações de multipletos, essa quebra de simetria é incorporada por parâmetros adicionais, comumente D_s e D_t , complementando $10Dq$. Uma forma usual de quantificar as separações tetragonais é por relações descritas pela Equação (27):

$$\begin{aligned}\Delta_{e_g} &= 4D_s + 5D_t, \\ \Delta_{t_{2g}} &= 3D_s - 5D_t,\end{aligned}\tag{27}$$

associadas à notação de Ballhausen e adotadas em diversos tratamentos espectroscópicos e implementações computacionais [60].

Dois casos prototípicos são apresentados a seguir. No caso de alongamento tetragonal ao longo de z (Figura 8 (a)), o afastamento dos ligantes axiais reduz a repulsão eletrostática com os orbitais que apresentam maior densidade eletrônica orientada nesse eixo. Como consequência, a energia de d_{z^2} diminui dentro do conjunto e_g . De modo análogo, no conjunto t_{2g} , os orbitais d_{xz} e d_{yz} , que possuem componentes direcionadas ao longo de z , são estabilizados em relação a d_{xy} , resultando em d_{xy} relativamente mais alto que d_{xz} e d_{yz} . Em contrapartida, na compressão tetragonal ao longo de z (Figura 8 (b)), a aproximação dos ligantes axiais intensifica a interação com orbitais cuja densidade eletrônica se projeta ao longo desse eixo, elevando a energia de d_{z^2} no conjunto e_g . No conjunto t_{2g} , ocorre o mesmo efeito para d_{xz} e d_{yz} , que passam a ser penalizados energeticamente em relação a d_{xy} . Assim, d_{xy} torna-se o nível relativamente mais baixo dentro de t_{2g} , enquanto, em e_g , observa-se uma elevação relativa de d_{z^2} frente a $d_{x^2-y^2}$ [65].

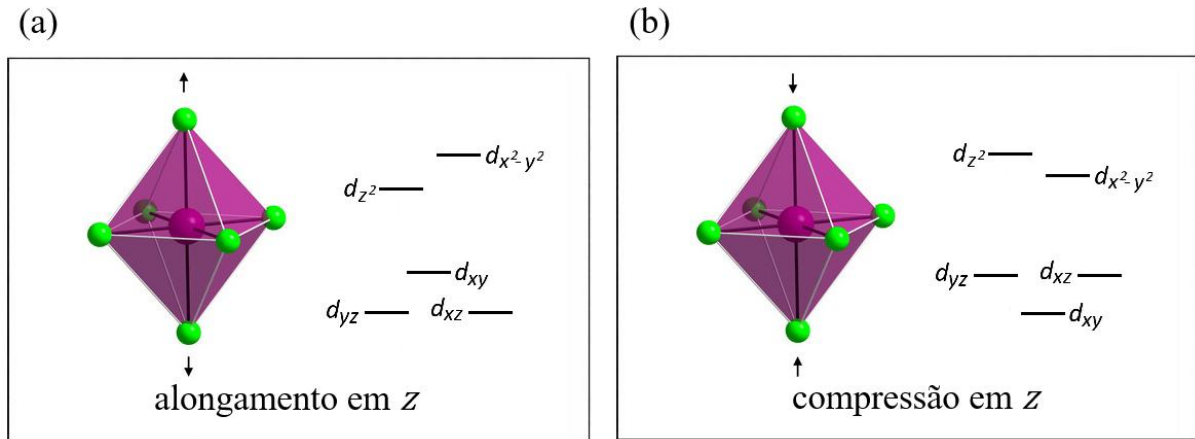


Figura 8 – Esquema qualitativo do desdobramento tetragonal dos orbitais $3d$ em um octaedro BO_6 sob (a) alongamento e (b) compressão ao longo de z . Adaptada de [65].

Por fim, a relevância prática do campo octaédrico (e de suas distorções) decorre do fato de que ele estabelece a estrutura energética fundamental dos elétrons $3d$ em sólidos, definindo quais orbitais são ocupados e como se distribuem as degenerescências. Como consequência, o campo cristalino controla o estado de spin e a estabilidade relativa de configurações eletrônicas, modula a energia e a direcionalidade das ligações B–O, e condiciona respostas macroscópicas como anisotropia magnética, energia de troca efetiva e acoplamentos magnetoelásticos associados a distorções estruturais.

2.3.3 Correlações eletrônicas e classificação de Zaanen-Sawatzky-Allen

A descrição eletrônica de óxidos de metais de transição requer, em geral, distinguir a física de bandas (itinerância) dos efeitos de correlação local associados ao subespaço $3d$. No nível mais essencial, três escalas de energia organizam esse problema: (i) a repulsão Coulombiana local no subespaço $3d$, denotada por U_{dd} , que penaliza a dupla ocupação em orbitais $3d$; (ii) a troca intra-atômica de Hund, J_H , que favorece multipletos de alta multiplicidade; e (iii) uma escala cinética associada à hibridização metal–oxigênio e ao *hopping* eletrônico efetivo, frequentemente sumarizada por uma largura de banda W , sensível a distâncias e ângulos B–O–B'. Em óxidos, acrescenta-se ainda a energia de transferência de carga Δ_{CT} , que quantifica o custo energético para transferir carga do ligante para o metal, isto é, para promover a mistura

configuracional $3d^n \rightarrow 3d^{n+1}L^{-1}$, em que L^{-1} representa um buraco no ligante (tipicamente no subespaço O $2p$) [58–60].

O diagrama de Zaanen–Sawatzky–Allen organiza a classificação de isolantes correlacionados a partir da hierarquia entre U_{dd} , Δ_{CT} e W . No limite Mott–Hubbard, a menor excitação de carga relevante é predominantemente intra- $3d$, podendo ser representada por um processo do tipo $d_i^n d_j^n \rightarrow d_i^{n-1} d_j^{n+1}$, de custo controlado por U_{dd} (com renormalizações associadas à covalência e à cinética). Nesse regime, o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução tendem a manter caráter majoritariamente $3d$, e a lacuna eletrônica é, em primeira aproximação, governada por U_{dd} . No limite de transferência de carga, a excitação de menor energia envolve o ligante, com caráter O $2p \rightarrow B 3d$, e pode ser representada pela flutuação $3d^n \rightarrow 3d^{n+1}L^{-1}$, cujo custo é controlado por Δ_{CT} . Nessa situação, o topo da banda de valência tende a adquirir caráter dominante de ligante (com forte participação O $2p$), enquanto o fundo da banda de condução permanece associado principalmente ao subespaço $3d$ do metal, de modo que a lacuna é descrita, em primeira aproximação, como uma lacuna de transferência de carga. Entre os limites ideais, há regimes mistos, em que a covalência intensifica a mistura $p-d$ e pode estabilizar estados com caráter de “buraco de ligante”, incluindo o regime frequentemente discutido como transferência de carga negativa quando Δ_{CT} efetivo é pequeno ou mesmo negativo [61].

Essas categorias manifestam-se de modo direto em observáveis espectroscópicos, sobretudo em espectroscopias de raios X com seletividade elementar. Na borda $L_{2,3}$ de metais de transição, as transições dipolares $2p \rightarrow 3d$ criam um estado intermediário com caroço $2p$ parcialmente ocupado ($2p^5$), no qual o forte acoplamento spin–órbita do caroço separa as contribuições L_3 e L_2 , e as interações Coulombianas e de troca $2p-3d$ produzem uma estrutura multipletada rica. Por essa razão, o espectro $L_{2,3}$ é intrinsecamente sensível à física local do subespaço $3d$ (estado de spin, simetria local, multipletos) e à covalência incorporada por mistura configuracional com L^{-1} . Já na borda K do oxigênio, as transições $1s \rightarrow 2p$ sondam diretamente estados desocupados com caráter O $2p$. Em óxidos, como esses estados $2p$ estão hibridizados com o subespaço $3d$ do metal, a região de pré-borda reflete a parcela de estados desocupados de caráter $3d$ que “herda” intensidade via mistura $p-d$. Assim, a comparação entre respostas em O K e em B $L_{2,3}$ é particularmente informativa para discutir covalência e transferência de carga, pois combina uma sonda centrada no ligante com uma sonda centrada no metal [58–61].

2.3.4 Termos espectroscópicos e regras de Hund

Antes de introduzir o papel das regras de Hund, é conveniente fixar a notação no regime de acoplamento de Russell–Saunders (acoplamento LS), apropriado como primeira aproximação para íons $3d$. Define-se o spin total S do conjunto de elétrons de valência, o momento angular orbital total L (associado às letras espectroscópicas S, P, D, F, \dots para $L = 0, 1, 2, 3, \dots$) e o momento angular total J , obtido pela composição vetorial $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Os níveis atômicos são então representados pelo símbolo espectroscópico $^{2S+1}L_J$, que fornece a base natural para a organização de estados em modelos de multipletos aplicados a íons em sólidos [58,59].

As regras de Hund estabelecem a ordenação energética dos termos no limite de íon livre, no qual a repulsão eletrostática residual entre elétrons de valência determina a estrutura fina de termos e o acoplamento spin–órbita atua como correção adicional. Em sua forma clássica: (i) o estado fundamental tende a maximizar S , isto é, a maximizar a multiplicidade $2S + 1$; (ii) entre estados com o mesmo S , tende-se a maximizar L ; e (iii) para um mesmo termo ^{2S+1}L , a ordenação em J depende do preenchimento da subcamada: para uma subcamada menos que meio preenchida, o menor J é o de menor energia, enquanto para mais que meio preenchida o maior J é o de menor energia [44,45].

No formalismo de multipletos para a subcamada $3d$, a separação entre termos é dominada pela repulsão intereletrônica no subespaço $3d$, parametrizada por integrais de Slater–Condon $F^k(3d, 3d)$ (com $k = 0, 2, 4$) ou, de modo equivalente, pelos parâmetros de Racah A, B e C . Para elétrons d , relações práticas amplamente usadas são mostradas na Equação (28):

$$\begin{aligned} A &= F^0(3d, 3d) - \frac{1}{9}F^4(3d, 3d) \\ B &= \frac{1}{49}F^2(3d, 3d) - \frac{5}{441}F^4(3d, 3d) \\ C &= \frac{35}{441}F^4(3d, 3d). \end{aligned} \tag{28}$$

Nessa parametrização, B e C controlam essencialmente a abertura multipletar (espaçamentos relativos entre termos), enquanto A atua como deslocamento aproximadamente comum do centro de gravidade dos termos e, por isso, é menos informativo quando o objetivo é discutir apenas separações internas ao *manifold* $3d^n$ [58].

Ao passar do íon livre para o estado sólido, a covalência metal–ligante e os efeitos de blindagem reduzem os valores efetivos das integrais (ou, de forma equivalente, de B e C), fenômeno associado ao efeito nefelauxético. Em modelagens semiempíricas de espectroscopia de níveis de caroço (por exemplo, na abordagem de CTM), é prática corrente escalar as integrais radiais obtidas em Hartree–Fock por um fator redutor, frequentemente em torno de 0.8 como correção efetiva de blindagem intra-atômica, e aplicar reduções adicionais em sistemas mais covalentes.

O acoplamento spin–órbita da valência, caracterizado por uma constante ζ_{3d} , desdobra cada termo ^{2S+1}L em níveis J . No limite LS , a energia de primeira ordem pode ser descrita pela Equação (29):

$$E_{SO} = \frac{\zeta_{3d}}{2} [J(J + 1) - L(L + 1) - S(S + 1)], \quad (29)$$

o que, em conjunto com a terceira regra de Hund, estabelece qual J tende a formar o nível mais baixo dentro de um mesmo termo ao se cruzar a condição de meia ocupação da subcamada [58–60].

Em sólidos, a hierarquia de energias definida pelas regras de Hund no íon livre é transportada para um cenário de simetria reduzida pelo campo de ligantes. Para coordenação aproximadamente octaédrica O_h , o campo cristalino é usualmente parametrizado por $10Dq$ (ou Δ_{oct}), promovendo o desdobramento dos orbitais $3d$ em t_{2g} e e_g e decompondo os termos atômicos em representações irredutíveis do grupo pontual. O estado de spin e a ocupação eletrônica resultam, então, da competição entre a escala do campo de ligantes e as interações intra-atômicas de repulsão e troca que favorecem elétrons desemparelhados. Em linguagem de química de coordenação, essa competição é frequentemente resumida pela comparação entre Δ_{oct} e uma energia efetiva de pareamento; já em abordagens espectroscópicas de multipletos, a estrutura de termos e sua reorganização sob o campo cristalino são descritas de forma mais natural por parâmetros de repulsão eletrônica, como os parâmetros de Racah A , B e C , ou, de modo equivalente, pelas integrais de Slater–Condon $F^k(3d, 3d)$. Nesse formalismo, Δ_{oct} atua como a principal quebra da simetria esférica, enquanto B e C controlam a separação entre termos e a hierarquia de multipletos [58].

Uma ferramenta particularmente útil para discutir essa competição, preservando explicitamente a estrutura de termos do íon, é o diagrama de Tanabe–Sugano. Nessa construção, a “força de campo” é expressa pela razão adimensional Dq/B , com $\Delta_{oct} = 10Dq$, enquanto as energias

dos estados eletrônicos são apresentadas em unidades do parâmetro de Racah B . Essa normalização evidencia, para configurações nas quais pode ocorrer competição entre estados *high spin* e *low spin*, o cruzamento do estado fundamental à medida que o campo aumenta, além de oferecer um guia direto para a atribuição de transições $d-d$ observadas experimentalmente, incluindo casos em que a intensidade é parcialmente relaxada por mistura de estados, distorções de simetria e acoplamento spin-órbita [62,63].

Dois casos de referência particularmente relevantes em óxidos, em particular para o composto de interesse deste trabalho, são as configurações $3d^3$ e $3d^7$ — essa última pode ser visualizada diretamente no diagrama de Tanabe–Sugano do Co^{2+} em simetria O_h na Figura 9. Para $3d^3$, as regras de Hund conduzem ao termo 4F no íon livre, com nível mais baixo $^4F_{3/2}$, e, em simetria O_h , o estado fundamental é tipicamente $^4A_{2g}$, orbitalmente não degenerado. Conseqüentemente, em coordenação aproximadamente octaédrica, a configuração d^3 tende a ser robusta do ponto de vista do estado de spin, pois a ocupação $t_{2g}^3 e_g^0$ já maximiza S sem requerer promoção eletrônica para e_g , não configurando o cenário típico de competição *high spin/low spin* nos diagramas padrão. Para $3d^7$, por outro lado, embora o termo fundamental no íon livre também seja 4F , a subcamada mais que meio preenchida leva ao nível $^4F_{9/2}$ como o mais baixo, e, em O_h no regime *high spin*, o estado fundamental é tipicamente $^4T_{1g}$, orbitalmente degenerado. É precisamente essa degenerescência orbital, combinada a ζ_{3d} e a quebras de simetria (tetragonais, trigonais ou de menor simetria), que pode produzir uma estrutura de baixa energia rica, frequentemente descrita em termos de dupletos de Kramers e separações na escala de dezenas de meV, com magnitudes sensíveis ao grau de covalência e à distorção local. Além disso, para d^7 podem coexistir distribuições alternativas $t_{2g}^5 e_g^2$ (*high spin*) e $t_{2g}^6 e_g^1$ (*low spin*), associadas, em primeira aproximação, a estados fundamentais distintos em O_h (respectivamente $^4T_{1g}$ e 2E_g); na linguagem de Tanabe–Sugano, essa competição é discutida pela evolução das energias relativas com Dq/B , de modo que o cruzamento entre candidatos a estado fundamental ocorre para valores de Dq/B da ordem da unidade (frequentemente citados em torno de $Dq/B \approx 2$ [62], a depender das convenções e do conjunto de parâmetros adotado), oferecendo um critério qualitativo para avaliar em que medida o ambiente local do cobalto pode favorecer um ou outro regime de spin.

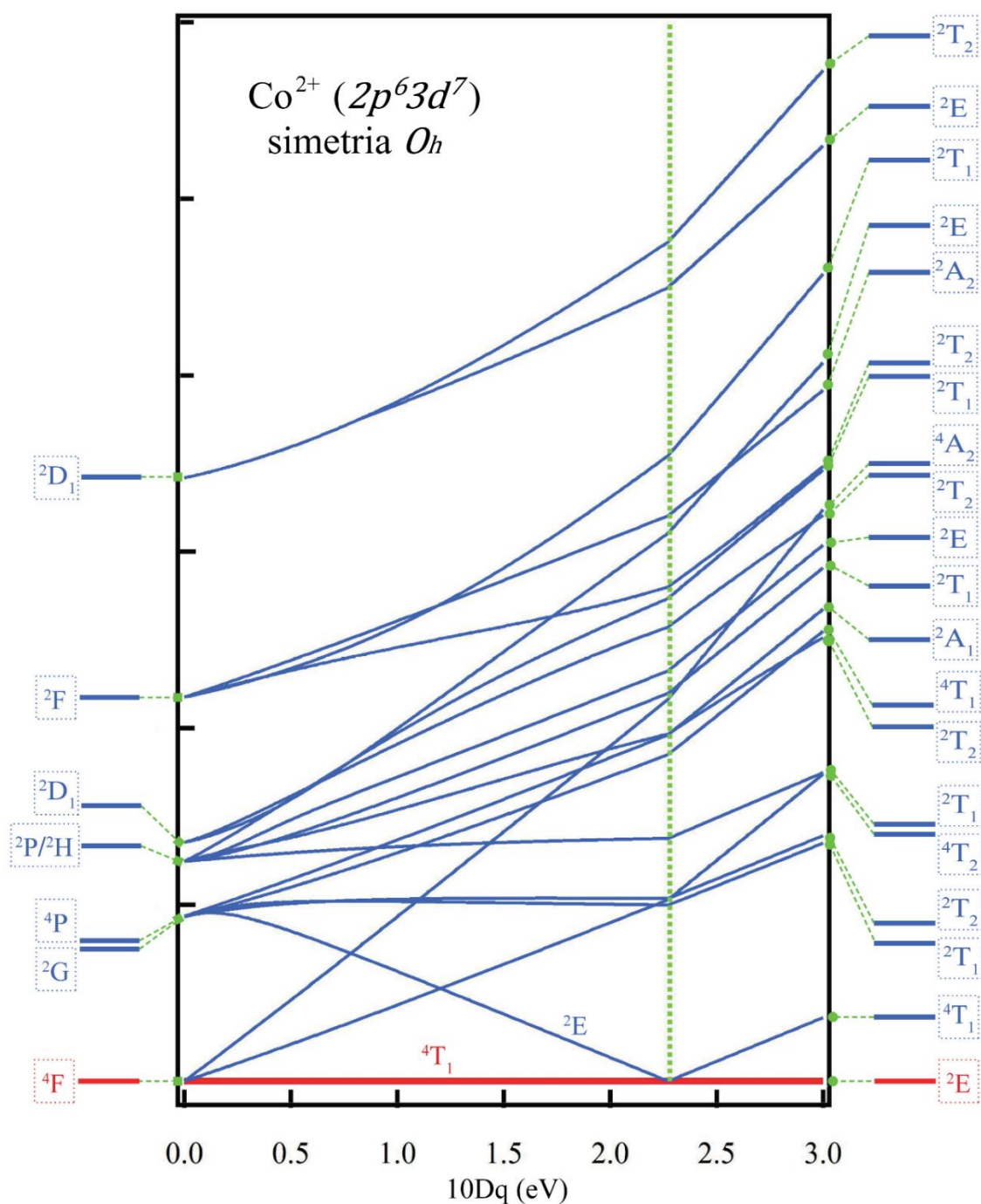


Figura 9 – Diagrama de Tanabe–Sugano para o íon Co^{2+} com configuração $2p^63d^7$ em simetria octaédrica O_h , mostrando a evolução das energias dos estados eletrônicos em função do parâmetro de campo cristalino $10Dq$ (em eV). À esquerda estão indicados os termos do íon livre (acoplamento LS), enquanto as curvas no painel central representam os níveis desdobrados em O_h e suas interseções/evitações com o aumento de $10Dq$; à direita, apresentam-se as simetrias irreduzíveis correspondentes em O_h . A linha em destaque indica o ramo associado ao termo fundamental de alta multiplicidade (derivado de $4F$), e a linha vertical tracejada marca um valor representativo de $10Dq$ utilizado para discutir o regime espectroscópico relevante. Adaptada de [62].

2.3.5 Hibridização 3d-2p

Em óxidos reais, a interpretação de $10Dq$ como parâmetro efetivo decorre, em grande parte, do fato de que os estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi não são estritamente “orbitais 3d do metal” ou “orbitais 2p do oxigênio”, mas combinações híbridas metal–ligante, onde a contribuição eletrostática do arranjo octaédrico atua em conjunto com a hibridização entre 3d e 2p, cuja intensidade é controlada simultaneamente por (i) integrais de transferência e (ii) pelo desnível energético entre os níveis do metal e do ligante (frequentemente discutido, em modelos de *cluster*, como uma energia de transferência de carga). Como resultado, o desdobramento $t_{2g}-e_g$ passa a refletir não apenas repulsão eletrostática, mas também a formação de estados ligantes e antiligantes com diferentes conteúdos de 3d e 2p, o que é crucial para discutir tanto excitações $d-d$ quanto a estrutura fina em espectros de raios X [58,59].

A Figura 10 explicita essa passagem do quadro iônico para o quadro covalente. À esquerda, são mostrados os orbitais 3d e o desdobramento octaédrico em t_{2g} e e_g , com separação $10Dq$. À direita, aparecem níveis associados aos estados 2p do oxigênio organizados em combinações compatíveis com as simetrias t_{2g} e e_g . No centro, a hibridização ocorre apenas entre estados de mesma simetria: o canal σ (linhas tracejadas em laranja) mistura fortemente e_g do metal com combinações 2p orientadas ao longo das ligações metal–oxigênio, formando $e_g(\sigma)$ (ligante) e $e_g(\sigma^*)$ (antiligante); já o canal π (linhas tracejadas em azul) mistura t_{2g} com combinações 2p laterais, formando $t_{2g}(\pi)$ e $t_{2g}(\pi^*)$. Essa distinção é fisicamente relevante porque a sobreposição σ tende a ser maior do que a π , de modo que estados com simetria e_g são, em geral, mais sensíveis à covalência e a variações geométricas da rede.

No caso do LCMO, essa leitura é particularmente útil para interpretar a ligação $\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$. Em coordenação aproximadamente octaédrica, Co^{2+} ($3d^7$) apresenta ocupação que envolve diretamente o *manifold* e_g , enquanto Mn^{4+} ($3d^3$) ocupa preferencialmente t_{2g} , mantendo e_g essencialmente desocupado. Assim, a hibridização e_g-2p no canal σ torna-se um elemento central para a química de ligação e para a conectividade eletrônica ao longo da ligação Co–O–Mn, ao passo que a hibridização $t_{2g}-2p$ no canal π contribui de modo distinto para a distribuição de caráter metal/ligante. Além disso, como as transições em XAS nas bordas L promovem elétrons $2p \rightarrow 3d$, os estados acessados

experimentalmente têm, em geral, caráter antiligante ($e_g(\sigma^*)$, $t_{2g}(\pi^*)$) e carregam uma fração de caráter O 2p.

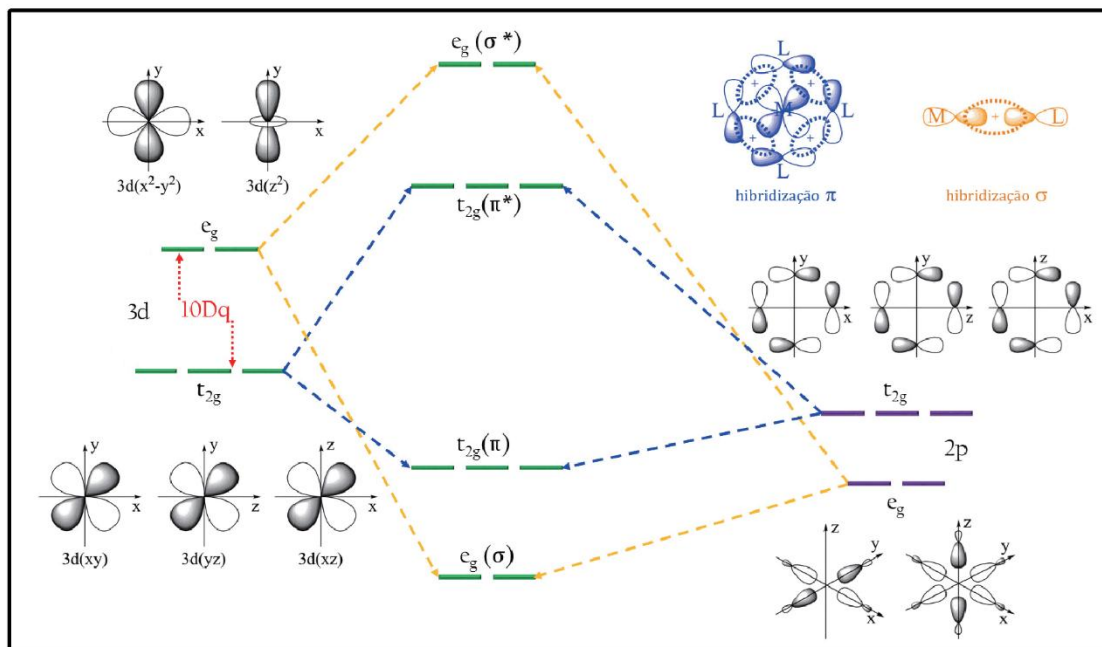


Figura 10 – Esquema do desdobramento e da hibridização $3d-2p$ em coordenação octaédrica. À esquerda, os orbitais $3d$ do metal de transição se separam em t_{2g} e e_g , com a separação parametrizada por $10Dq$. À direita, os orbitais O $2p$ (combinações ligantes L) de simetria compatível com t_{2g} e e_g hibridizam com os estados do metal, originando níveis ligantes $t_{2g}(\pi)$ e $e_g(\sigma)$ e níveis antiligantes $t_{2g}(\pi^*)$ e $e_g(\sigma^*)$. As linhas tracejadas indicam os canais de hibridização π (azul, associado a t_{2g}) e σ (laranja, associado a e_g), relevantes para a descrição de octaedros BO_6 em óxidos contendo, por exemplo, Co^{2+} e Mn^{4+} . Adaptada de [62].

3 METODOLOGIA

Este capítulo descreve os procedimentos experimentais e computacionais empregados para a obtenção dos resultados apresentados nesta tese, abrangendo desde a preparação das amostras até a aquisição, o tratamento e a interpretação dos dados. A estratégia metodológica adotada foi concebida de modo integrado, articulando técnicas de síntese e caracterização estrutural, medidas de propriedades magnéticas e magnetoelásticas sob variação controlada de temperatura T e campo magnético H , espectroscopias de raios X com seletividade elementar e, por fim, simulações teóricas voltadas à interpretação microscópica dos observáveis experimentais.

As medições foram realizadas em ambientes experimentais complementares. Uma parte do conjunto de caracterizações foi conduzida em laboratórios de universidades e centros de pesquisa, adequados para a verificação da fase, morfologia e propriedades macroscópicas. Em contrapartida, técnicas que requerem feixes de raios X com elevada estabilidade, alto fluxo e controle refinado de energia e polarização foram executadas em infraestrutura de grande porte baseada em aceleradores de partículas (fontes síncrotron), condição essencial para a aquisição reprodutível de espectros e mapas com resolução compatível com os objetivos do estudo. Em todas as seções, são apresentados os parâmetros experimentais relevantes, as rotinas de calibração e normalização, bem como os procedimentos de análise utilizados, de forma a assegurar rastreabilidade e reprodutibilidade.

3.1 Síntese por reação do estado sólido convencional

A síntese das amostras foi realizada por reação do estado sólido convencional (SSRR, do inglês *solid-state reaction route*), uma rota cerâmica amplamente empregada para a obtenção de óxidos policristalinos a partir da combinação estequiométrica de precursores sólidos. Nessa técnica, reagentes em pó são misturados e submetidos a tratamentos térmicos sucessivos, de modo que a fase cristalina desejada se forme a partir de reações que ocorrem

predominantemente nas interfaces de contato entre partículas. Trata-se de um método robusto, adequado para materiais estáveis em altas temperaturas, com boa reprodutibilidade e facilidade de escalonamento, sendo particularmente vantajoso quando se busca a obtenção de amostras densas e quimicamente homogêneas.

Do ponto de vista físico, a SSRR é governada por dois fatores principais: o direcionamento termodinâmico da reação e a limitação cinética imposta pelo transporte de massa no estado sólido. A formação da fase alvo é favorecida quando há redução da energia livre de Gibbs, enquanto a velocidade com que a reação progride é, em geral, limitada pela difusão de espécies iônicas através das regiões reacionais e da rede cristalina. Em primeira aproximação, a dependência térmica do processo difusivo pode ser descrita por uma lei do tipo Arrhenius, dada pela Equação (30):

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right), \quad (30)$$

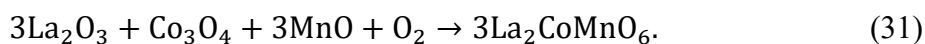
em que D é o coeficiente de difusão efetivo, D_0 é o fator inicial, Q é a energia de ativação efetiva do processo difusivo, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Assim, temperaturas elevadas são empregadas para aumentar a mobilidade iônica e acelerar o crescimento da camada reacional nas interfaces, reduzindo o tempo necessário para a completa conversão dos reagentes [66].

Como a reação ocorre inicialmente nas superfícies de contato, o controle da granulometria e da homogeneidade da mistura é decisivo. Etapas de moagem e homogeneização têm o papel de reduzir distâncias de difusão, aumentar a área específica e distribuir uniformemente os reagentes, o que favorece a nucleação da fase desejada e dificulta a persistência de regiões localmente fora da estequiometria. Do mesmo modo, ciclos sucessivos de calcinação intercalados por remistura/remoagem tendem a quebrar aglomerados, renovar interfaces reacionais e promover maior uniformidade química e estrutural em escala microscópica.

Detalhes da síntese (SSRR)

Para este trabalho, a amostra policristalina de LCMO foi sintetizada por rota convencional de estado sólido no Laboratório de Síntese do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás

— campus Samambaia —, conforme protocolos previamente estabelecidos [16,17], utilizando fornos resistivos, em atmosfera de ar e sob pressão ambiente. Os reagentes utilizados foram La_2O_3 (pré-secado a 200°C por 12 horas), Co_3O_4 e MnO , todos com grau de pureza elevado. De forma simplificada, a reação global para a formação do composto pode ser descrita pela Equação (31):



Nessa representação global, o termo O_2 no lado dos reagentes explicita o papel da atmosfera oxidante na obtenção da estequiometria final do óxido, consistente com a tendência de o manganês precisar aumentar sua valência formal média durante o tratamento térmico. Do ponto de vista mecanístico, o processo pode envolver etapas intermediárias, incluindo a redução parcial de Co_3O_4 a CoO em certas faixas de temperatura. Em condições não ideais de homogeneização, difusão e controle estequiométrico, pode ocorrer a formação residual de reagentes não consumidos e/ou fases secundárias de óxidos e perovskitas relacionadas, cuja minimização requer controle fino de tempo e temperatura, moagem e prensagem adequadas, bem como tratamentos térmicos adicionais [67].

O protocolo experimental consistiu em três etapas térmicas sucessivas:

- Mistura estequiométrica dos precursores e tratamento térmico inicial a 1000°C por 24 h.
- Re-moagem seguida de nova calcinação a 1300°C por 12 h.
- Moagem final, prensagem em pastilhas e sinterização a 1300°C por mais 12 h.

Todas as etapas térmicas foram conduzidas com controle de temperatura e tempo de residência apropriados à promoção de reações sólidas difusivas entre os constituintes, assegurando condições reprodutíveis de processamento. Como produto do processo, obteve-se um material cerâmico policristalino de coloração escura, na forma de pó após as etapas de calcinação e, ao final, na forma de pastilhas sinterizadas, adequadas às etapas subsequentes de caracterização.

3.2 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS, do inglês *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) é uma técnica de microanálise elementar baseada na detecção de raios X emitidos por uma amostra quando esta é excitada por um feixe de elétrons, tipicamente no microscópio

eletrônico de varredura. O princípio da técnica consiste em correlacionar as energias dos fótons emitidos com transições eletrônicas características de cada elemento, permitindo identificar a composição química local e, sob condições apropriadas, estimar concentrações relativas.

A geração do sinal em EDS decorre da ionização de camadas internas. O feixe de elétrons incidente promove a ejeção de um elétron de um nível eletrônico profundo, criando uma lacuna. Em seguida, a relaxação eletrônica ocorre pela transição de um elétron de maior energia para preencher essa lacuna, com emissão de um fóton de raio X característico, cuja energia é dada pela diferença entre os níveis envolvidos, expressa pela Equação (32):

$$E_X = E_i - E_f. \quad (32)$$

Além das linhas características, também se observa um fundo contínuo associado à radiação de freamento, que compõe o espectro sobre o qual os picos elementares são identificados [68].

A identificação elementar baseia-se no fato de que as energias das linhas características dependem do elemento emissor, formando séries associadas às camadas eletrônicas envolvidas, como as famílias *K*, *L* e *M*. Em termos operacionais, a presença de um elemento é inferida pela observação de picos em energias compatíveis com suas linhas características. Essa abordagem, contudo, pode ser limitada para elementos leves, em razão da baixa energia de seus fótons, maior absorção na própria amostra e menor eficiência de detecção em baixas energias.

A região efetivamente excitada pelo feixe, isto é, o volume de interação elétron–matéria, possui extensão finita e depende de parâmetros como a energia do feixe, a densidade e o número atômico médio da amostra. Como consequência, a informação composicional obtida por EDS representa uma média sobre esse volume e não apenas sobre a superfície imediata, o que impõe limites à resolução espacial e deve ser considerado ao interpretar análises pontuais, por área ou em mapeamentos [68].

Detalhes experimentais (EDS)

As medidas de EDS foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo JEOL JSM-6610LV nas dependências do Diamond Light Source — localizado no Reino Unido —, operando com tensão de aceleração de 25 kV e corrente de 77 μ A. A amostra foi preparada a partir de um fragmento pulverizado da pastilha de LCMO, depositado sobre fita de

carbono. Para aumentar a intensidade do sinal e favorecer a estabilidade da aquisição, foi aplicada uma camada metálica de platina com espessura de 3 nm, utilizando um sistema de sputtering Quorum Q15T ES. As medidas foram conduzidas tanto no modo de aquisição pontual (*single point scan*), para obter espectros representativos de regiões específicas, quanto no modo de mapeamento (*region maps*), que permite reconstruir a distribuição espacial dos elementos em uma área selecionada. Em ambos os casos, os resultados foram obtidos por média sobre diversos pontos, com o objetivo de reduzir a influência de variações locais e aumentar a robustez estatística das conclusões.

O principal produto experimental da técnica é o espectro EDS, representado como intensidade (em contagens) em função da energia do fóton detectado (em keV). Nesse gráfico, a presença de um elemento é indicada por picos em energias características (linhas *K*, *L* ou *M*, dependendo do elemento e das condições de excitação), cuja atribuição é feita pela correspondência entre a posição do pico e as energias tabuladas. A interpretação consiste, primeiramente, em confirmar a assinatura elementar esperada do LCMO por meio da detecção dos picos associados a La e aos metais de transição Co e Mn, bem como do pico de O quando observável nas condições experimentais. Em seguida, a análise relativa das intensidades (ou das frações atômicas estimadas pelo software do equipamento) fornece uma verificação semiquantitativa da razão entre os constituintes metálicos, permitindo avaliar consistência com a estequiometria nominal e identificar desvios macroscópicos, caso presentes. Deve-se notar que, por se tratar de uma amostra revestida com Pt, podem aparecer picos atribuídos à platina, os quais devem ser reconhecidos como contribuição do recobrimento superficial e não como componente intrínseco do LCMO.

Além do espectro pontual, a técnica fornece mapas elementares (mapeamento em área), nos quais a intensidade associada a cada elemento (em contagens) é representada em função da posição na amostra, descrita pelas coordenadas *x* e *y* definidas pela varredura do microscópio (usualmente expressas em μm quando há calibração espacial, ou em pixels no formato bruto). Esses mapas permitem avaliar a homogeneidade espacial: uma distribuição aproximadamente uniforme de La, Co e Mn sustenta a interpretação de um material quimicamente homogêneo na escala micrométrica, enquanto contrastes fortes ou regiões enriquecidas em um elemento podem indicar segregação, gradientes composicionais ou presença de fases secundárias. Assim, os resultados de EDS atuam como um controle composicional indispensável para sustentar a confiabilidade das análises estruturais e espectroscópicas subsequentes. Em particular, a

confirmação de uniformidade química minimiza ambiguidades na correlação entre parâmetros cristalográficos, assinaturas eletrônicas e propriedades magnéticas, ao reduzir a possibilidade de que variações observadas sejam artefatos de heterogeneidade composicional.

3.3 Magnetometria de amostra vibrante

A magnetometria de amostra vibrante (VSM, do inglês *vibrating sample magnetometry*) é uma técnica indutiva para determinação do momento magnético de uma amostra a partir da tensão elétrica gerada em bobinas de detecção. Sob a aplicação de um campo magnético externo, a amostra adquire um momento magnético m e é submetida a uma vibração harmônica controlada nas proximidades de um conjunto de bobinas. A vibração periódica modula o acoplamento entre o dipolo magnético da amostra e as bobinas, produzindo uma variação temporal do fluxo magnético $\Phi(t)$ e, conseqüentemente, uma força eletromotriz induzida, em acordo com a lei de Faraday. De forma conceitual, o sinal medido pode ser expresso pela Equação (33):

$$V(t) = -N \frac{d\Phi(t)}{dt}, \quad (33)$$

em que $V(t)$ é a tensão induzida e N é o número de espiras do sistema de detecção. Para vibração aproximadamente harmônica e pequenas amplitudes, a resposta instrumental é comumente descrita por uma relação operacional na qual a tensão detectada é proporcional ao momento magnético m da amostra, mostrada na Equação (34):

$$V(t) = K m \sin(\omega t + \phi), \quad (34)$$

onde K é uma constante de calibração que agrega os fatores instrumentais (geometria e sensibilidade das bobinas, ganho eletrônico e posicionamento), ω é a frequência angular de vibração e ϕ é a fase do sinal [69].

A leitura do sinal em VSM é tipicamente realizada por detecção fase-sensível, de modo a selecionar o componente da resposta na frequência de vibração. Essa estratégia de detecção síncrona aumenta a razão sinal-ruído, pois rejeita contribuições espúrias fora de fase e reduz a influência de deriva de fundo e de ruído eletrônico de baixa frequência. Do ponto de vista metodológico, a sensibilidade e a reprodutibilidade da medida dependem criticamente da estabilidade da amplitude e da frequência de vibração, do alinhamento da amostra com o eixo

de vibração e da consistência do posicionamento relativo ao conjunto de bobinas, uma vez que esses fatores entram efetivamente no coeficiente K [70].

Detalhes experimentais (VSM)

As medidas de magnetização foram realizadas em regime *direct current* no módulo de VSM de um sistema Physical Property Measurement System instalado no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, o qual permite controle de temperatura e varredura de campo magnético. As aquisições foram conduzidas desde temperaturas próximas ao limite inferior do sistema até 400 K, com passo de 1 K, de modo a registrar a evolução térmica da resposta magnética e identificar possíveis temperaturas características do ordenamento.

Para a caracterização da magnetização em função da temperatura $M(T)$, a magnetização foi medida sob campos constante de 500 Oe, empregando rampa contínua de aquecimento no intervalo desde 5 K até 400 K. Quando aplicável, as curvas foram obtidas sob protocolos *zero-field cooling* e *field cooling*: no modo *zero-field cooling*, a amostra foi resfriada na ausência de campo até a temperatura inicial, o campo foi então aplicado e a magnetização registrada durante o aquecimento; no modo *field cooling*, a amostra foi resfriada sob o campo aplicado e a magnetização acompanhada ao longo da variação de temperatura. Essas aquisições fornecem diretamente a evolução térmica do estado magnético sob diferentes condições de polarização.

Para a caracterização da magnetização em função do campo magnético aplicado $M(H)$, foram registradas isotermas de magnetização em função do campo magnético em temperaturas selecionadas de 3 K, 100 K, 150 K, 200 K e 250 K, com varredura de campo entre -9 T e $+9$ T para algumas temperaturas e entre -3 T e $+3$ T para outras. Essas medidas permitem quantificar a resposta ao campo e extrair parâmetros associados à histerese, como remanência e coercividade, bem como avaliar a tendência à saturação nas diferentes temperaturas.

Os principais produtos experimentais da etapa de VSM consistiram em quatro representações complementares da resposta magnética: (i) curvas $M(H)$, obtidas a T fixo, nas quais a presença de histerese é inferida pela abertura entre os ramos de varredura e a tendência à saturação é avaliada em altos campos; (ii) curvas $M(T)$, medidas sob H constante, que descrevem a evolução térmica do estado magnético e, quando aplicável, evidenciam diferenças entre os

protocolos *zero-field cooling* e *field cooling*; (iii) curvas dM/dT , calculadas a partir de $M(T)$, nas quais extremos bem definidos realçam temperaturas características associadas a transições ou mudanças de regime; e (iv) curvas $\chi^{-1}(T)$, cuja linearidade em altas temperaturas permite o ajuste segundo Curie–Weiss e a extração dos parâmetros C e θ_{CW} .

3.4 Difração de raios X sob ação de campo magnético

A difração de raios X (XRD, do inglês *X-ray diffraction*) é a ferramenta padrão para determinar a estrutura cristalina média de sólidos, pois sonda a periodicidade translacional da rede por meio da interferência coerente da radiação espalhada pelos elétrons ligados. Tipicamente, um experimento de XRD é realizado variando-se o ângulo de incidência θ do feixe de raios X sobre a amostra enquanto o detector é movimentado de modo acoplado para coletar os fótons difratados no ângulo 2θ . Nessa configuração instrumental, conhecida como geometria Bragg–Brentano, observam-se ângulos específicos em que a intensidade detectada apresenta máximos, correspondentes à condição de Bragg, na qual ocorre interferência construtiva das ondas espalhadas pelos planos cristalinos. Uma representação esquemática da geometria de difração associada à condição de Bragg pode ser vista na Figura 11. A condição geométrica para a ocorrência de máximos de intensidade é sintetizada pela lei de Bragg, mostrada na Equação (35):

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda, \quad (35)$$

em que λ é o comprimento de onda, d_{hkl} é a distância interplanar associada à família de planos (hkl), θ é o semiângulo de difração — isto é, o ângulo entre o feixe incidente e o plano (hkl) — e n é a ordem de difração [33].

A intensidade integrada de uma reflexão (hkl) pode ser expressa, em primeira aproximação, pela Equação (36):

$$I_{hkl} \propto K m_{hkl} L_{hkl} P_{hkl} A_{hkl} |F_{hkl}|^2 e^{-2W_{hkl}}, \quad (36)$$

em que K é um fator de escala (relacionado, por exemplo, à massa difratante e a constantes instrumentais), m_{hkl} é a multiplicidade, L_{hkl} é o fator de Lorentz, P_{hkl} é o fator de polarização de espalhamento, A_{hkl} representa correções de absorção (dependentes da geometria

experimental e do coeficiente de absorção linear μ) e $e^{-2W_{hkl}}$ é o fator de Debye–Waller — grandezas essas associadas a uma determinada família de planos da rede (hkl). Este último descreve a atenuação de intensidade associada ao deslocamento atômico médio quadrático, térmico e/ou estático [33,71].

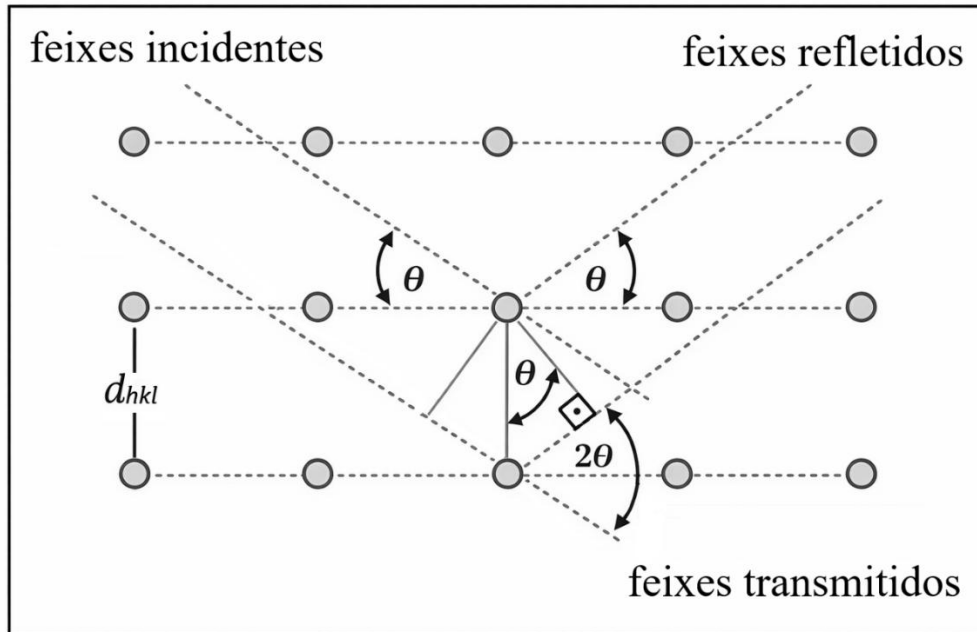


Figura 11 – Representação geométrica da condição de Bragg em um cristal. Feixes incidentes interagem com planos cristalográficos (hkl) separados por uma distância interplanar d_{hkl} , produzindo feixes refletidos com ângulos iguais θ em relação aos planos, de modo que o ângulo de espalhamento observado é 2θ . A construção evidencia que a difração ocorre quando a diferença de caminho óptico entre ondas espalhadas por planos sucessivos satisfaz a condição de interferência construtiva. Adaptada de [72].

A grandeza central que conecta estrutura e intensidade é o fator de estrutura, descrito pela Equação (37):

$$F_{hkl} = \sum_j o_j f_j(Q) \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \exp(-2\pi^2 X^T U_j X), \quad (37)$$

em que o índice j percorre os átomos na célula unitária, o_j é a ocupação (fator de ocupação do sítio), $f_j(Q)$ é o fator de espalhamento atômico (função de Q), (x_j, y_j, z_j) são as coordenadas fracionárias e U_j é o tensor anisotrópico de deslocamento atômico. O vetor X é o vetor de

espalhamento em coordenadas recíprocas associado a (hkl) . No caso isotrópico, substitui-se U_j por um único parâmetro $U_{iso,j}$, de modo que a atenuação pode ser descrita pela Equação (38):

$$e^{-2W_{hkl}} = \exp \left(-8\pi^2 U_{iso} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right). \quad (38)$$

Assim, U_{iso} descreve um deslocamento médio quadrático assumido igual em todas as direções (aproximação esférica), enquanto $U \equiv U_{ij}$ descreve deslocamentos direcionais, capturando anisotropias reais do ambiente local ou desordem correlacionada. Na prática, o refinamento anisotrópico requer dados de qualidade suficiente; caso contrário, U_{ij} pode tornar-se instável e correlacionar-se fortemente com ocupações e parâmetros microestruturais [33,71].

A simetria do grupo espacial impõe ausências sistemáticas a subconjuntos de (hkl) , fornecendo uma restrição poderosa para a determinação do modelo cristalográfico. Em refinamentos estruturais, essas condições de reflexão, combinadas às posições de picos e às intensidades relativas, orientam a escolha do grupo espacial, a atribuição de sítios de Wyckoff e a consistência físico-química do modelo (ocupações, distâncias de ligação e deslocamentos atômicos).

A informação experimental, contudo, não se limita às posições dos picos. O perfil de linha $I(2\theta)$ resulta da convolução entre alargamentos instrumentais e contribuições associadas à amostra. Em refinamentos de estrutura cristalina do tipo Rietveld, funções pseudo-Voigt são amplamente empregadas para modelar a forma do pico, frequentemente na parametrização Thompson–Cox–Hastings. O componente Gaussiano é comumente descrito pela relação de Caglioti, expresso pela Equação (39):

$$H_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W, \quad (39)$$

em que H_G é a largura a meia altura do componente Gaussiano do perfil de difração, θ é o ângulo de Bragg e U , V e W são parâmetros refináveis; enquanto termos Lorentzianos adicionais podem representar efeitos associados ao tamanho de cristalito e à microdeformação. Em particular, uma estimativa de tamanho coerente médio D pode ser relacionada ao alargamento via a expressão de Scherrer, mostrada na Equação (40):

$$D = \frac{K_S \lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (40)$$

onde K_S é uma constante de forma e β é a largura a meia altura do pico *FWHM* (em radianos) [33,71].

A qualidade do ajuste é avaliada por índices estatísticos como R_{wp} , R_p e χ^2 , os quais devem ser interpretados em conjunto com inspeção residual e plausibilidade físico-química.

A inclusão explícita do campo magnético externo na XRD constitui, portanto, uma extensão natural da técnica convencional quando o objetivo é acessar, de forma direta, a resposta magnetoelástica do retículo. Em materiais nos quais H pode reconfigurar o estado magnético e, por consequência, modificar distâncias interplanares d_{hkl} e parâmetros de rede, a comparação sistemática dos máximos de difração em função de T e H permite detectar variações estruturais sutis que seriam pouco sensíveis em condições ambiente, incluindo respostas anisotrópicas da célula unitária. Nesse sentido, a H-XRD fornece uma via experimental para rastrear deslocamentos de picos e quantificar alterações cristalográficas induzidas por H , estabelecendo a base metodológica para correlacionar estrutura e magnetismo ao longo deste trabalho.

Detalhes experimentais (XRD e H-XRD)

Foram realizados experimentos de difração em duas configurações complementares: (i) XRD convencional, voltado à verificação da formação das fases cristalinas desejadas e à determinação do grupo espacial e dos parâmetros de rede em condições ambiente; e (ii) XRD sob campo magnético externo (H-XRD) com fonte síncrotron, empregada para detectar variações estruturais sutis induzidas por temperatura e campo, com resolução e sensibilidade superiores.

Os padrões de XRD convencional foram obtidos em um difratômetro Bruker D8 Discover, localizado no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, em Goiânia. Utilizou-se radiação monocromática de um tubo com ânodo de cobre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), acoplado a um monocromador Johansson para seleção de $K\alpha_1$, operando em 40 kV e 40 mA, na configuração Bragg–Brentano (θ – 2θ). Os difratogramas foram coletados em temperatura ambiente, no intervalo de 2θ de 10° a 90° , com passo de $0,01^\circ$, mantendo-se as amostras em rotação de 15 rpm durante cada medida, de modo a reduzir efeitos de orientação preferencial e melhorar a representatividade do padrão.

A fim de investigar o efeito do campo magnético na rede cristalina do LCMO, foram realizados também experimentos de H-XRD na linha de luz X-ray Diffraction and Spectroscopy do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron — localizado no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, em Campinas. Os dados foram registrados em diferentes condições de temperatura T e campo magnético H , utilizando um difratômetro Huber em geometria de reflexão, com analisador $Ge(111)$. A energia dos fótons incidentes foi selecionada por um monocromador de cristal duplo $Si(111)$, adotando-se a energia dos fótons incidentes $E = 19$ keV, e a intensidade difratada foi coletada com um detector cintilador $LaBr_3$ de alta taxa de contagem montado no braço de 2θ . No conjunto de dados deste trabalho, as aquisições contemplaram temperaturas de 150 K, 230 K e 300 K, sob campos de até 3 T, orientados paralelamente ao feixe incidente, permitindo rastrear com elevada precisão deslocamentos de picos e variações anisotrópicas da célula unitária associadas ao acoplamento magnetoelástico.

Em ambas as configurações experimentais, o principal produto da técnica é o difratograma, definido como a intensidade difratada (em contagens) em função de 2θ (em $^\circ$). O tratamento dos dados inicia-se pela identificação e verificação do conjunto de reflexões características da fase cristalina de interesse: a correspondência entre as posições relativas e intensidades dos picos observados e as reflexões esperadas é utilizada como critério para confirmar a formação da fase desejada, enquanto reflexões adicionais são analisadas como possíveis contribuições de fases secundárias.

Para o conjunto de medidas sob campo magnético (H-XRD), analisa-se as posições dos máximos de difração em função da temperatura e do campo magnético. Essas posições são convertidas em espaçamentos interplanares d_{hkl} por meio da lei de Bragg e, quando apropriado, utilizadas para extrair parâmetros de rede por indexação e/ou refinamento. A possibilidade de resposta anisotrópica é avaliada comparando-se a variação de d_{hkl} entre diferentes famílias de reflexões sob as mesmas condições experimentais. Adicionalmente, são monitorados parâmetros de perfil dos picos (largura e assimetria) ao longo do conjunto de dados, de modo a identificar contribuições microestruturais, como microdeformação e tamanho de domínio coerente, e assegurar que variações de forma não sejam interpretadas como alterações cristalográficas quando se comparam condições experimentais distintas.

Para quantificar de modo robusto os parâmetros estruturais, tanto os padrões de XRD convencional quanto os de H-XRD foram refinados pelo método de Rietveld utilizando o pacote GSAS+EXPGUI [73]. Esse procedimento ajusta um modelo cristalográfico ao padrão

experimental, refinando parâmetros estruturais e de perfil até a reprodução consistente do conjunto de reflexões, o que permite extrair parâmetros de rede e, quando aplicável, grandezas derivadas como comprimentos de ligação B/B'–O e ângulos B–O–B'.

3.5 Magnetostricção por dilatometria capacitiva

A técnica de magnetostricção por dilatometria capacitiva (CD, do inglês *capacitive dilatometry*) baseia-se na detecção de variações dimensionais de uma amostra submetida a um campo magnético externo, por meio da conversão de um deslocamento mecânico em variação de capacitância. Na célula de medida, a amostra é acoplada ao eixo sensível do dilatômetro, de modo que a deformação induzida por H modifica a separação efetiva entre duas placas condutoras paralelas, configurando um capacitor. A capacitância resultante é monitorada com alta sensibilidade por um medidor externo, permitindo inferir ΔL e, conseqüentemente, a deformação magnetostritiva ao longo do eixo definido pela montagem. Assume-se, nesse procedimento, um regime dielétrico estável no entreferro do capacitor, de forma que a variação do sinal seja dominada pela mudança geométrica da separação entre as placas. Essa técnica é particularmente útil para detectar variações longitudinais de submicrômetros com elevada resolução e baixo ruído, sendo adequada para caracterizar a resposta magnetoelástica de materiais magnéticos sob diferentes condições de temperatura e campo [74].

No modelo ideal de capacitor de placas paralelas circulares, a capacitância é descrita pela Equação (41):

$$C = \frac{\varepsilon_0 \pi r^2}{L}, \quad (41)$$

onde r representa o raio das placas, ε_0 é a permissividade do vácuo, e L é a distância entre as placas — determinada, neste caso, pelo comprimento da amostra. A variação de comprimento da amostra induzida pela aplicação do campo magnético é então obtida pela Equação (42):

$$\Delta L = L_H - L_0 = \frac{\varepsilon_0 \pi r^2 (C - C_0)}{C \cdot C_0}, \quad (42)$$

em que C_0 é a capacitância inicial medida em ausência de campo. A deformação magnetostritiva relativa foi então calculada pela Equação (43):

$$\lambda_H = \frac{L_H - L_0}{L_0}. \quad (43)$$

Dessa maneira, a magnetostricção é determinada diretamente a partir da variação de capacitância sob aplicação de campo em relação ao valor inicial, utilizando a geometria conhecida da célula como parâmetro de conversão entre sinal elétrico e deslocamento mecânico [53].

Detalhes experimentais (CD)

As medidas de magnetostricção por CD foram realizadas no Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista, campus de Rio Claro, utilizando uma célula capacitiva desenvolvida manualmente, na qual a amostra foi inserida entre duas placas metálicas formando um capacitor plano. O comprimento inicial da amostra foi fixado em 0,5 mm, e o fundo da célula — determinado por medições sem a presença da amostra — situou-se entre 10^{-7} e 10^{-9} m, o que corresponde de 3 a 5 ordens de grandeza abaixo dos valores medidos para a amostra investigada.

O experimento foi conduzido em duas rodadas, com diferentes tensões aplicadas entre as placas: na primeira rodada, com tensão de 0,2 V, a capacitância inicial registrada a 300 K foi de 58,884356 pF; já na segunda rodada, sob 15 V, o valor inicial foi de 61,133575 pF. As medições foram realizadas sob controle térmico rigoroso, com estabilização da temperatura em ± 5 mK a 300 K, ± 2 mK a 150 K e ± 6 mK a 15 K, e campo magnético variando entre 0 e 80 kOe.

Como produto experimental, obtiveram-se curvas de deformação magnetostritiva em função do campo registradas nas temperaturas selecionadas. Nessa representação, o eixo horizontal corresponde ao campo magnético aplicado H (em T) e o eixo vertical corresponde à deformação relativa $\Delta L/L_0$ (adimensional), apresentada em escala de 10^{-4} . As medidas foram apresentadas em ramos de varredura crescente e decrescente de H , permitindo avaliar a presença de histerese magnetostritiva.

3.6 Espectroscopia de absorção de raios X sob ação de campo magnético

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS, do inglês *X-ray absorption spectroscopy*) investiga a dependência do coeficiente de absorção $\mu(E)$ com a energia do fóton incidente $E = \hbar\omega$. Experimentalmente, $\mu(E)$ governa a atenuação do feixe ao atravessar a amostra, de acordo com a lei de Beer–Lambert, mostrada na Equação (44):

$$I(E) = I_0(E) \exp[-\mu(E) t], \quad (44)$$

em que $I_0(E)$ e $I(E)$ são, respectivamente, as intensidades incidente e transmitida, e t é a espessura efetiva atravessada. Um exemplo esquemático do processo de absorção em XAS, no qual um fóton promove um elétron de um nível de caroço para estados eletrônicos desocupados, pode ser visto na esquerda da Figura 12. A seletividade elementar decorre do fato de que níveis internos possuem energias de ligação características de cada elemento; assim, ao varrer E através de uma borda de absorção, a resposta é dominada por transições que envolvem um nível de caroço específico daquele elemento [58,59].

No regime de dipolo elétrico (transições $E1$), a absorção é determinada pelo acoplamento do campo eletromagnético ao momento de dipolo elétrico associado aos elétrons. Nesse caso, o operador de transição dipolar (dipolo elétrico) pode ser escrito como $\hat{D} \propto \epsilon \cdot \hat{\mathbf{r}}$, em que ϵ é o vetor de polarização do fóton e $\hat{\mathbf{r}}$ é o operador posição eletrônica. Nessa aproximação, a regra de ouro de Fermi fornece a Equação (45):

$$\mu(E) \propto \sum_f |\langle f | \hat{D} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (45)$$

onde $|i\rangle$ e $|f\rangle$ são os estados inicial e final, e E_i e E_f suas energias. No limite não relativístico, as regras de seleção impostas pelo operador $E1$ implicam variação do momento angular orbital $\Delta\ell = \pm 1$ e conservação do spin total, $\Delta S = 0$. Em materiais reais, hibridização e efeitos relativísticos modulam intensidades e podem misturar caracteres orbitais, mas as regras de seleção do canal dipolar permanecem um guia físico robusto para identificar quais transições contribuem dominantemente ao espectro. Contribuições quadrupolares elétricas (transições $E2$) podem tornar-se relevantes em situações específicas (por exemplo, nas pré-bordas de algumas

bordas K), porém, em muitas bordas moles de metais de transição, o canal $E1$ domina a estrutura espectral observada [58,59].

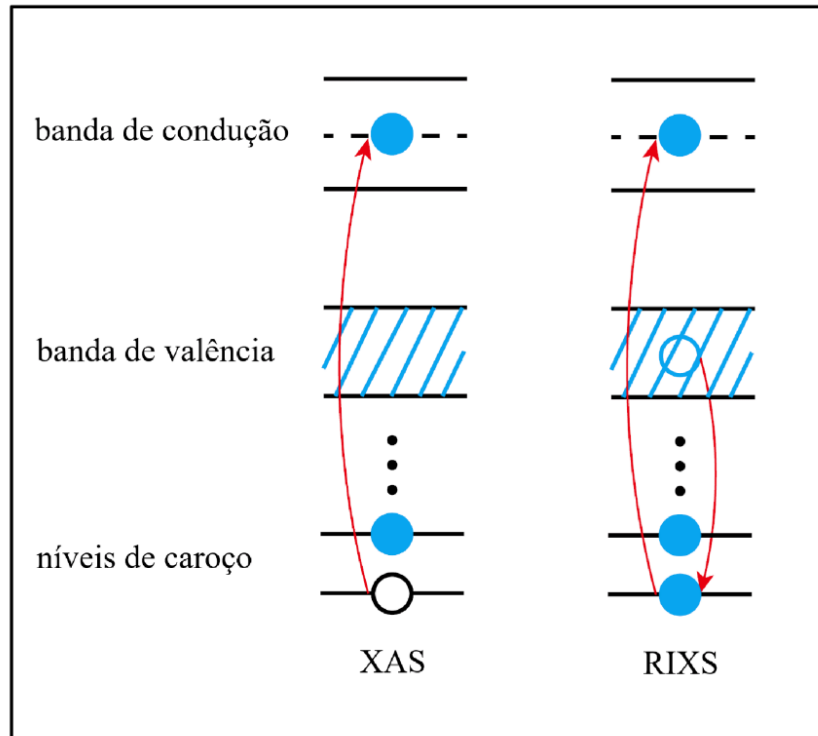


Figura 12 – Esquema comparativo dos processos de XAS e RIXS em termos de níveis de energia. Em XAS, um fóton promove um elétron dos níveis de caroço para estados desocupados acima do topo da banda de valência (representados aqui como banda de condução), deixando uma lacuna no caroço. Em RIXS, após a excitação ressonante para estados desocupados, ocorre a emissão associada ao decaimento que preenche a lacuna de caroço, podendo resultar em um estado final excitado no sistema (por exemplo, com uma excitação na banda de valência), o que caracteriza o caráter inelástico do espalhamento. Adaptada de [62].

A Figura 13 resume como as bordas de absorção em raios X surgem a partir da promoção de um elétron de níveis de caroço bem definidos para estados eletrônicos não ocupados. À esquerda, os níveis são organizados pelos números quânticos n , ℓ e j , evidenciando o desdobramento spin-órbita que separa, por exemplo, os estados $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$. As bordas K , L e M correspondem, respectivamente, à excitação a partir de $1s$, $2s/2p$ e $3s/3p/3d$. As setas verticais representam transições predominantemente dipolares elétricas, de modo que níveis s conectam-se a estados p , níveis p a estados d , e assim por diante.

Nas bordas $L_{2,3}$ de metais de transição $3d$, o processo dominante é $2p \rightarrow 3d$. A forte interação spin-órbita do nível $2p$ desdobra o estado inicial em $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$, originando,

respectivamente, as bordas L_3 e L_2 . O estado final típico é $2p^5 3d^{n+1}$, no qual a presença da lacuna $2p$ induz um campo local intenso e altamente correlacionado, de modo que a estrutura fina é governada por efeitos de multipletos. Nessa descrição, tornam-se centrais: (i) as integrais de Slater $F^k(3d, 3d)$ (e, de forma equivalente, os parâmetros de Racah B e C) para a repulsão angular no subespaço $3d$; (ii) as integrais $F^k(2p, 3d)$ e $G^k(2p, 3d)$, que quantificam as componentes coulombiana e de troca da interação caroço–valência; (iii) os acoplamentos spin–órbita ζ_{2p} e ζ_{3d} ; e (iv) o campo de ligantes, usualmente parametrizado por $10Dq$ no caso octaédrico, com termos adicionais como D_s e D_t para distorções tetragonais. Em implementações do tipo íon/*cluster* (como as usadas em códigos de multipletos), é prática comum empregar fatores redutores (por exemplo, F_k e G_k) para refletir a redução efetiva das integrais atômicas devido à covalência [62].

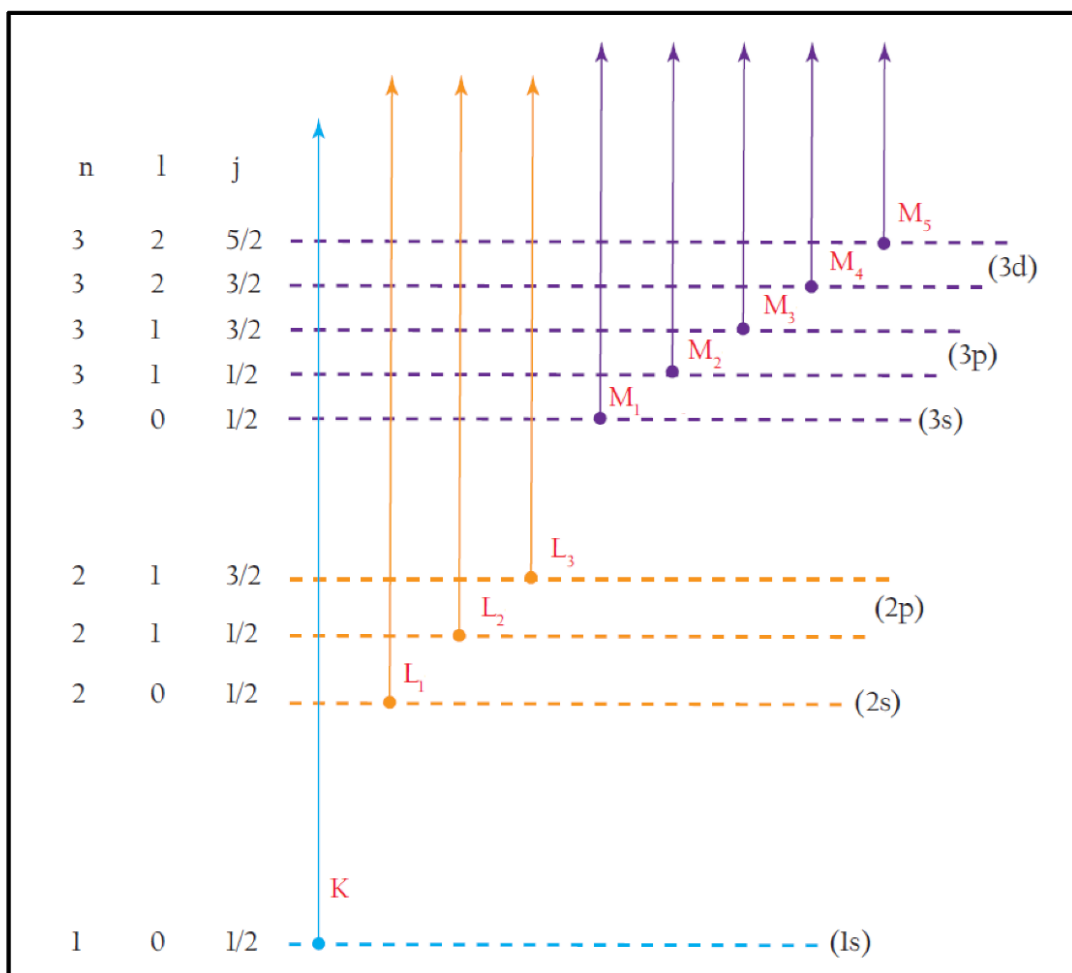


Figura 13 – Esquema das bordas de absorção de raios X K , L e M , mostrando os subníveis de caroço (n,l,j) , o desdobramento spin–órbita e as transições dipolares para estados não ocupados. Adaptada de [62].

Para óxidos com covalência apreciável, uma descrição local realista frequentemente requer a inclusão explícita de transferência de carga ligante–metal. Nesse caso, o espaço de configurações é ampliado para incluir, além de $3d^n$, estados do tipo $3d^{n+1}L^{-1}$, onde L^{-1} representa uma lacuna no ligante. Os parâmetros relevantes incluem a energia de transferência de carga Δ_{CT} , a repulsão intra- $3d$ U_{dd} , o potencial do caroço sobre a valência U_{pd} e as hibridizações metal–ligante V_{eg} e $V_{t_{2g}}$, associadas, respectivamente, aos canais de ligação σ e π no octaedro BO_6 . Essa base permite capturar, de maneira consistente, deslocamentos, intensidades relativas e redistribuição espectral associados à mistura de caráter iônico e covalente — aspecto crucial para interpretar, em XAS, diferenças sutis entre estados eletrônicos locais em óxidos de metais de transição.

Na borda K do oxigênio, o canal dominante é $1s \rightarrow 2p$. Como o orbital $1s$ não carrega momento orbital, a estrutura observada reflete principalmente a densidade e a simetria dos estados desocupados com caráter $O 2p$. Em óxidos de metais de transição, esses estados $O 2p$ são, em grande medida, híbridos com $B 3d$, de modo que pré-picos e estruturas próximas ao limiar constituem assinaturas diretas da covalência $O 2p$ – $B 3d$ e, em muitos casos, da presença de caráter de lacuna no ligante no estado fundamental (isto é, mistura de $3d^{n+1}L^{-1}$) [58,59].

Ademais, a forma de linha experimental resulta da convolução entre o espectro intrínseco de transições (determinado pelos elementos de matriz e pela estrutura de multipletos) e mecanismos de alargamento. O alargamento natural associado à vida média do estado com lacuna de caroço é, em boa aproximação, do tipo lorentziano, caracterizado por uma largura Γ (relacionada à incerteza energia–tempo), enquanto a resolução instrumental contribui tipicamente com um alargamento gaussiano; a combinação leva, de modo efetivo, a perfis do tipo Voigt. Em algumas situações, pode ocorrer assimetria de linha por interferência entre um canal ressonante discreto e o contínuo (perfil de Fano, parametrizado por q), embora tal refinamento não seja universalmente necessário e deva ser introduzido apenas quando sustentado pelo comportamento experimental. Além disso, efeitos extrínsecos — como autoabsorção e saturação em detecção por fluorescência — podem deformar intensidades relativas e, portanto, devem ser tratados com cautela na interpretação quantitativa.

Embora a XAS seja, por construção, uma sonda local da estrutura eletrônica (via a dependência de $\mu(E)$ com a energia do fóton), a aplicação de um campo magnético externo H — feita ao longo da direção do feixe — torna possível investigar de forma direta como a polarização magnética e eventuais reconfigurações do estado fundamental se refletem na hierarquia de

estados não ocupados e nos canais de transição acessados na borda de absorção. Assim, a comparação sistemática de espectros obtidos sob $H = 0$ e $H \neq 0$, em diferentes temperaturas T , fornece um critério experimental objetivo para identificar modificações induzidas por campo no ambiente eletrônico efetivo dos sítios metálicos e do ligante, conectando a resposta espectroscópica aos acoplamentos magnetoelétrônicos relevantes ao longo desta tese.

Detalhes experimentais (XAS e H-XAS)

As medidas de XAS foram realizadas em dois centros de luz síncrotron complementares, abrangendo diferentes regimes de temperatura, campo magnético e profundidade de sondagem. No Diamond Light Source, os espectros foram obtidos na linha de luz I06, com radiação polarizada linearmente e detecção no modo de rendimento total de elétrons (*total electron yield*), conferindo sensibilidade à região superficial da amostra. As medidas abrangeram as bordas $L_{2,3}$ do cobalto e do manganês, além da borda K do oxigênio, permitindo sondar transições eletrônicas relevantes para os íons metálicos e para o ligante.

A amostra policristalina foi montada sobre fita de carbono condutiva, de modo a evitar orientação preferencial e garantir boa aderência elétrica. As aquisições foram realizadas sob atmosfera de alto vácuo, com temperaturas de 300 K e 2 K, sob aplicação de campo magnético de 0 T e 6 T, gerado por um ímã vetorial supercondutor 6 T / 2 T / 6 T, com orientação paralela ao vetor de onda do feixe incidente. A calibração energética foi conduzida com base em padrões metálicos apropriados para cada borda. Para evitar efeitos de dicroísmo relacionados à magnetização da amostra em baixas temperaturas (para cada campo magnético aplicado), os espectros foram registrados com radiação de polarização linear em direções ortogonais, e o espectro de XAS utilizado foi aquele resultante da média das curvas tomadas nas diferentes direções de polarização.

Complementarmente, espectros adicionais foram adquiridos no Sirius, fonte de luz síncrotron de quarta geração operada pelo Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas. As medidas foram realizadas na linha de luz IPÊ, com a amostra em condições de campo magnético nulo e temperatura controlada. A energia do feixe foi sintonizada para cobrir integralmente as regiões espectrais das bordas de interesse, mantendo as mesmas condições geométricas de excitação. A combinação dos dados obtidos nos dois laboratórios permitiu a comparação direta

entre espectros adquiridos, assegurando a confiabilidade das análises e contribuindo para a interpretação dos efeitos induzidos por magnetização na estrutura eletrônica local do composto.

As curvas experimentais de absorção obtidas nesta etapa correspondem a gráficos do coeficiente de absorção (em unidades arbitrárias) em função da energia dos fótons incidentes (em eV), e refletem, de forma relativa, a probabilidade de excitação eletrônica a partir dos níveis de caroço. Esses perfis espectrais representam a densidade de estados finais acessíveis aos elétrons excitados e são caracterizados por picos, ombros e estruturas finas associadas a excitações eletrônicas distintas. Assim, constituem a base comparativa entre diferentes regimes físicos explorados, como variações de temperatura e campo magnético, permitindo a identificação de redistribuições orbitais, efeitos de hibridização e alterações no preenchimento dos estados *3d*.

O tratamento dos dados foi conduzido no software ATHENA [75], seguindo protocolos padronizados para análise de espectros de absorção. Inicialmente, foi realizada a subtração do fundo na região de pré-borda, seguida pelo ajuste da linha de base utilizando funções *spline* na pós-borda e pela normalização da absorção à unidade. Esse processo assegurou a comparação direta entre os espectros obtidos sob diferentes temperaturas, campos magnéticos e em distintos laboratórios. A calibração energética foi realizada com base em padrões metálicos, garantindo alinhamento preciso entre conjuntos de dados independentes. A aplicação sistemática desses procedimentos permitiu obter espectros confiáveis e diretamente comparáveis, preservando sutilezas relacionadas à redistribuição eletrônica.

3.7 Espalhamento inelástico ressonante de raios X

O espalhamento inelástico ressonante de raios X (RIXS, do inglês *resonant inelastic X-ray scattering*) é uma espectroscopia de dois fótons, na qual um fóton incidente, de energia $\hbar\omega_{\text{in}}$, é absorvido ressonantemente em uma borda de absorção e, em seguida, um fóton é reemitido com energia $\hbar\omega_{\text{out}}$ — cuja esquematização visual pode ser vista à direita da Figura 12. A excitação deixada no sistema é caracterizada pela perda de energia $\hbar\Omega = \hbar\omega_{\text{in}} - \hbar\omega_{\text{out}}$ e pelo momento transferido $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{\text{in}} - \mathbf{k}_{\text{out}}$, em que \mathbf{k}_{in} e \mathbf{k}_{out} são os vetores de onda dos fótons incidente e espalhado. As polarizações são descritas por ϵ_{in} e ϵ_{out} , e, no regime dominante em

bordas moles de metais de transição, o acoplamento radiação–matéria é bem representado pelo operador de transição dipolar \hat{D} .

A seção de choque diferencial de RIXS é descrita, de forma geral, pela expressão de Kramers–Heisenberg, que explicita o caráter de segunda ordem do processo e a mediação por estados intermediários com lacuna de caroço. Em uma escrita padrão, pode-se expressar a intensidade pela Equação (46):

$$I(\omega_{\text{in}}, \omega_{\text{out}}, \mathbf{q}) \propto \sum_f \left| \sum_n \frac{\langle f | \hat{D}_{\text{out}}^+ | n \rangle \langle n | \hat{D}_{\text{in}} | i \rangle}{E_i + \hbar\omega_{\text{in}} - E_n + i\Gamma_n/2} \right|^2 \delta(\Lambda), \quad (46)$$

sendo $\Lambda \equiv E_i + \hbar\omega_{\text{in}} - E_f - \hbar\omega_{\text{out}}$, onde $|i\rangle$, $|n\rangle$ e $|f\rangle$ são os estados inicial, intermediário e final, com energias E_i , E_n e E_f , e Γ_n representa o alargamento associado à vida finita do estado intermediário (dominada, em geral, pela vida da lacuna no nível de caroço). Essa forma evidencia três ingredientes físicos centrais: (i) o caráter ressonante do denominador, que maximiza o espalhamento quando $\hbar\omega_{\text{in}}$ sintoniza transições de caroço; (ii) os “filtros” de simetria e polarização contidos nos elementos de matriz de \hat{D} ; e (iii) o fato de que a distribuição em $\hbar\Omega$ reflete diretamente o espectro de excitações do Hamiltoniano de valência acessíveis no canal ressonante escolhido [58,76].

A natureza do estado intermediário — e, portanto, do operador efetivo de espalhamento — depende fortemente da borda excitada. Em bordas $L_{2,3}$ de metais de transição $3d$, o processo dipolar $2p \rightarrow 3d$ cria um estado intermediário $2p^5 3d^{n+1}$ com forte interação caroço–valência e acoplamento spin–órbita significativo no caroço. Essa combinação mistura graus de liberdade de spin e orbital no estado intermediário, tornando RIXS na borda L particularmente eficiente para excitações locais $d-d$.

Vale ressaltar que a seletividade de polarização e geometria é parte essencial da análise de RIXS, pois ϵ_{in} e ϵ_{out} selecionam componentes tensoriais do operador efetivo de espalhamento e podem suprimir (ou realçar) contribuições específicas. Em termos práticos, a escolha da borda define a seletividade elementar e o tipo de estado intermediário; a escolha da polarização e do ângulo de espalhamento controla quais canais (por simetria) são favorecidos; e a varredura em \mathbf{q} permite acessar dispersões de excitações coletivas quando presentes.

Detalhes experimentais (RIXS)

As medidas de RIXS foram realizadas na borda L_3 do cobalto ($E \approx 779$ eV), utilizando amostras policristalinas do composto de interesse. Os experimentos ocorreram sob atmosfera de alto vácuo, com pressões na ordem de 10^{-9} mbar, e a calibração energética foi ajustada com base em uma relação linear obtida entre canal do detector e energia real. A amostra foi posicionada com precisão micrométrica, sendo reposicionada manualmente ao longo do experimento para garantir o alinhamento com o feixe. Durante as medidas, o sistema foi mantido em temperatura ambiente ($T \approx 300$ K) e em baixas temperaturas ($T \approx 75$ K), permitindo a investigação de possíveis efeitos térmicos na resposta espectral.

Foram realizados mapas de energia (*energy maps*) cobrindo o intervalo de 776,9 a 784,1 eV, com passo médio de 0,3 eV. Para cada energia incidente, adquiriram-se 100 imagens com tempo de exposição de 30 s por imagem, totalizando várias horas de integração espectral. As aquisições foram realizadas com o ângulo de espalhamento fixado em 90° , exceto em casos específicos nos quais ajustes foram feitos para otimização do sinal. O espectro elástico foi caracterizado por uma largura a meia altura de aproximadamente $280 \mu\text{m}$ para a amostra, comparado a $182 \mu\text{m}$ para a fita de carbono de referência.

Nos mapas de energia obtidos, o eixo vertical corresponde à energia de perda — *energy loss* — (em eV), ou seja, à diferença entre as energias dos fótons incidente e espalhado, enquanto o eixo horizontal, por sua vez, representa a energia do fóton incidente (em eV), varrida ao longo de um intervalo que abrange a borda de absorção do elemento de interesse. Cada linha vertical do mapa corresponde, portanto, a um espectro RIXS individual adquirido para uma determinada energia incidente, permitindo observar como as feições espectrais evoluem conforme a excitação do sistema se aproxima ou se afasta da condição de ressonância.

Com base nesses mapas, selecionaram-se energias incidentes discretas — sendo elas 777,5 eV, 778,7 eV, 779,6 eV, 782,0 eV e 784,1 eV — para aquisição de espectros com maior estatística. Nessas condições, fixou-se a energia do fóton incidente e registrou-se a intensidade espectral em função da energia de perda, resultando em espectros unidimensionais de alta resolução. Esses espectros revelam diretamente as excitações finais do sistema após o processo de espalhamento, e sua análise permite identificar separações energéticas entre estados $3d$ do Co,

variações de ocupação orbital, efeitos de campo cristalino e contribuições associadas a transições do tipo charge transfer.

Além dos espectros propriamente ditos, é possível também reconstruir um espectro de absorção a partir dos dados obtidos. Para isso, realiza-se a integração da intensidade da linha elástica (próxima de $E_{\text{loss}} = 0$) ao longo da energia incidente. Como a intensidade do pico elástico está diretamente relacionada à probabilidade de absorção ressonante, essa abordagem permite extrair um perfil de absorção equivalente ao espectro XAS convencional.

O tratamento dos dados foi realizado com o software BRIXS [77], ferramenta dedicada à análise de espectros RIXS, por meio da qual foram aplicados procedimentos de normalização, remoção de artefatos, seleção de regiões de interesse e integração das intensidades ao longo do detector. Essa etapa foi essencial para reconstruir os mapas de energia e extrair os espectros com alta estatística, garantindo a fidelidade das feições espectrais analisadas.

3.8 Simulações espectroscópicas por cálculo de multipletos

A interpretação de espectros em XAS e RIXS de óxidos de metais de transição requer um modelo que preserve, de forma explícita, a estrutura eletrônica local: correlações de muitos corpos no subespaço $3d$, simetria do sítio, acoplamento spin-órbita e, quando necessário, covalência metal-ligante e efeitos do estado intermediário com lacuna de caroço. A teoria de multipletos — na prática, modelos de diagonalização exata em um espaço configuracional local — atende a esse requisito ao construir um Hamiltoniano efetivo para um íon (ou *cluster*) que reúne os ingredientes físicos que moldam as posições e intensidades espectrais em bordas $L_{2,3}$ e K .

Uma formulação, amplamente adotada em cálculos de multipletos com transferência de carga (CTM, do inglês *charge-transfer multiplet*), toma como base um *cluster* BO_6 (com B um metal $3d$) e escreve o Hamiltoniano local conforme a Equação (47):

$$\hat{H} = \hat{H}_{3d} + \hat{H}_{\text{CF}} + \hat{H}_{\text{hyb}} + \hat{H}_{\text{CT}} + \hat{H}_{\text{core}}, \quad (47)$$

em que cada termo tem significado físico direto e parâmetros com interpretação espectroscópica clara [58,78].

O termo \hat{H}_{3d} descreve o íon no limite de íon livre, incluindo (i) a repulsão coulombiana entre elétrons $3d$, usualmente parametrizada por integrais de Slater–Condon $F^k(3d, 3d)$ (com $k = 0, 2, 4$) ou, de forma equivalente, por parâmetros de Racah A , B e C , e (ii) o acoplamento spin–órbita da valência, caracterizado por ζ_{3d} . Na prática, os valores “atômicos” de referência obtidos por Hartree–Fock tendem a superestimar as repulsões efetivas; por isso, é rotina aplicar um fator de escala k (tipicamente uma redução de ordem $\sim 20\%$, isto é, $k \approx 0.8$, com ajustes adicionais quando a covalência é acentuada). Essa redução efetiva incorpora, de modo semiempírico, efeitos de blindagem e mistura configuracional não explicitados no espaço mínimo.

O termo \hat{H}_{CF} implementa o campo de ligantes no sítio local. Em coordenação aproximadamente octaédrica O_h , a escala média do desdobramento é frequentemente representada por $10Dq$, que separa orbitais t_{2g} e e_g . Distorções (tetragonais, trigonais ou de menor simetria) podem ser descritas por parâmetros adicionais (por exemplo, D_s , D_t , ou, de forma mais geral, por coeficientes B_{kq}). Do ponto de vista físico, $10Dq$ depende fortemente da geometria local e do caráter da ligação metal–oxigênio; em modelos eletrostáticos simples, sua escala cresce rapidamente com a diminuição da distância metal–ligante (dependências do tipo R^{-5} são frequentemente usadas como referência qualitativa), embora, em materiais covalentes, a hibridização contribua de forma decisiva para a magnitude efetiva do campo de ligantes.

O termo \hat{H}_{hyb} descreve a hibridização metal–ligante, isto é, os acoplamentos de salto entre orbitais $B\ 3d$ e $O\ 2p$. Em notação de Slater–Koster, isso é frequentemente expresso por integrais $(pd\sigma)$ e $(pd\pi)$, das quais derivam, por simetria, acoplamentos efetivos distintos para canais e_g e t_{2g} , comumente denotados por V_{e_g} e $V_{t_{2g}}$. Em termos espectroscópicos, esses parâmetros controlam a covalência do estado fundamental e modulam intensidades relativas, satélites e a redistribuição de peso espectral entre contribuições de caráter metálico e ligante.

O termo \hat{H}_{CT} introduz a transferência de carga e a mistura configuracional. A base deixa de ser restrita ao setor $3d^n$ e passa a incluir estados do tipo $3d^{n+1}L^{-1}$ (e, quando necessário, $3d^{n+2}L^{-2}$), em que L^- representa uma lacuna no ligante. A energia de transferência de carga Δ_{CT} quantifica, operacionalmente, o custo energético relativo entre $3d^n$ e $3d^{n+1}L^{-1}$ (ou $3d^{n+2}L^{-2}$). Além disso, entram interações coulombianas efetivas como U_{dd} (repulsão no subespaço $3d$) e, por vezes, termos associados ao subespaço ligante (por exemplo, um U_{pp}

efetivo), que regulam a posição relativa e o peso espectral de configurações com maior caráter de ligante.

O termo \hat{H}_{core} é ativado quando se descrevem bordas com caroço, pois incorpora a física do estado intermediário com lacuna. Para bordas $L_{2,3}$ de metais $3d$, o acoplamento spin-órbita do caroço $2p$, ζ_{2p} , separa os ramos L_3 ($2p_{3/2}$) e L_2 ($2p_{1/2}$). Além disso, a interação caroço-valência $2p-3d$ inclui termos coulombianos diretos $F^k(2p, 3d)$ e, crucialmente, termos de troca $G^k(2p, 3d)$, responsáveis por grande parte da estrutura multipletar e da sensibilidade a polarização. Um parâmetro particularmente importante é o potencial de caroço (denotado por U_{pd}), que descreve a atração efetiva entre a lacuna $2p$ e os elétrons $3d$, fortemente blindada no sólido e determinante para a ordenação dos estados finais/intermediários.

Em contraste, na borda K do oxigênio (transição $1s \rightarrow 2p$), o caroço $1s$ não possui acoplamento spin-órbita e as interações de troca com os elétrons de valência são desprezíveis, de modo que não há estrutura multipletar do caroço análoga à observada em $2p$. A resposta espectral é então dominada pelo caráter O $2p$ dos estados desocupados e por seus efeitos de hibridização, com uma contribuição do potencial monopolar do caroço essencialmente incorporada como correção efetiva de energia e alargamento de vida [58,78].

A partir do Hamiltoniano definido, o problema espectroscópico é resolvido de forma direta: diagonalizam-se os Hamiltonianos do estado inicial e dos estados excitados relevantes (incluindo, quando aplicável, o estado intermediário com lacuna de caroço) para obter autovalores e autovetores e, em seguida, calculam-se as intensidades por meio dos elementos de matriz do operador de transição dependente da polarização.

Detalhes computacionais (CTM)

As simulações foram realizadas no software Crispy [79], que utiliza o código Quanty [80] para resolver o hamiltoniano multipletado via diagonalização exata em uma base configuracional restrita. A simetria local do Co^{2+} foi assumida como aproximadamente octaédrica (O_h), em concordância com a estrutura cristalina observada majoritariamente para este composto [16–18]. Os parâmetros iniciais — o desdobramento octaédrico de campo cristalino $10Dq$, a energia de transferência de carga Δ_{CT} , as hibridizações metal-ligante $V(t_{2g})$ e $V(e_g)$ (associadas,

respectivamente, aos canais de simetria π e σ), as constantes de acoplamento spin-órbita do caroço $2p$ e da valência $3d$, ζ_{2p} e ζ_{3d} , e os integrais de Slater (parâmetros coulombianos e de troca responsáveis pelo desdobramento de multipletos e pela interação caroço-valência) — foram definidos com base na literatura de óxidos de cobalto [43,81] e refinados empiricamente para reproduzir as feições experimentais. As condições reais de medida foram simuladas pela convolução do espectro discreto com funções gaussianas e lorentzianas, representando, respectivamente, a resolução instrumental e o tempo de vida do estado excitado.

No caso das simulações XAS, os espectros simulados foram apresentados em função da energia do fóton incidente (em eV), tendo como eixo vertical o coeficiente de absorção normalizado (em unidades arbitrárias), de modo a preservar as relações de intensidade relativa entre as feições espectrais. Essa normalização foi realizada ajustando a escala de cada curva à unidade em regiões de referência — livres de picos de absorção —, garantindo que a comparação com os espectros experimentais refletisse exclusivamente diferenças de origem física e não variações arbitrárias de intensidade.

Já para as simulações de RIXS, foram consideradas energias incidentes próximas à borda L_3 do cobalto, possibilitando a geração de mapas teóricos bidimensionais, nos quais a intensidade do espalhamento é representada pela escala de cores, em função da energia de perda e da energia incidente — ambas em eV. Cada espectro correspondente a uma energia incidente foi previamente normalizado, após subtração do fundo, de forma a manter a coerência de intensidades entre diferentes linhas do mapa e permitir comparação direta com os dados experimentais, assegurando que as diferenças observadas resultassem de efeitos físicos e não de variações instrumentais ou de escala. Em ambos os casos, foram preservados os parâmetros de escala dos eixos e as convenções gráficas utilizadas nos resultados experimentais, garantindo consistência na apresentação e facilitando a comparação direta entre dados medidos e simulados.

Em seguida, os resultados das simulações foram pós-processados utilizando o módulo CTM4DOC [82], um recurso complementar desenvolvido para decompor e analisar as contribuições de configurações eletrônicas específicas aos espectros calculados. Esse módulo gera diagramas de estado, que apresentam as energias relativas e simetrias dos níveis eletrônicos obtidos, e diagramas de transições permitidas, que indicam intensidade e seleção de estados iniciais e finais. Essa análise detalhada permitiu atribuir cada feição espectral das bordas L_3 e L_2 do Co às transições eletrônicas correspondentes, quantificar a separação energética entre

contribuições de caráter t_{2g} e e_g e estimar a fração de caráter covalente presente nos estados eletrônicos locais, a partir dos pesos configuracionais w_i (em %, grandeza adimensional) obtidos pela decomposição do autovetor do estado fundamental nas configurações $3d^n$, $3d^{n+1}L^{-1}$ e $3d^{n+2}L^{-2}$.

3.9 Simulações da estrutura eletrônica por teoria do funcional da densidade

A teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *density functional theory*) fornece uma formulação *ab initio* para descrever propriedades do estado fundamental eletrônico de sistemas de muitos elétrons, tomando a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ como variável central [83]. Nessa formulação, os teoremas de Hohenberg–Kohn estabelecem que a densidade do estado fundamental determina univocamente o potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ (e, portanto, a Hamiltoniana), e que existe um funcional de energia $E[n]$ cujo mínimo variacional, sob a restrição do número total de partículas, fornece simultaneamente a densidade e a energia do estado fundamental. [84].

Na construção de Kohn–Sham [85], o sistema interagente é mapeado em um sistema auxiliar de partículas não interagentes que reproduz a mesma densidade $n(\mathbf{r})$. Nesse esquema, os orbitais de Kohn–Sham $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ satisfazem uma equação de partícula única do tipo Schrödinger, com autovalores $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$. Para sólidos periódicos, os estados são rotulados pelo índice de banda n e pelo vetor de onda \mathbf{k} na primeira zona de Brillouin, coerentemente com o teorema de Bloch. O formalismo de Kohn–Sham pode ser descrito pela Equação (48):

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (48)$$

em que o potencial efetivo $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ é decomposto segundo a Equação (49):

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[n](\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}). \quad (49)$$

Aqui, $V_{\text{H}}[n](\mathbf{r})$ é o potencial de Hartree associado à repulsão coulombiana clássica, e $V_{\text{xc}}[n](\mathbf{r})$ é o potencial de troca e correlação. Como V_{H} e V_{xc} dependem de $n(\mathbf{r})$, as equações são resolvidas de modo autoconsistente.

Para sistemas magnéticos, emprega-se a DFT polarizada em spin, na qual a densidade é decomposta em $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ e $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$, e a magnetização local é descrita por $m(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow}(\mathbf{r})$. Essa decomposição permite analisar separadamente canais majoritário e minoritário e relacionar mudanças estruturais a redistribuições spin-dependentes na estrutura de bandas, mantendo a consistência com o estado magnético assumido no cálculo [86,87].

Para quantificar e visualizar a estrutura eletrônica obtida, emprega-se a DOS e suas projeções. A DOS, denotada por $D(E)$, representa o número de estados eletrônicos disponíveis por unidade de energia em torno de E . Operacionalmente, em sólidos periódicos, pode-se escrevê-la segundo a Equação (50):

$$D(E) = \sum_{n,\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \delta_{\eta}(E - \varepsilon_{n\mathbf{k}}), \quad (50)$$

em que $w_{\mathbf{k}}$ são os pesos associados à amostragem em \mathbf{k} e δ_{η} é uma aproximação alargada da delta de Dirac, com largura η , utilizada para obter uma representação contínua. Em cálculos polarizados em spin, a DOS é naturalmente decomposta em $D_{\uparrow}(E)$ e $D_{\downarrow}(E)$, permitindo identificar contribuições associadas aos canais majoritário e minoritário. A PDOS, denotada por $D_{\alpha}(E)$, discrimina a contribuição de um subconjunto α (por exemplo, $3d$ do cobalto, $3d$ do manganês ou $2p$ do oxigênio; ou ainda orbitais individuais como d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} , d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$). Uma forma representativa é expressa na Equação (51):

$$D_{\alpha}(E) = \sum_{n,\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} |\langle \phi_{\alpha} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle|^2 \delta_{\eta}(E - \varepsilon_{n\mathbf{k}}), \quad (51)$$

em que ϕ_{α} denota as funções locais (ou canais parciais) utilizadas no procedimento de projeção. Na prática, as magnitudes absolutas de $D_{\alpha}(E)$ e de ocupações derivadas por integração dependem do esquema de projeção implementado no código, de modo que a interpretação física deve privilegiar tendências relativas e comparações internas consistentes, mantido um mesmo protocolo de cálculo [86,87].

A leitura de $D(E)$ e $D_{\alpha}(E)$ é usualmente feita tomando a energia de Fermi E_F como referência, frequentemente com a escolha $E_F = 0$ na apresentação gráfica. Nessa convenção, estados ocupados correspondem a $E < E_F$ e estados desocupados a $E > E_F$. Integrais de $D_{\alpha}(E)$ em intervalos selecionados fornecem estimativas operacionais de variações relativas de população projetada entre diferentes condições estruturais, e o reagrupamento de orbitais em *manifolds*

t_{2g} e e_g permite discutir tendências em termos de simetria local aproximadamente octaédrica [88,89].

A interpretação baseada em DOS/PDOS é complementada por uma análise espacial da densidade eletrônica. No formalismo de Kohn–Sham, a densidade pode ser escrita pela Equação (52):

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k},\sigma} f_{n\mathbf{k}\sigma} |\psi_{n\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad (52)$$

em que $f_{n\mathbf{k}\sigma}$ são fatores de ocupação. Quando for conveniente expressar densidade de carga $\rho_e(\mathbf{r})$ (em vez de densidade de número), adota-se $\rho_e(\mathbf{r}) = -e n(\mathbf{r})$, sendo e o módulo da carga elementar. Mapas de $\rho_e(\mathbf{r})$ e, especialmente, de diferenças $\Delta\rho_e(\mathbf{r})$ entre duas condições estruturais permitem visualizar alterações sutis na acumulação de carga em regiões de ligação, oferecendo um suporte direto para discutir variações de hibridização metal–oxigênio. Em sistemas onde a resposta dielétrica é sensível à polarização local e a distorções octaédricas, variações de $\rho_e(\mathbf{r})$ nas vizinhanças das ligações B–O são particularmente relevantes, pois conectam a modulação estrutural à reorganização eletrônica que pode influenciar regiões polares associadas à permissividade elétrica [84,85].

Detalhes computacionais (DFT)

Os cálculos de primeiros princípios foram realizados utilizando o método *projector augmented wave* [87] aliado à aproximação do gradiente generalizado [86] com spin polarizado, conforme implementado no pacote Vienna Ab initio Simulation Package [83]. Foi adotada uma energia de corte de 500 eV para a base de ondas planas, empregando-se pseudopotenciais adequados para La, Mn, Co e O, com configurações de valência $5s^25p^65d^16s^2$, $3d^64s^1$, $3d^84s^1$ e $2s^22p^4$, respectivamente. A amostragem do espaço recíproco foi realizada com uma malha Monkhorst–Pack $6 \times 6 \times 6$, e todos os átomos foram relaxados até que as forças residuais fossem menores que $0,01 \text{ eV}/\text{Å}$. Para representar a desordem química característica do material, empregou-se uma estrutura quase-aleatória especial, gerada com o programa gensqs do Alloy Theoretic Automated Toolkit [90]. As supercélulas contiveram oito unidades de fórmula (80 átomos), nas quais quatro íons de Co e quatro de Mn ocuparam seus sítios

cristalográficos corretos, enquanto os demais sítios octaédricos foram preenchidos por anti-sítios de Co e Mn em igual proporção — protocolo similar ao utilizado em outros estudos de perovskitas duplas desordenadas [91]. O modelo ortorrômbico inicial foi extraído dos parâmetros cristalográficos obtidos por XRD a 150 K na ausência de campo aplicado.

Vale ressaltar que os campos magnéticos não são incorporados, no escopo do protocolo considerado, como um termo eletrônico explícito na Hamiltoniana de Kohn–Sham. Assim, quando o interesse físico recai sobre acoplamentos magnetoelásticos, a estratégia adotada é representar efeitos indiretos do campo por deformações anisotrópicas consistentes com variações estruturais observadas experimentalmente. Em particular, a comparação entre duas condições estruturais é construída a partir de uma estrutura de referência obtida sob $H = 0$ e de uma estrutura modificada cujos parâmetros de rede incorporam, de modo indireto, a contração associada à magnetostricção medida em baixa temperatura. Sendo assim, o efeito do campo magnético de 6 T a baixa temperatura foi incorporado utilizando-se as variações relativas de comprimento ($\Delta L/L_0$) medidas experimentalmente a 15 K, aplicadas proporcionalmente a cada parâmetro de rede (a, b, c) conforme a contribuição relativa observada a 150 K. Essa abordagem permitiu reproduzir no modelo teórico a contração induzida pelo campo, garantindo a consistência estrutural entre os cálculos e as condições experimentais.

A partir dessas estruturas, foram calculadas as DOS total e orbitalmente projetadas para cada orbital d do Co e Mn, bem como para os orbitais $2p$ do O. A DOS fornece a distribuição total de estados eletrônicos disponíveis por intervalo de energia, enquanto a PDOS decompõe essa informação, identificando a contribuição específica de cada átomo e tipo de orbital. Nos gráficos correspondentes, o eixo horizontal representa a energia eletrônica (em eV) referida ao nível de Fermi ($E_F = 0$ eV), enquanto o eixo vertical indica a densidade de estados disponível para ocupação (em unidades arbitrárias). Picos localizados abaixo de E_F correspondem a estados ocupados, enquanto picos acima indicam estados não ocupados acessíveis por excitação eletrônica. Complementarmente, foram geradas isosuperfícies tridimensionais de densidade de carga total (em unidades arbitrárias) ao redor dos átomos de Co, Mn e O para as duas condições ($H = 0$ T e $H = 6$ T). Essas representações conectam pontos de igual densidade eletrônica, permitindo visualizar tridimensionalmente a distribuição de carga no cristal e sendo fundamentais para a análise comparativa das condições simuladas, bem como para a correlação com as informações obtidas a partir das densidades de estados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo reúne e discute os resultados experimentais e computacionais obtidos para o composto LCMO, com o objetivo de construir um quadro físico integrado para as relações entre estrutura cristalina, ordem magnética, deformações magnetoelásticas e reorganização eletrônica local. A análise é conduzida de forma a conectar grandezas macroscópicas — como a resposta magnética e as variações dimensionais induzidas sob controle de T e H — a assinaturas locais acessadas por espectroscopias de raios X com seletividade elementar, apoiadas por simulações voltadas à interpretação microscópica dos observáveis. Dessa forma, os diferentes conjuntos de dados são confrontados de modo consistente, buscando estabelecer convergência entre tendências independentes e restringir interpretações alternativas.

4.1 Caracterizações iniciais

Esta seção reúne as caracterizações iniciais necessárias para estabelecer uma base experimental robusta para toda a análise desenvolvida neste capítulo. Em particular, busca-se verificar a consistência estrutural e composicional do material investigado e delimitar quantitativamente seu estado magnético, de modo a assegurar que as tendências discutidas nas seções subsequentes — em especial aquelas associadas às deformações magnetoelásticas e às assinaturas espectroscópicas — sejam interpretadas a partir de parâmetros de referência bem estabelecidos.

4.1.1 Análise estrutural por difração de raios X

A técnica XRD em pó constitui a etapa inicial de caracterização estrutural da amostra LCMO neste trabalho, pois permite estabelecer a simetria cristalina média e fixar parâmetros estruturais de referência que serão retomados nas análises magnetoelásticas e espectroscópicas

subsequentes. Para a perovskita dupla LCMO, a literatura frequentemente reporta duas descrições estruturais próximas — monoclinica $P2_1/n$ e ortorrômbica $Pnma$ — cuja diferença fundamental está associada ao grau de ordenamento catiônico no sub-retículo B, como já discutido anteriormente na Seção 2.1.3. No entanto, a distinção entre essas duas possibilidades por XRD convencional pode ser intrinsecamente difícil, uma vez que, para o comprimento de onda Cu $K\alpha$ usualmente empregado, os fatores de espalhamento do cobalto e do manganês são muito semelhantes; assim, reflexões de superestrutura associadas ao ordenamento Co/Mn tendem a ser fracas e, frequentemente, ficam mascaradas pelo fundo experimental. Por esse motivo, técnicas complementares são, em geral, necessárias para uma determinação estrutural mais conclusiva. Em trabalhos anteriores, realizados em amostras de LCMO obtidas por uma rota de síntese semelhante à empregada nesta tese, medidas de XRD com radiação síncrotron, tal que o comprimento de onda dos fótons incidentes foi escolhido de modo a maximizar a diferença entre os fatores de espalhamento do Co e do Mn, indicaram que a fase majoritária é adequadamente descrita pelo grupo espacial $Pnma$ [16,17], como já abordado na Figura 3; portanto, essa simetria é assumida como base para o refinamento e para a discussão apresentada a seguir.

O difratograma experimental e o respectivo refinamento da estrutura cristalina através do método de Rietveld são apresentados na Figura 14. Observa-se que as posições dos máximos de difração e as intensidades relativas predominantes são reproduzidas de modo consistente pelo modelo estrutural adotado, enquanto a curva de diferença $I_{obs} - I_{calc}$ permanece próxima da linha de base na maior parte do intervalo angular, com desvios residuais mais perceptíveis apenas nas regiões associadas aos picos de maior intensidade. Em conjunto, a concordância entre I_{obs} e I_{calc} , aliada aos indicadores de refinamento, sustenta a adequação do modelo empregado para descrever a estrutura média da amostra nas condições de medida.

A Tabela 1 sintetiza os parâmetros estruturais refinados no grupo espacial ortorrômbico $Pnma$, incluindo os parâmetros de rede, o volume da cela unitária e os índices de ajuste. Obtiveram-se $a = 5.4759(5)$ Å, $b = 7.7579(9)$ Å e $c = 5.5190(4)$ Å, resultando em $V = 234.46(2)$ Å³. Os fatores $R_{wp} = 13.9\%$ e $R_p = 10.3\%$ indicam uma descrição global consistente do padrão experimental, particularmente no que diz respeito às posições e intensidades relativas dos picos dominantes observados na Figura 14. Do ponto de vista métrico, a relação $b > a \approx c$ é compatível com a distorção ortorrômbica típica de perovskitas em $Pnma$ e pode ser discutida em termos de uma parametrização pseudocúbica aproximada $a \approx \sqrt{2} a_p$, $b \approx 2a_p$ e $c \approx \sqrt{2} a_p$,

conduzindo a $a_p \sim 3.88 \text{ \AA}$. Para quantificar a assimetria no plano ac , calculou-se a ortorrômbicidade δ por meio da Equação (2), discutida na Seção 2.1.3. Com os valores da Tabela 1, obtém-se $\delta = -7.84(12) \times 10^{-3}$, com o sinal negativo refletindo o fato de $c > a$. Esse valor, $|\delta| \approx 0.784\%$, evidencia uma distorção ortorrômbica mensurável, porém moderada, em consonância com o enquadramento estrutural em $Pnma$.

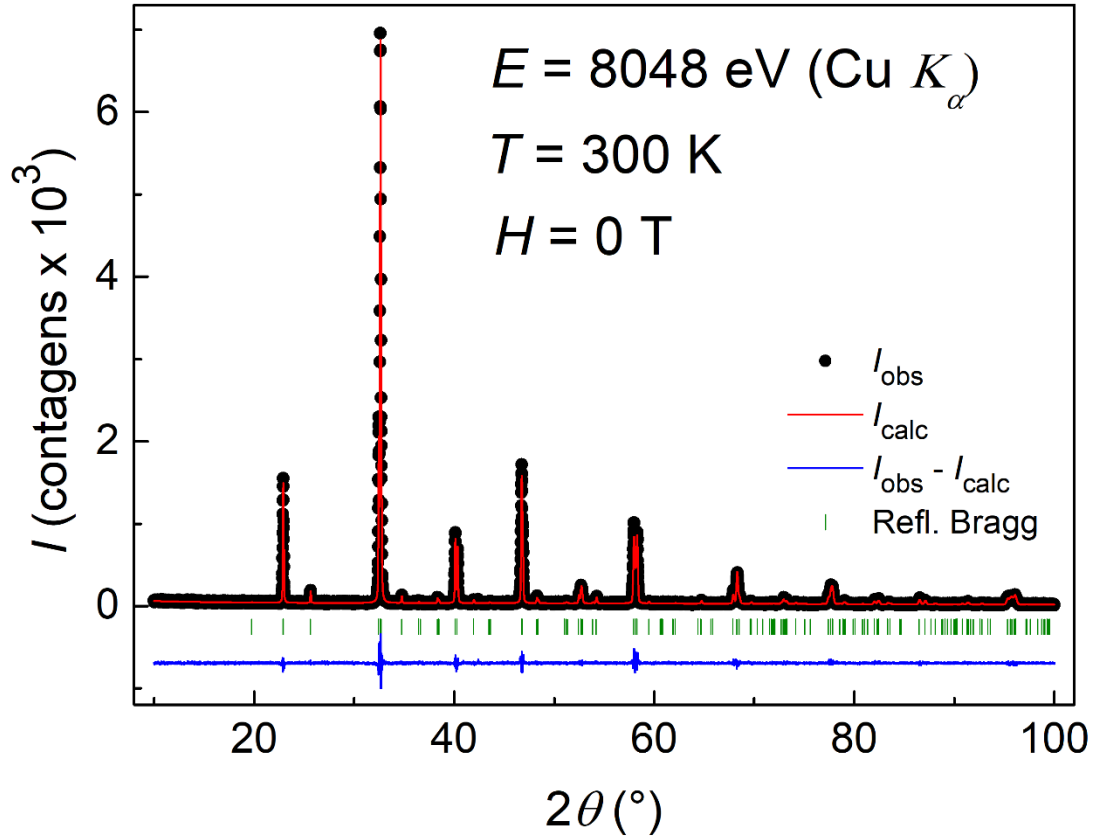


Figura 14 – XRD em pó de LCMO ($Pnma$), a $T = 300 \text{ K}$ e $H = 0 \text{ T}$, com refinamento Rietveld usando radiação $\text{Cu } K\alpha$ ($E = 8048 \text{ eV}$). Pontos: I_{obs} ; linha vermelha: I_{calc} ; linha azul: $I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$; traços verdes: reflexões de Bragg.

Tabela 1 – Parâmetros estruturais do LCMO ($Pnma$) a $T = 300 \text{ K}$ e $H = 0 \text{ T}$, obtidos a partir do refinamento Rietveld do difratograma de XRD em pó de usando radiação $\text{Cu } K\alpha$ ($E = 8048 \text{ eV}$): parâmetros de rede (a , b , c , V), índices do refinamento (R_{wp} , R_p) e médias geométricas $\langle \text{B-O} \rangle$ e $\langle \text{B-O-B} \rangle$.

Amostra	Grupo espacial	T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R_{wp} (%)	R_p (%)	$\langle \text{B-O} \rangle$ (Å)	$\langle \text{B-O-B} \rangle$ (graus)
$\text{La}_2\text{CoMnO}_6$	$Pnma$	300	5.4759(5)	7.7579(9)	5.5190(4)	234.46(2)	13.9	10.3	1.9695(7)	160.3(5)

Além dos parâmetros de rede, a Tabela 1 reúne métricas geométricas médias associadas à rede BO_6 , a saber $\langle \text{B-O} \rangle = 1.9695(7) \text{ \AA}$ e $\langle \text{B-O-B} \rangle = 160.3(5)^\circ$. A redução de $\langle \text{B-O-B} \rangle$ em

relação ao limite cúbico (180°) constitui um indicativo direto de inclinações e rotações octaédricas características de perovskitas ortorrômbicas, com impacto sobre as sobreposições efetivas metal-oxigênio e, por consequência, sobre a química de ligação e parâmetros efetivos associados à hibridização $p-d$. Complementarmente, $\langle B-O \rangle$ estabelece a escala média das ligações metal-oxigênio, servindo como referência para a avaliação de variações estruturais induzidas por campo magnético e/ou temperatura nas seções posteriores.

Por fim, a partir do pico de maior intensidade do difratograma, estimou-se o tamanho médio de cristalito D pela expressão de Scherrer, Equação (40). Para o ajuste do pico selecionado, obteve-se posição central $2\theta \approx 32,6318^\circ$ e a largura a meia altura do pico $FWHM = 0,1065^\circ$ (em 2θ). Considerou-se radiação Cu $K\alpha$, com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, e adotou-se $K = 0,9$, valor compatível com discussões clássicas sobre a constante de Scherrer e suas variações com forma e métrica de largura [92]. Obteve-se, assim, um tamanho de cristalito de $D \approx 78 \text{ nm}$. Ressalta-se que este procedimento fornece uma estimativa de ordem de grandeza do tamanho característico de domínios coerentes de difração, e não necessariamente o tamanho de grão observado por técnicas de microscopia. Sendo assim, os resultados indicam que a amostra apresenta cristalitos em escala submicrométrica, compatíveis com a escala esperada para policristais de óxidos tipo perovskita e perovskitas duplas, nos quais tamanhos de cristalitos extraídos por Scherrer são comumente reportados na faixa de dezenas a cerca de uma centena de nanômetros, dependendo da rota e do tratamento térmico [93,94].

4.1.2 Análise composicional por espectroscopia de raios X por dispersão em energia

A análise composicional por EDS foi empregada como verificação adicional da estequiometria nominal do LCMO. Essa etapa torna-se particularmente relevante porque, nas tentativas de refinamento estrutural por Rietveld, obtiveram-se ocupações praticamente completas para La, Co e Mn, enquanto os sítios de oxigênio apresentaram ocupação média de 0,97, sugerindo a possibilidade de uma vacância sutil de oxigênio. Assim, a EDS foi utilizado como sonda independente para inspecionar a composição global e sua homogeneidade espacial.

A Tabela 2 reúne as proporções atômicas de La, Co, Mn e O obtidas tanto por aquisições em pontos quanto por mapas em regiões (áreas), permitindo comparar a dispersão típica de medidas localizadas com aquela associada a médias espaciais. As médias extraídas dessas duas abordagens são consistentes com a proporção global esperada para LCMO, isto é, uma razão próxima de 2:1:1:6 para La:Co:Mn:O. Considerando o conjunto completo, obtém-se La \approx 19,82%, Co \approx 9,66%, Mn \approx 9,65% e O \approx 60,86%, valores próximos da fração atômica ideal La \approx 20%, Co \approx 10%, Mn \approx 10% e O \approx 60%.

Tabela 2 – Composição atômica (%) por EDS de LCMO obtida em varreduras de ponto (Ponto 1–9) e de área (Área 1–7), com médias e desvios-padrão e a razão Co/Mn.

Item	La (%)	Co (%)	Mn (%)	O (%)	Razão Co/Mn
Ponto 1	20.44	9.64	9.71	60.00	0.99
Ponto 2	18.81	9.43	9.45	62.32	1.00
Ponto 3	19.96	9.94	10.30	59.80	0.97
Ponto 4	24.64	10.59	10.80	53.96	0.98
Ponto 5	24.13	12.01	9.97	53.90	1.21
Ponto 6	19.38	8.95	9.24	62.42	0.97
Ponto 7	17.29	8.31	8.94	65.47	0.93
Ponto 8	18.31	9.31	9.24	63.15	1.01
Ponto 9	19.42	9.45	9.81	61.31	0.96
Área 1	18.41	9.16	9.30	63.13	0.99
Área 2	19.14	9.48	9.54	61.84	0.99
Área 3	19.48	9.73	9.70	61.09	1.00
Área 4	19.70	9.62	9.69	60.99	0.99
Área 5	19.55	9.79	9.86	60.80	0.99
Área 6	19.28	9.60	9.47	61.64	1.01
Área 7	19.11	9.55	9.42	61.92	1.01
Média - Pontos	20.26	9.74	9.72	60.26	1.00
Média - Áreas	19.24	9.56	9.57	61.63	1.00
Média (geral)	19.82	9.66	9.65	60.86	1.00
Desvio-padrão - Pontos	2.51	1.06	0.58	3.97	0.08
Desvio-padrão - Áreas	0.42	0.21	0.19	0.79	0.01
Desvio-padrão (geral)	1.93	0.79	0.45	3.02	0.06

No que diz respeito à proporção entre os metais de transição, o resultado mais robusto é a razão Co/Mn essencialmente unitária. As médias obtidas tanto a partir de aquisições pontuais quanto a partir de mapas por área convergem para Co/Mn \approx 1,00, em acordo com a estequiometria nominal de LCMO. Essa concordância entre dois modos de aquisição independentes reforça que a composição global da amostra é bem controlada e que eventuais variações locais não comprometem a leitura composicional média extraída do conjunto de dados.

Observou-se uma divergência sutil entre a indicação de vacância sugerida pelo refino estrutural e a estequiometria inferida por EDS. Em particular, os valores de oxigênio estimados por EDS situam-se tipicamente na faixa $0 \sim 6,0\text{--}6,1$ (em equivalência estequiométrica), o que permanece compatível com as incertezas inerentes à quantificação de O por EDS [95] e com a sensibilidade limitada do espalhamento de raios X ao oxigênio. Adicionalmente, estudos utilizando difração de nêutrons reportaram que variações moderadas no teor de oxigênio em LCMO podem ocorrer sem alterações expressivas no grau de ordenamento Co/Mn, de modo que o efeito do oxigênio tende a manifestar-se predominantemente via ajuste de valência efetiva, e não por reconfiguração apreciável do ordenamento catiônico no sítio B [96].

A Figura 15 complementa a análise ao apresentar um espectro EDS representativo. Além das linhas características associadas a La, Co, Mn e O (assinaladas no espectro), observam-se também contribuições atribuídas a elementos não pertencentes à composição do óxido, em particular C e Pt. Esses sinais são compatíveis com o procedimento usual de montagem/preparo para a medida (por exemplo, suporte carbonáceo e recobrimento metálico [97]), não sendo interpretados como impurezas do material e, portanto, não integram a quantificação discutida na tabela. Em termos qualitativos, o espectro reforça a assinatura elementar esperada para LCMO e não evidencia, dentro do limite de detecção, a presença de outros elementos além daqueles associados à amostra e ao preparo.

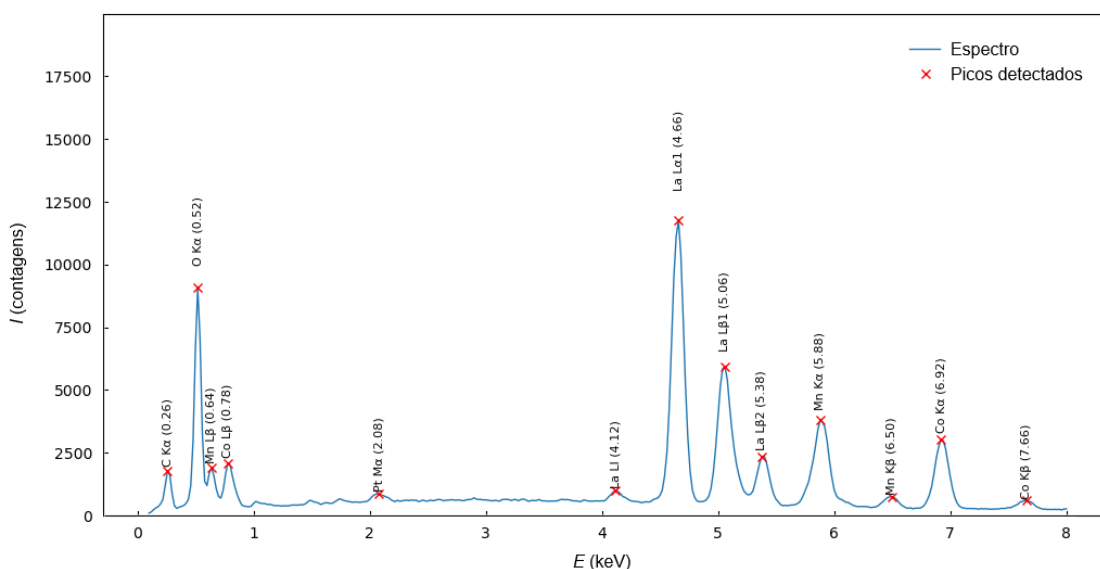


Figura 15 – Espectro EDS representativo de LCMO, com identificação das linhas características de O, Mn, Co e La. As cruzes indicam os picos detectados.

Em conjunto, esses resultados sustentam que a amostra é composicionalmente próxima da estequiometria nominal de LCMO, com Co/Mn próximo do valor esperado, fornecendo uma base consistente para a interpretação das propriedades físicas discutidas nas seções seguintes.

4.1.3 Análise magnética por magnetometria de amostra vibrante

A técnica VSM foi empregada com a finalidade de estabelecer, de modo quantitativo e comparável, o estado magnético do LCMO investigado, delimitando temperaturas características do ordenamento, a existência de irreversibilidades entre protocolos de medida e a forma da resposta do material à aplicação de campo. Esse conjunto de informações é essencial para a interpretação desenvolvida nas seções seguintes, pois a magnetostricção discutida adiante depende diretamente de como o campo magnético H reorganiza a magnetização M e, por consequência, de como essa reorganização se acopla ao retículo cristalino.

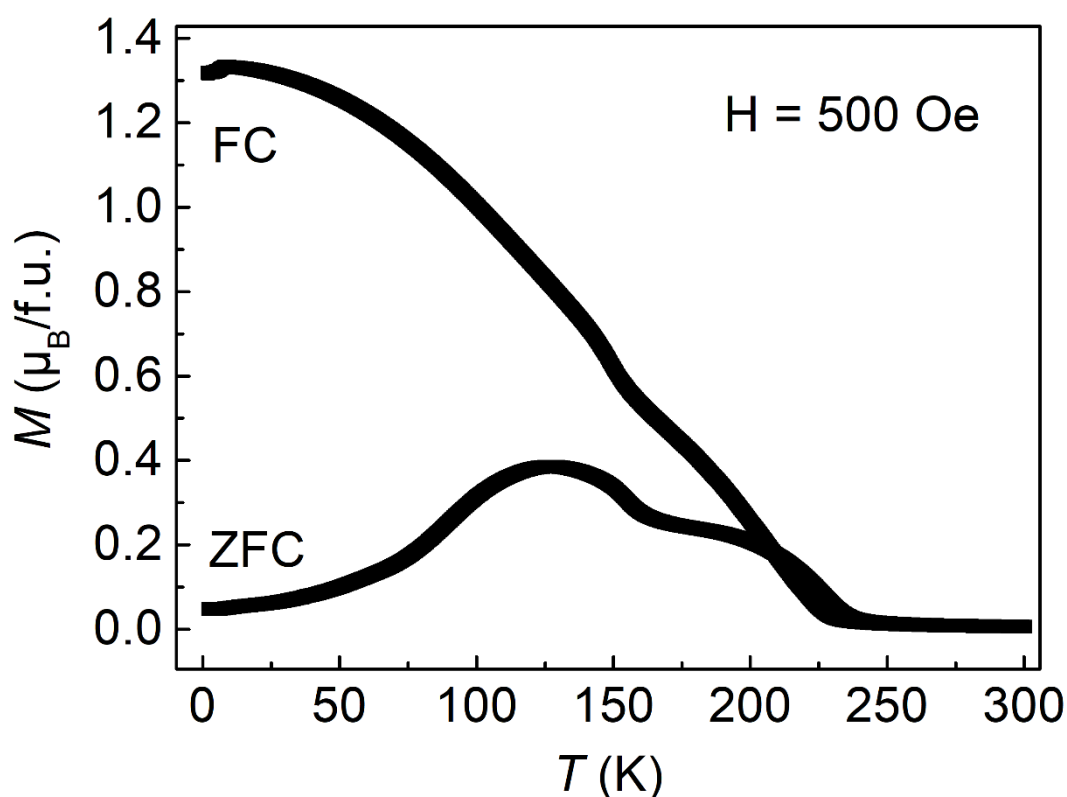


Figura 16 – Curvas $M \times T$ de LCMO em $H = 500$ Oe, obtidas nos modos *zero-field cooling* e *field cooling*.

A Figura 16 apresenta as curvas $M(T)$ obtidas sob $H = 500$ Oe, nos protocolos *zero-field cooling* e *field cooling*. Observa-se uma resposta compatível com a emergência de um regime magneticamente ordenado em baixas temperaturas, com redução progressiva de M à medida que T aumenta. Nota-se ainda a separação entre as curvas, indicando irreversibilidade associada à história magnética e a processos de relaxação, frequentemente relacionados à dinâmica de domínios, *pinning* e anisotropia em materiais policristalinos. Essa irreversibilidade é particularmente relevante no contexto desta tese porque, em regimes nos quais a reconfiguração de domínios sob H é energeticamente custosa, é plausível que a resposta magnetoelástica também apresente assinaturas de não linearidade e, eventualmente, histerese em função do campo.

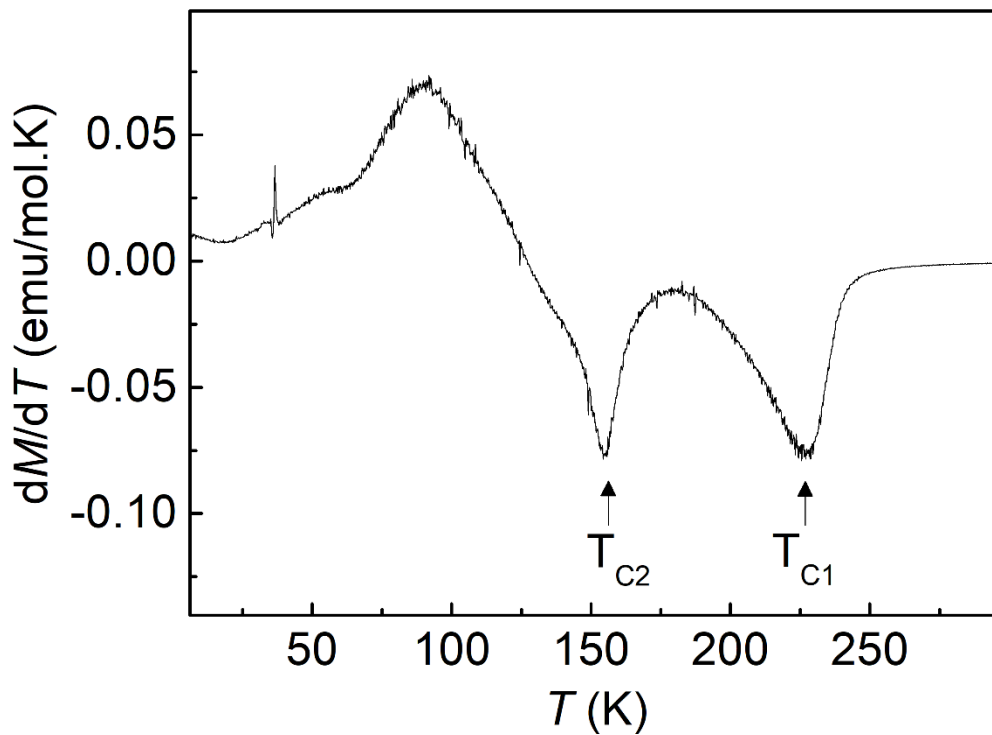


Figura 17 – Derivada: dM/dT em função de T para LCMO, evidenciando dois mínimos que definem as temperaturas críticas T_{C1} e T_{C2} .

Para realçar temperaturas características associadas a mudanças de regime, a Figura 17 apresenta a derivada térmica dM/dT em função de T . Nessa representação, dois mínimos bem definidos permitem identificar duas escalas térmicas, $T_{C1} \approx 230$ K e $T_{C2} \approx 157$ K. A presença dessas duas temperaturas características sugere que a evolução térmica de M não é descrita por uma única transição abrupta, mas por contribuições magnéticas distintas que se tornam

dominantes em faixas diferentes de T . Em perovskitas duplas do tipo LCMO, trabalhos anteriores [16–18] associaram a transição de maior temperatura ao acoplamento ferromagnético predominante $\text{Co}^{2+}\text{--O}^{2-}\text{--Mn}^{4+}$, característico de sistemas mais próximas do ordenamento catiônico ideal, enquanto a segunda transição (em menor temperatura) tem sido relacionada ao acoplamento $\text{Co}^{3+}\text{--O}^{2-}\text{--Mn}^{3+}$, cuja relevância pode aumentar na presença de desordem anti-sítio. Além disso, a desordem anti-sítio entre Co e Mn tende a introduzir acoplamentos de curto alcance Co–O–Co e Mn–O–Mn, tipicamente menos favoráveis ao ordenamento ferromagnético, contribuindo para o alargamento das transições, para irreversibilidades e para heterogeneidades microscópicas que modulam a resposta em $M(T)$.

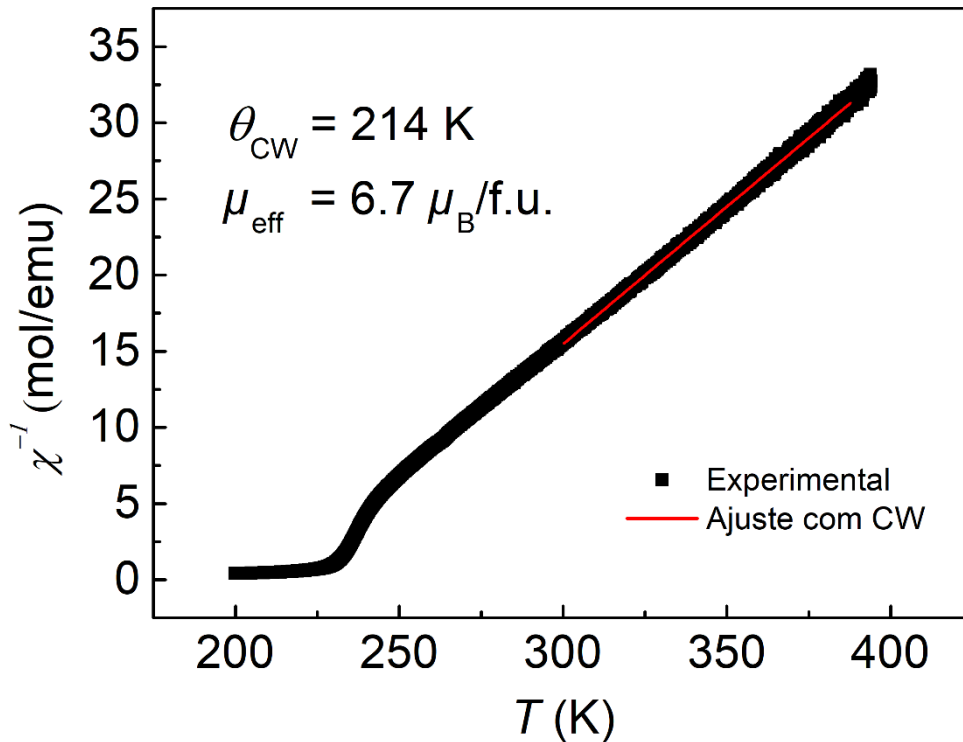


Figura 18 – Susceptibilidade magnética inversa de LCMO em função de T e ajuste de Curie–Weiss na região paramagnética. Do ajuste obtêm-se $\theta_{CW} = 214$ K e $\mu_{\text{eff}} = 6,7 \mu_B/\text{f.u.}$

A Figura 18 apresenta a susceptibilidade inversa $\chi^{-1}(T)$ e o ajuste de Curie–Weiss na região paramagnética aproximadamente linear. Do ajuste obtêm-se $\theta_{CW} = 214$ K e $\mu_{\text{eff}} = 6,7 \mu_B/\text{f. u.}$ O valor de θ_{CW} é próximo à temperatura do primeiro ordenamento magnético do material, e o seu sinal positivo indica que, em média, predominam correlações ferromagnéticas no material, em concordância com a integral de supertroca positiva prevista para o acoplamento

$\text{Co}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$, e também em acordo com estudos prévios realizados neste composto [16–18]. Já o valor de μ_{eff} , pode ser comparado ao valor teórico esperado, computado a partir da Equação (17). Utilizando os momentos individuais usualmente observados para o Co^{2+} ($\mu_{\text{Co}^{2+}} = 4.8 \mu_B$) e para o Mn^{4+} ($\mu_{\text{Mn}^{4+}} = 4.0 \mu_B$) [98], obtém-se $\mu_{\text{calc}} = 6,2 \mu_B/\text{f.u.}$, ligeiramente inferior ao resultado experimental. O fato de o valor experimental ser superior ao calculado pode ser explicado pela eventual presença de contribuições orbitais efetivas e/ou com renormalizações associadas ao caráter não puramente iônico do estado eletrônico. Essa consideração torna-se particularmente relevante em sistemas contendo cobalto, para os quais o acoplamento spin-órbita e a covalência metal-oxigênio podem reforçar a resposta magnética efetiva e, simultaneamente, estabelecer um elo microscópico entre magnetismo local e deformações magnetoelásticas, tema retomado nas seções subsequentes. Além disso, deve-se considerar possíveis desvios em relação aos estados de valência assumidos para o Co e o Mn, uma vez que estudos prévios sugerem a presença de pequenas concentrações de Co^{3+} e Mn^{3+} em compostos LCMO produzidos por rota semelhante à adotada neste trabalho [16,17].

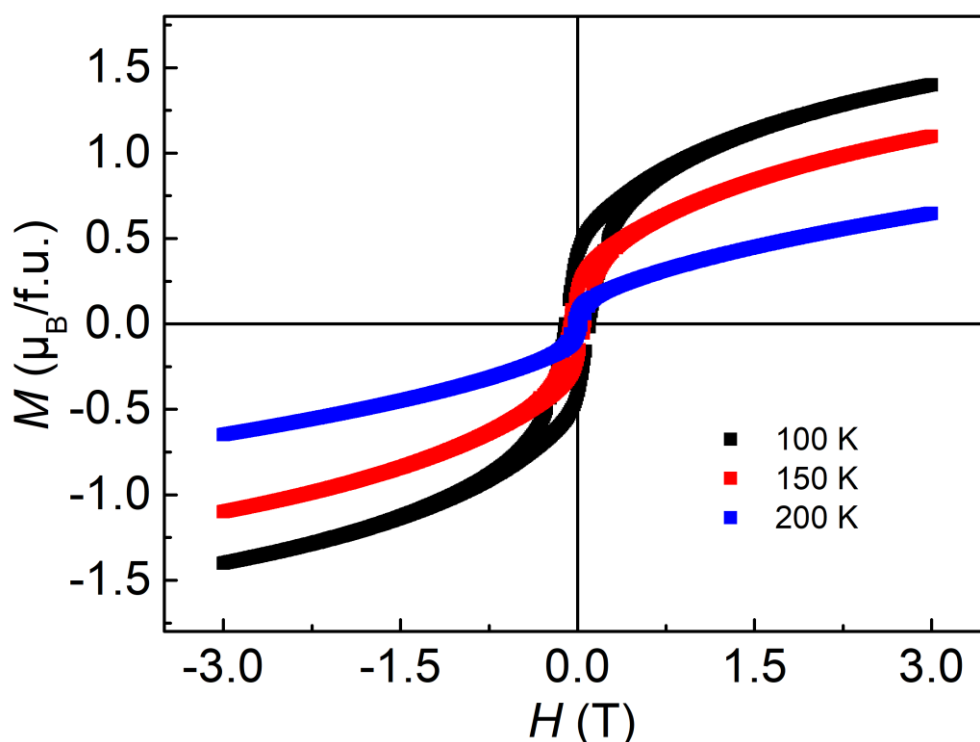


Figura 19 – Curvas $M \times H$ de LCMO para $T = 100, 150$ e 200 K (varredura de campo ± 3 T), mostrando a evolução da histerese e da tendência à saturação com a temperatura.

Ressalta-se que valores dessa ordem para θ_{CW} e μ_{eff} são amplamente reportados para amostras de LCMO na literatura; em particular, trabalhos anteriores reportaram θ_{CW} na faixa de aproximadamente 190–230 K e μ_{eff} entre cerca de 5,3–7,6 $\mu_B/f.u.$ (por exemplo, em [99–102]). Essas variações dependem das condições de síntese e processamento, do grau de desordem anti-sítio e da estequiometria de oxigênio, bem como da janela de temperatura e do modelo adotados no ajuste de Curie–Weiss.

A resposta do material à aplicação de campo magnético foi verificada através de curvas $M(H)$. A Figura 19 mostra curvas $M(H)$ medidas em $T = 100$ K, 150 K e 200 K, com varredura de campo em ± 3 T. As curvas obtidas apresentam histerese e tendência de saturação, características típicas de sistemas ferromagnéticos. A presença de laços de histerese em temperaturas intermediárias confirma que o material preserva, nessas condições, mecanismos de reversão associados a domínios e anisotropia, ao passo que a redução progressiva da abertura do laço com o aumento de T indica o enfraquecimento gradual do regime ordenado ferromagneticamente.

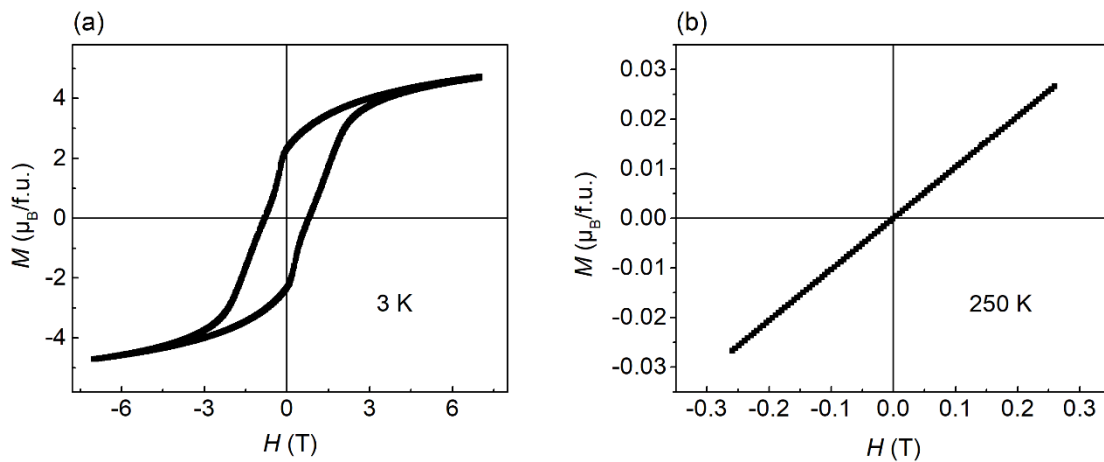


Figura 20 – Curvas $M \times H$ de LCMO: (a) 3 K, laço de histerese com tendência à saturação (varredura ± 7 T); (b) 250 K, resposta aproximadamente linear no regime paramagnético ($\pm 0,3$ T).

A magnetização de saturação M_s foi estimada a partir da curva $M(H)$ medida a 3 K, apresentada na Figura 20 (a), assumida como sendo o valor observado para o campo máximo aplicado, com $H_{max} \approx 7,0 \times 10^4$ Oe, na qual a magnetização se encontra próxima do patamar. Desse modo, obteve-se $M_s \approx 4,71 \mu_B/f.u.$ sendo este valor compatível, em ordem de grandeza, com resultados reportados para LCMO em condições comparáveis, para os quais se observam patamares de altos campos tipicamente na faixa de $\sim 4,4\text{--}4,9 \mu_B/f.u.$ [103,104].

É importante salientar, contudo, que o campo máximo empregado pode não ser suficiente para garantir a completa saturação em um policristal com anisotropia magnetocristalina, contribuições antiferromagnéticas residuais e possíveis regiões magneticamente “duras”. Assim, o valor $M_s \approx 4,71 \mu_B/\text{f.u.}$ deve ser interpretado como a magnetização alcançada em altos campos, e não como uma demonstração de que o sistema atingiu o limite ferromagnético ideal. Em particular, a comparação com o patamar *spin-only* esperado para um LCMO perfeitamente ordenado com Co^{2+} *high spin* ($S = 3/2$) e Mn^{4+} ($S = 3/2$), assumindo $g \simeq 2$ leva a $M_{sat}^{ideal} = g\mu_B (S_{\text{Co}^{2+}} + S_{\text{Mn}^{4+}}) = 6 \mu_B/\text{f.u.}$, cujo valor deve ser entendido como uma referência física de magnitude. Desvios em relação a esse valor podem refletir, simultaneamente, (i) o fato de a saturação completa não ter sido atingida no intervalo de campo acessível e (ii) mecanismos intrínsecos amplamente discutidos para amostras policristalinas, tais como desordem anti-sítio entre Co e Mn (introduzindo pares homovalentes Co–O–Co e Mn–O–Mn com contribuições antiferromagnéticas) e mistura de valências com frações minoritárias de estados, tais como Co^{3+} e Mn^{3+} , que alteram os momentos locais e os canais de troca. Adicionalmente, uma contribuição orbital residual do Co^{2+} pode intensificar anisotropias e histerese, reforçando a necessidade de cautela ao interpretar M_s como saturação ideal em campos finitos.

Por fim, observa-se na Figura 20 (b) que, em $T = 250$ K, a isoterma $M(H)$ não exhibe histerese detectável e apresenta um comportamento aproximadamente linear no intervalo de campo medido. Esse comportamento é consistente com o fato de a temperatura adotada ser superior à temperatura do primeiro ordenamento magnético do material, $T_{C1} \approx 230$ K. Desse modo, tem-se uma resposta predominantemente paramagnética nessa temperatura, na qual a magnetização é governada, em primeira aproximação, pela susceptibilidade $\chi(T)$, isto é, $M \approx \chi(T) H$ para campos moderados. A linearidade em baixo campo indica que não há contribuição ferromagnética remanescente significativa nem efeitos relevantes de saturação nessa janela experimental, em concordância com a tendência linear de $\chi^{-1}(T)$ e com os parâmetros extraídos do ajuste de Curie–Weiss.

4.2 Deformações magnetoelásticas

Esta seção apresenta e discute as deformações magnetoelásticas do LCMO, estabelecendo quantitativamente como o retículo cristalino e as dimensões macroscópicas da amostra respondem à aplicação de campo magnético sob controle de temperatura. O objetivo central é caracterizar a magnetostricção como um observável físico mensurável — em sinal, ordem de grandeza e anisotropia — de modo a construir a ponte experimental entre o estado magnético identificado na seção anterior e as análises espectroscópicas e computacionais desenvolvidas nas seções subsequentes.

4.2.1 Magnetostricção por difração de raios X sob ação de campo magnético

A magnetostricção pode ser acessada diretamente no nível cristalográfico pela variação dos parâmetros de rede e de grandezas estruturais derivadas quando um campo magnético H é aplicado. Nessa abordagem, a técnica H-XRD permite quantificar a resposta magnetoelástica como uma deformação do retículo cristalino, estabelecendo um vínculo direto entre o estado magnético e a organização estrutural média do sólido. Nesta seção, discute-se a magnetostricção do LCMO a partir de medidas de XRD em alta energia ($E = 19$ keV), comparando refinamentos Rietveld sob $H = 0$ T e $H = 3$ T, com ênfase nos resultados obtidos em $T = 150$ K, condição na qual a resposta ferromagnética já se encontra bem estabelecida segundo a caracterização magnetométrica apresentada anteriormente.

A Figura 21 mostra, para efeito de comparação, o difratograma em $T = 150$ K e $H = 0$ T, obtido através do refinamento Rietveld, evidenciando a concordância entre I_{obs} e I_{calc} , a curva de diferença $I_{obs} - I_{calc}$ e as reflexões de Bragg do modelo $Pnma$. Para facilitar a inspeção de discrepâncias sutis, regiões do difratograma têm a intensidade multiplicada por fatores de 10 ($40^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$) e 50 ($2\theta > 60$), a fim de evidenciar a boa concordância entre os padrões experimental e teórico.

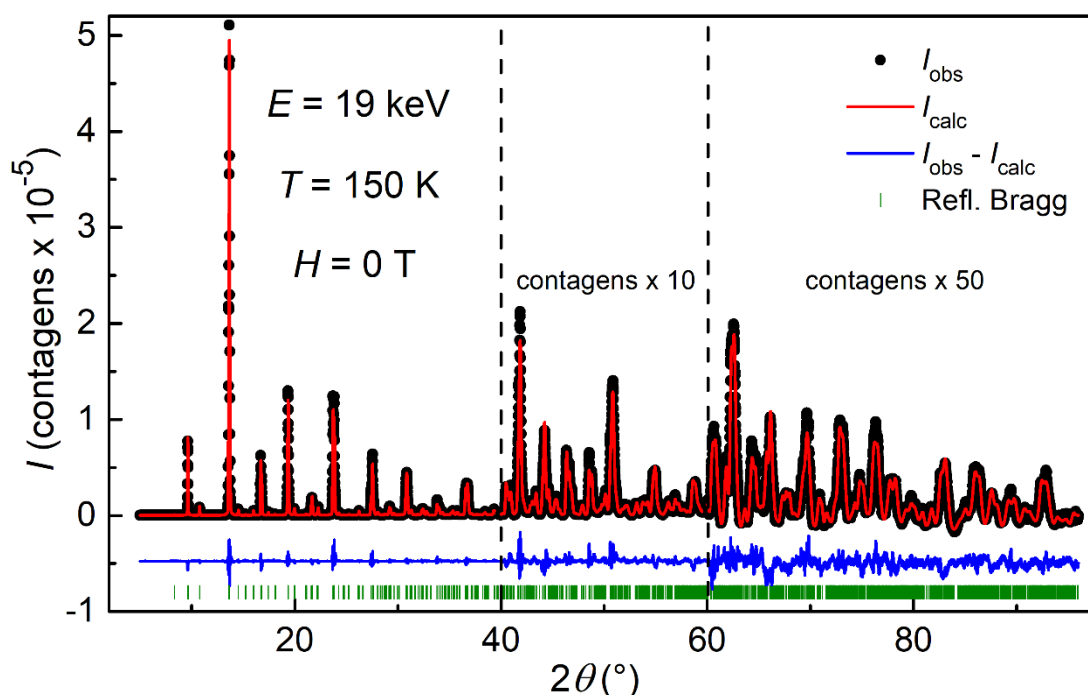


Figura 21 – XRD em pó ($E = 19$ keV) de LCMO ($Pnma$), a $T = 150$ K e $H = 0$ T, com refinamento Rietveld. Pontos: I_{obs} ; linha vermelha: I_{calc} ; linha azul: diferença ($I_{obs} - I_{calc}$); traços: reflexões de Bragg. As regiões delimitadas por linhas tracejadas têm a intensidade multiplicada por 10 ($\approx 40^\circ$ a 60°) e por 50 ($\approx 60^\circ$ a 90°).

A Figura 22 estende essa comparação ao apresentar, para $T = 150$ K, 230 K e 300 K, os difratogramas comparando $H = 0$ T e $H = 3$ T, permitindo avaliar a robustez do procedimento e a persistência das modificações induzidas por campo ao longo da temperatura.

A Tabela 3 reúne os parâmetros de rede refinados considerando o grupo espacial $Pnma$ e os índices de qualidade do ajuste, além das variações relativas $\Delta a/a_0$, $\Delta b/b_0$, $\Delta c/c_0$ e $\Delta V/V_0$, calculadas com referência ao estado em $H = 0$ T. Para $T = 150$ K, obtiveram-se, em $H = 0$ T, $a = 5,4639(1)$ Å, $b = 7,7398(1)$ Å, $c = 5,5049(1)$ Å e $V = 232,80(1)$ Å³, enquanto que, em $H = 3$ T, $a = 5,4633(1)$ Å, $b = 7,7375(1)$ Å, $c = 5,5039(1)$ Å e $V = 232,66(1)$ Å³. A diferença absoluta de volume $\Delta V = -0,14$ Å³ corresponde a $\Delta V/V_0 = -6,01 \times 10^{-4}$, evidenciando uma contração volumétrica induzida pelo campo magnético. Observa-se, ainda, que tal contração é anisotrópica e ocorre com a hierarquia $|\Delta b/b_0| > |\Delta c/c_0| > |\Delta a/a_0|$, uma vez que $\Delta a/a_0 = -1,09 \times 10^{-4}$, $\Delta b/b_0 = -2,97 \times 10^{-4}$ e $\Delta c/c_0 = -1,82 \times 10^{-4}$. Os valores, da ordem de 10^{-4} , são compatíveis com efeitos magnetostritivos gigantes [105,106] e indicam que o campo promove uma deformação efetiva do retículo ortorrômbico, com contração mais pronunciada ao longo do eixo cristalográfico b . A consistência do procedimento

é corroborada pelos indicadores R_{wp} e R_p , que permanecem próximos entre as duas condições de campo. Como verificação cruzada, a média das deformações relativas ao longo de a , b e c em $T = 150$ K e $H = 3$ T é $[(\Delta a/a_0) + (\Delta b/b_0) + (\Delta c/c_0)]/3 \approx -1,96 \times 10^{-4}$, valor compatível, em ordem de grandeza, com a magnetostrição longitudinal $\Delta L/L_0$ obtida por CD mostrada na seção seguinte, fortalecendo a consistência entre a deformação cristalográfica e a resposta macroscópica sob campo.

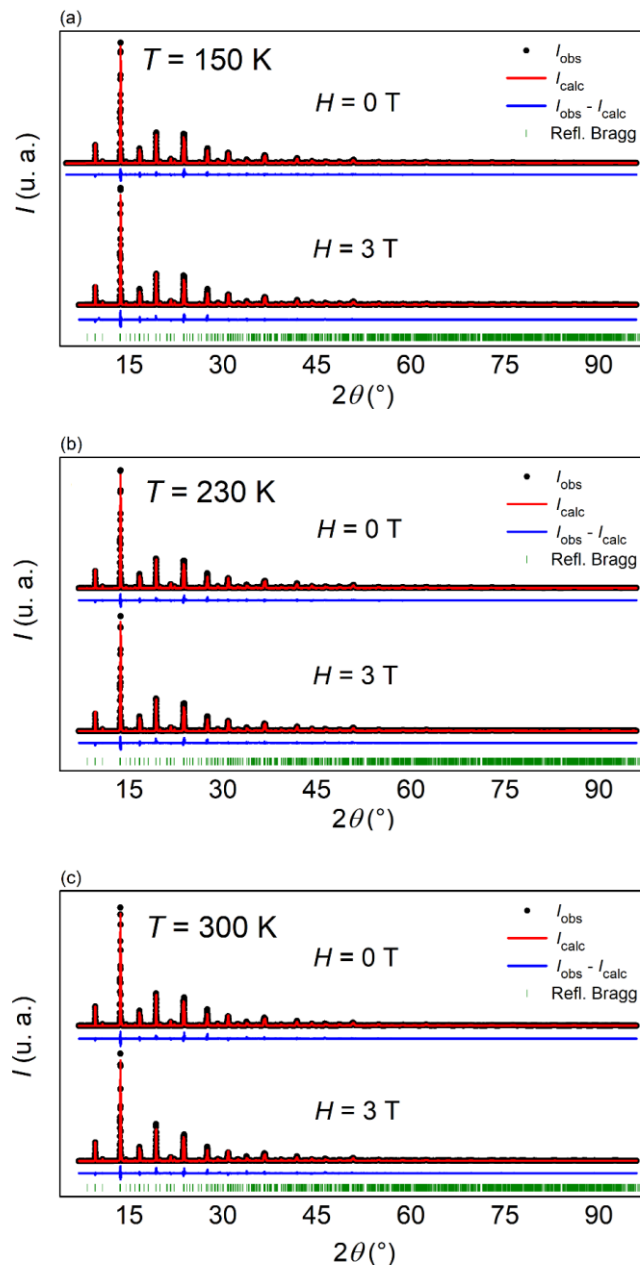


Figura 22 – Difratoograma ($E = 19$ keV) de LCMO ($Pnma$), (a) a $T = 150$ K, (b) 230 K e (c) 300 K, comparando $H = 0$ T e 3 T, e os respectivos refinamentos Rietveld. Pontos: I_{obs} ; linha vermelha: I_{calc} ; linha azul: diferença ($I_{obs} - I_{calc}$); traços: reflexões de Bragg.

Tabela 3 – Parâmetros de rede de LCMO (*Pnma*) obtidos por XRD ($E = 19$ keV) sob $H = 0$ e 3 T em $T = 150$ K; variações relativas $\Delta a/a_0$, $\Delta b/b_0$, $\Delta c/c_0$ e $\Delta V/V_0$ calculadas em relação a 0 T, além dos índices de ajuste R_{wp} e R_p .

H	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R_{wp} (%)	R_p (%)
0 T	5.4639(1)	7.7398(1)	5.5049(1)	232.80(1)	11.2	8.0
3 T	5.4633(1)	7.7375(1)	5.5039(1)	232.66(1)	11.4	8.9
Varição relativa	$\Delta a/a_0 = -1,09 \times 10^{-4}$	$\Delta b/b_0 = -2,97 \times 10^{-4}$	$\Delta c/c_0 = -1,82 \times 10^{-4}$	$\Delta V/V_0 = -6,01 \times 10^{-4}$	-	-

Para traduzir a deformação do retículo em alterações geométricas locais mais diretamente associadas às interações magnéticas, a Tabela 4 apresenta as distâncias médias (Co/Mn)–O e ângulos Co–O–Mn ao longo das direções cristalográficas a , b e c , comparando os resultados obtidos para $H = 0$ T e $H = 3$ T em $T = 150$ K. Observa-se que, em todas as direções, a aplicação de campo reduz levemente as distâncias (Co/Mn)–O: ao longo de a , de 1,977(6) Å para 1,968(7) Å; ao longo de b , de 1,992(6) Å para 1,982(7) Å; e ao longo de c , de 1,957(13) Å para 1,948(13) Å. Em paralelo, os ângulos Co–O–Mn aumentam sob campo: ao longo de a , de 156,4(4)° para 158,9(4)°; ao longo de b , de 158,3(2)° para 161,3(3)°; e ao longo de c , de 156,4(4)° para 158,9(4)°.

Tabela 4 – Distâncias Co/Mn–O e ângulos Co–O–Mn obtidos por XRD ($E = 19$ keV) ao longo dos eixos cristalográficos a , b e c de LCMO (*Pnma*) em $T = 150$ K, comparando $H = 0$ e 3 T.

Direção	ao longo de a		ao longo de b		ao longo de c	
	0 T	3 T	0 T	3 T	0 T	3 T
Co/Mn–O (Å)	1.977(6)	1.968(7)	1.992(6)	1.982(7)	1.957(13)	1.948(13)
Co–O–Mn (°)	156.4(4)	158.9(4)	158.3(2)	161.33(33)	156.4(4)	158.9(4)

Essas tendências apontam para um cenário em que o campo induz uma contração global do retículo, mas simultaneamente reorganiza, de forma direcional, a geometria das unidades (Co/Mn)O₆ e das conexões Co–O–Mn. Em particular, a maior abertura do ângulo ao longo de b indica que o acoplamento envolvendo o oxigênio apical (associado a b) é mais distorcida em comparação às conexões associadas aos oxigênios equatoriais (relacionadas a a e c), o que sugere assimetria local e hibridização $3d-2p$ anisotrópica. Do ponto de vista microscópico, variações em distâncias metal–oxigênio e, sobretudo, em ângulos de ligação modulam a sobreposição efetiva e as integrais de transferência relevantes para as interações de supertroca, fornecendo um canal estrutural natural para uma magnetostrição do tipo *exchange-striction*.

A Figura 23 explicita, de forma mais direta, como variações cristalográficas muito pequenas se manifestam no padrão experimental e como essas variações se traduzem em uma resposta

volumétrica mensurável. Na Figura 23 (a), compara-se o perfil de um conjunto de reflexões na faixa $2\theta \approx 13,5^\circ$ a $13,8^\circ$ em $T = 150$ K, para $H = 0$ T e $H = 3$ T, com marcas identificando as reflexões (002), (121) e (200). A ampliação evidencia deslocamentos sutis para maiores ângulos quando o campo magnético é aplicado, em concordância com a contração refinada dos parâmetros de rede e, conseqüentemente, com a redução de V . Esse comportamento é explicado diretamente pela lei de Bragg, Equação (35), na qual para o comprimento de onda do feixe incidente λ fixo, uma diminuição das distâncias interplanares d_{hkl} implica necessariamente um aumento de θ e, portanto, um deslocamento dos picos para maiores valores de 2θ . Assim, o deslocamento observado sob campo é consistente com a contração do retículo extraída do refinamento e com a conseqüente diminuição do volume unitário V [92].

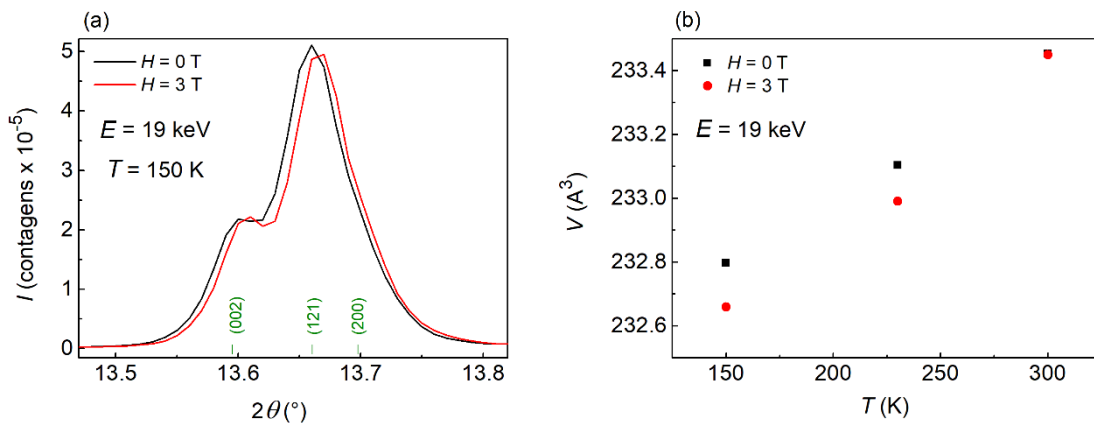


Figura 23 – Dados obtidos da XRD de LCMO ($E = 19$ keV). (a) Comparação do perfil do pico em $2\theta \approx 13,5$ a $13,8^\circ$ a 150 K para $H = 0$ e 3 T; marcas indicam as reflexões (002), (121) e (200). (b) Volume da célula unitária V em função de T para $H = 0$ T e 3 T.

Já a Figura 23 (b) apresenta $V(T)$ para $H = 0$ T e $H = 3$ T, evidenciando que, para uma mesma temperatura, a condição sob campo tende a apresentar menor volume. Essa contração induzida por H é praticamente desprezível em temperatura ambiente e se torna significativamente mais pronunciada em temperaturas próximas e abaixo do estabelecimento da ordem ferromagnética, notadamente nas vizinhanças de $T_{C1} \approx 230$ K e $T_{C2} \approx 157$ K, reforçando o caráter magnetoelástico do fenômeno.

4.2.2 Magnetostricção por dilatométrica capacitiva

A caracterização das deformações magnetoelásticas nesta tese foi estruturada para quantificar a magnetostricção por duas rotas complementares: (i) a resposta cristalográfica sob campo, acessada por H-XRD, discutida na seção anterior; e (ii) a deformação macroscópica longitudinal $\Delta L/L_0$, medida diretamente por CD ao longo do eixo sensível do dilatômetro. Nessa perspectiva, a técnica CD fornece um observável direto da resposta magnetostritiva global da amostra, permitindo estabelecer sua dependência com T e H e confrontar, em sinal e ordem de grandeza, as tendências inferidas a partir das variações estruturais refinadas por H-XRD.

A Figura 24 apresenta $\Delta L/L_0$ em função de H (até 8 T) para 15 K, 150 K e 300 K, incluindo ramos de varredura com H crescente (símbolos vazios) e H decrescente (símbolos cheios). Observa-se que, em 15 K e 150 K, a resposta é fortemente não linear: $\Delta L/L_0$ torna-se rapidamente mais negativo em baixos e médios campos e continua a aumentar em módulo à medida que H cresce, com redução gradual da inclinação em altos campos. No intervalo acessível, não se observa saturação completa, mas a diminuição da inclinação sugere aproximação a um regime de variação mais lenta em altos campos. Em 300 K, por sua vez, a curva permanece próxima de zero ao longo de todo o campo, reforçando que a magnetostricção é substancialmente suprimida no regime de temperatura elevada.

A Tabela 5 enfatiza os valores de magnetostricção longitudinal $\Delta L/L_0$ nas temperaturas medidas para $H = 3$ T e 6 T. Em todas as condições, observa-se $\Delta L/L_0 < 0$, evidenciando contração longitudinal induzida pelo campo magnético. Em 15 K, obtêm-se $\Delta L/L_0 = -3,39 \times 10^{-4}$ para $H = 3$ T e $\Delta L/L_0 = -4,90 \times 10^{-4}$ para $H = 6$ T, caracterizando a maior magnitude entre as temperaturas investigadas. Em 150 K, a resposta permanece significativa, com $\Delta L/L_0 = -1,87 \times 10^{-4}$ em 3 T e $\Delta L/L_0 = -2,96 \times 10^{-4}$ em 6 T. Já em 300 K, a magnetostricção reduz-se em aproximadamente uma ordem de grandeza, com $\Delta L/L_0 = -1,92 \times 10^{-5}$ em 3 T e $\Delta L/L_0 = -3,74 \times 10^{-5}$ em 6 T. Esses resultados estabelecem duas tendências centrais: (i) a contração longitudinal intensifica-se com H em todas as temperaturas; e (ii) a magnitude da resposta decresce fortemente com o aumento de T , indicando que o acoplamento magnetoelástico é maximizado no regime de baixa temperatura.

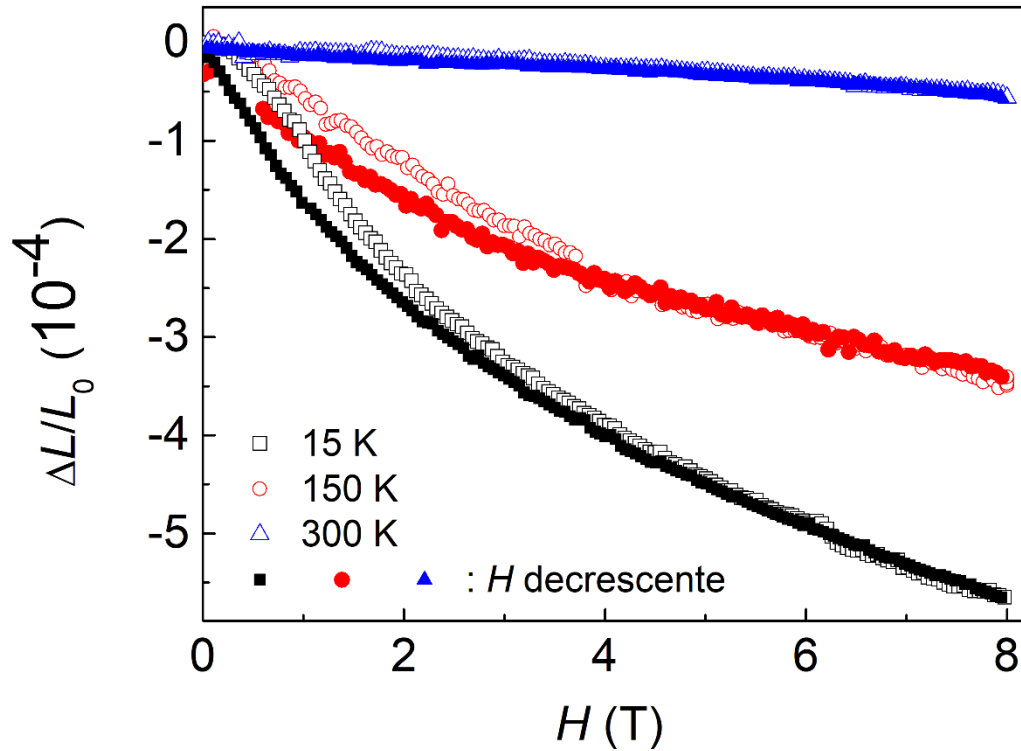


Figura 24 – Magnetostricção longitudinal $\Delta L/L_0$ de LCMO em função de H para 15, 150 e 300 K, obtida por CD. Símbolos vazios: H crescente; símbolos cheios: H decrescente.

Tabela 5 – Magnetostricção longitudinal de LCMO obtida por CD: valores de $\Delta L/L_0$ em $T = 15, 150$ e 300 K para $H = 3$ e 6 T.

T	15 K		150 K		300 K	
H	3 T	6 T	3 T	6 T	3 T	6 T
$\Delta L/L_0$	$-3,39 \times 10^{-4}$	$-4,90 \times 10^{-4}$	$-1,87 \times 10^{-4}$	$-2,96 \times 10^{-4}$	$-1,92 \times 10^{-5}$	$-3,74 \times 10^{-5}$

A comparação entre os ramos de H crescente e H decrescente permite ainda avaliar a presença de histerese magnetostritiva. Em 15 K e 150 K, a separação entre ramos é discreta, porém mensurável, enquanto em 300 K os ramos tendem a praticamente coincidir, consistente com uma resposta fraca e com menor influência de processos irreversíveis durante a varredura de campo. Do ponto de vista interpretativo, a ocorrência de histerese em $\Delta L/L_0(H)$ é compatível com a possibilidade de contribuições associadas à evolução microestrutural do estado magnético sob campo, incluindo efeitos ligados a domínios (por exemplo, movimento e *pinning* de paredes de domínio). Contudo, tal atribuição deve ser tomada como indicativa, uma vez que

a discriminação inequívoca desses mecanismos requereria protocolos específicos e medições complementares voltadas à dinâmica de domínios.

Para efeito de comparação, em condições experimentais do mesmo tipo — isto é, baixas temperaturas e campos magnéticos elevados — medidas de magnetostrição em óxidos correlacionados com acoplamento magnetoelástico intenso tipicamente revelam contrações na faixa $\sim 10^{-4}$ – 10^{-3} [107,108]. Nesse contexto, os resultados obtidos nesta tese exibem uma resposta magnetostritiva negativa e de ordem de grandeza compatível com essa literatura, caracterizando uma magnetostrição considerável para uma amostra policristalina e reforçando a relevância do acoplamento magnetoelástico no regime ferromagnético do material.

Em síntese, a hierarquia $|\Delta L/L_0|_{15\text{ K}} > |\Delta L/L_0|_{150\text{ K}} \gg |\Delta L/L_0|_{300\text{ K}}$ indica que a deformação longitudinal acompanha a eficiência com que o campo reorganiza o estado magnético do material. Assim, a resposta pronunciada em baixas temperaturas é consistente com um cenário em que o acoplamento entre magnetização e retículo é mais ativo quando a ordem magnética está bem estabelecida, ao passo que, em 300 K, a contribuição magnetoelástica torna-se residual. Ressalta-se que, por se tratar de uma amostra policristalina, a grandeza medida corresponde a uma resposta longitudinal efetiva ao longo do eixo do dilatômetro, refletindo uma média macroscópica sobre orientações cristalográficas distintas. Adicionalmente, no ponto comum entre técnicas, a magnetostrição em 150 K e 3 T, $\Delta L/L_0 = -1,87 \times 10^{-4}$, é próxima de uma deformação efetiva calculada através da média aritmética das varrições relativas ao longo dos eixos cristalográficos a , b e c via H-XRD (valor médio $\approx -1,96 \times 10^{-4}$), reforçando as concordâncias de sinal (negativo, relativo à contração) e de intensidade entre as leituras magnetoelásticas cristalográfica e macroscópica.

4.3 Assinaturas espectroscópicas

Esta seção reúne as assinaturas espectroscópicas do LCMO com o objetivo de correlacionar as respostas observadas sob variação de T e H com a estrutura eletrônica local dos constituintes metálicos e do ligante oxigênio. Em particular, os resultados de XAS e RIXS são explorados como sondas complementares: enquanto XAS fornece uma leitura direta do caráter e da distribuição dos estados desocupados acessíveis a partir de bordas elementares, RIXS adiciona seletividade no eixo de energia transferida, permitindo separar contribuições elásticas e

inelásticas e, assim, acessar excitações de baixa energia relevantes ao regime ressonante. Essa organização estabelece o pano de fundo experimental necessário para sustentar, adiante, as interpretações apoiadas em simulações e modelos locais.

4.3.1 Espectros de absorção de raios X nas bordas $L_{2,3}$ do cobalto e do manganês: comparação com padrões de referência

Antes de analisar as dependências sob campo magnético e temperatura, é conveniente estabelecer uma referência robusta para os estados de oxidação predominantes em LCMO a partir das assinaturas de XAS nas bordas $L_{2,3}$ do cobalto e do manganês. É importante notar que essas bordas se organizam em duas regiões bem separadas no espectro, usualmente denotadas por L_3 e L_2 . A borda L_3 é associada principalmente às transições $2p_{3/2} \rightarrow 3d$, enquanto a borda L_2 é associada às transições $2p_{1/2} \rightarrow 3d$, sendo a separação energética entre ambas governada, em primeira ordem, pela interação spin-órbita do caroço. Em termos de estado excitado, essa distinção pode ser interpretada como a criação de um buraco no nível $2p$ com caráter $2p_{3/2}$ (em L_3) ou $2p_{1/2}$ (em L_2) [58,59]. A estrutura fina dentro de cada borda e o balanço relativo de intensidades $I(L_3)/I(L_2)$ refletem adicionalmente as interações $2p-3d$, o campo cristalino e a ocupação $3d$, aspectos que serão retomados ao longo deste capítulo.

Para tanto, os espectros do composto obtidos em $T = 295$ K e $H = 0$ T foram comparados com padrões de referência selecionados, cujos estados de valências dos metais constituintes são bem estabelecidos. Esse procedimento fornece uma validação direta do cenário majoritário $\text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ esperado para o LCMO e delimita, de modo semiquantitativo, eventuais contribuições minoritárias associadas a heterogeneidades locais, desordem catiônica (anti-sítio) e/ou desvios de estequiometria de oxigênio.

A Figura 25 apresenta o espectro na borda Mn- $L_{2,3}$ do LCMO comparada aos referenciais MnO_2 (Mn^{4+}) e Mn_2O_3 (Mn^{3+}). Observa-se que o espectro do composto reproduz de maneira mais consistente o perfil global do padrão tetravalente, tanto na região L_3 quanto na região L_2 , com diferenças claras em relação ao espectro trivalente. Em particular, a distribuição de intensidade ao longo do envelope espectral e a forma das feições principais são compatíveis com caráter predominantemente Mn^{4+} . Adicionalmente, a posição média do máximo na região L_3 pode se

situar entre as referências Mn^{3+} e Mn^{4+} , o que sugere uma possível contribuição residual de Mn^{3+} .

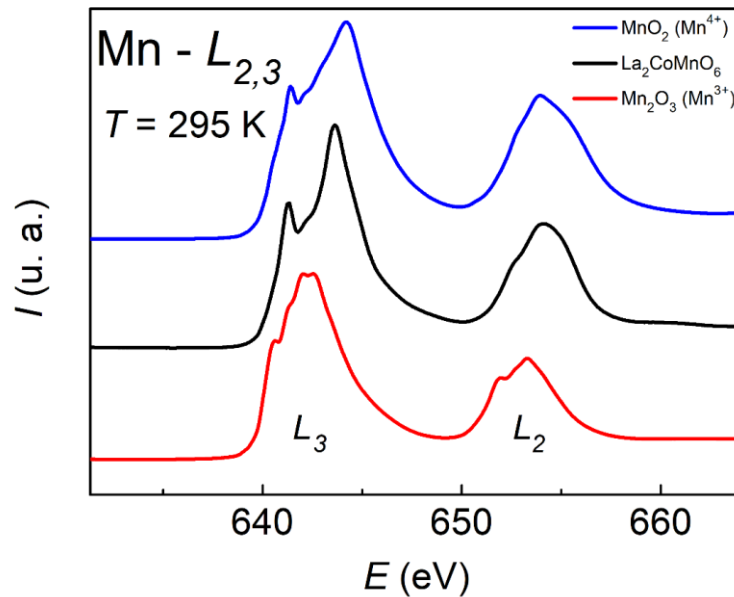


Figura 25 – XAS na borda $L_{2,3}$ do Mn para LCMO a $T = 295$ K e $H = 0$ T, comparado aos referenciais MnO_2 (Mn^{4+}) e Mn_2O_3 (Mn^{3+}).

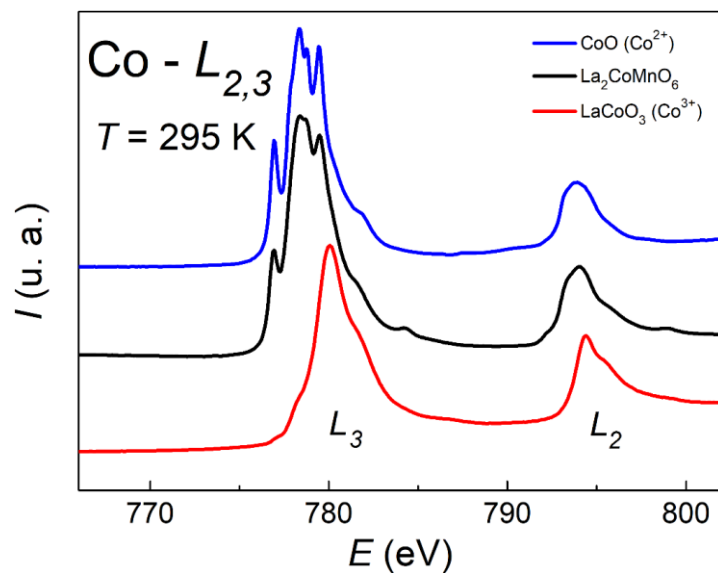


Figura 26 – XAS na borda $L_{2,3}$ do Co para LCMO a $T = 295$ K e $H = 0$ T, comparado aos referenciais CoO (Co^{2+}) e LaCoO_3 (Co^{3+}).

A Figura 26 mostra o espectro observado na borda $\text{Co-L}_{2,3}$ do LCMO comparada aos referenciais CoO (Co^{2+}) e LaCoO_3 (Co^{3+}). Nota-se que o espectro do composto preserva o caráter multipletado típico de Co^{2+} , com estrutura fina significativamente mais próxima de CoO do que de LaCoO_3 , cuja assinatura é marcadamente distinta. A similaridade observada no conjunto de feições, especialmente na região L_3 , sustenta a atribuição de um estado de oxidação predominantemente divalente para o cobalto no LCMO, em concordância com a expectativa para o regime $\text{Co}^{2+}\text{-Mn}^{4+}$. Observa-se, contudo, que a presença de um ombro em energias mais altas no lado de maior energia do L_3 é compatível com a coexistência de uma fração minoritária com caráter Co^{3+} .

Embora a comparação qualitativa da Figura 26 já indique a dominância de Co^{2+} , a Figura 27 explora uma estimativa semiquantitativa por combinação linear, comparando o espectro experimental do LCMO com uma superposição de 90% do espectro de CoO (Co^{2+}) e 10% do espectro de LaCoO_3 (Co^{3+}). A concordância obtida com essa combinação sugere que uma pequena fração de caráter Co^{3+} pode coexistir com o componente majoritário Co^{2+} .

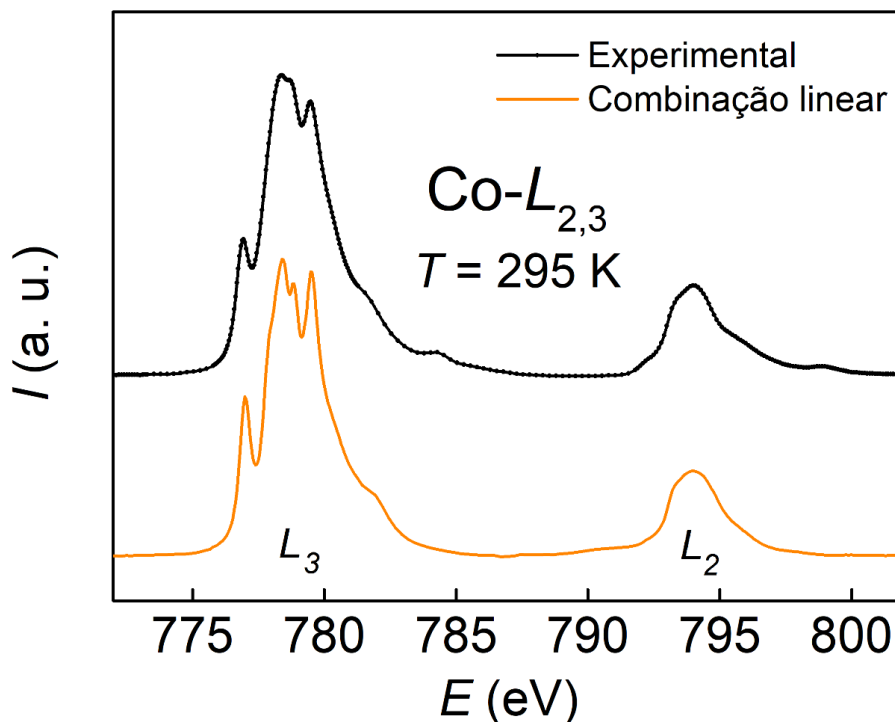


Figura 27 – XAS na borda $\text{Co-L}_{2,3}$ de LCMO a $T = 295 \text{ K}$ e $H = 0 \text{ T}$: comparação entre o espectro experimental e a combinação linear de 90% do espectro CoO (Co^{2+}) e 10% do espectro LaCoO_3 (Co^{3+}).

4.3.2 Espectros de absorção de raios X nas bordas $L_{2,3}$ do cobalto e do manganês e K do oxigênio: dependências com o campo magnético e com a temperatura

Após a validação das assinaturas eletrônicas elementares por comparação com padrões de referência, esta seção avalia como os espectros de XAS respondem a variações de temperatura T e de campo magnético H , investigando, de forma comparativa, o comportamento do ligante (borda K do oxigênio) e dos sítios metálicos (bordas $L_{2,3}$ do manganês e do cobalto). Com o objetivo de identificar mudanças sistemáticas, ainda que sutis, que indiquem modulações do ambiente eletrônico local sob as mesmas condições em que se observam deformações magnetoelásticas no composto. Para permitir comparação direta, os espectros foram tratados de modo consistente, mantendo o mesmo critério de normalização e a mesma escala relativa dentro de cada conjunto de medidas.

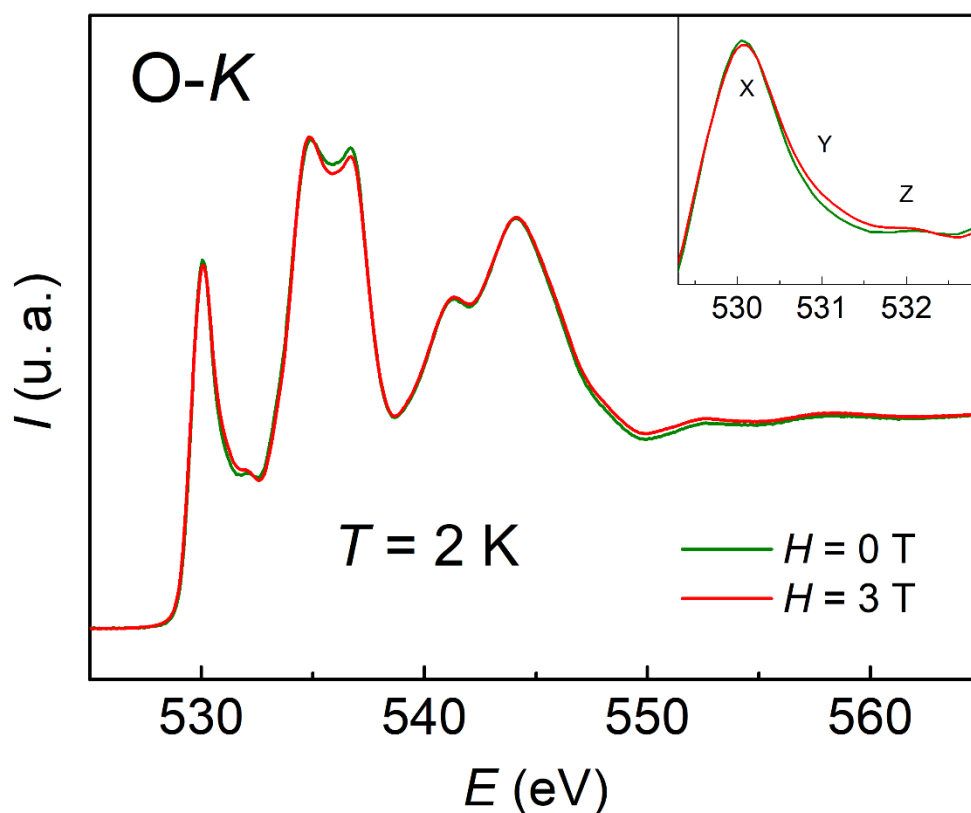


Figura 28 – H-XAS na borda K do O em LCMO, a 2 K, comparando $H = 0$ T (verde) e 3 T (vermelho). No inset, ampliação da região de pré-borda destacando as feições X, Y e Z.

A Figura 28 apresenta a H-XAS na borda K do oxigênio do LCMO em $T = 2$ K, comparando $H = 0$ T e $H = 3$ T. No intervalo energético mostrado, os dois espectros exibem envelope global bastante semelhante, o que indica que o campo não reconfigura de forma significativa a estrutura dominante dos estados desocupados acessados a partir do oxigênio nessa escala. Ainda assim, ao inspecionar a região de pré-borda no *inset*, observa-se um aumento geral do peso espectral desta região quando o campo é aplicado, sugerindo uma sutil desocupação dos níveis $2p$ do oxigênio. Essa modulação evidencia que a aplicação de H promove uma redistribuição discreta de intensidade na vizinhança do limiar de absorção, compatível com uma alteração leve do peso relativo de estados de caráter ligante–metal sob campo. Como a pré-borda do O é sensível à hibridização entre estados O $2p$ e $3d$ dos metais de transição, essa modulação sutil sugere que o campo pode afetar a covalência efetiva e a distribuição de estados de caráter misto ligante–metal na região imediatamente acima do limiar de absorção.

A resposta do manganês é analisada nas Figura 29 e Figura 30, que apresentam os espectros observados na borda Mn- $L_{2,3}$ em condições controladas de temperatura e campo. A Figura 29 compara espectros obtidos em $H = 0$ T para $T = 2$ K e $T = 230$ K. No painel (a), os espectros completos evidenciam que as regiões L_3 e L_2 preservam o mesmo envelope espectral em ambas as temperaturas, sem alterações marcantes na estrutura global. Entretanto, no painel (b), que amplia a região L_3 , observa-se um leve deslocamento do pico principal com a temperatura, indicado pela seta. Esse resultado aponta para uma variação pequena do ambiente eletrônico efetivo do manganês com T , manifestada principalmente por uma mudança mínima na posição energética do máximo em L_3 , sem reconfiguração evidente do perfil global. Já a Figura 30 investiga a dependência do Mn com campo em $T = 2$ K, comparando espectros obtidos com $H = 0$ T e $H = 3$ T. Analogamente ao caso anterior, o painel (a) mostra que o espectro completo mantém a mesma forma global na região $L_{2,3}$. No entanto, o painel (b), que destaca L_3 , revela uma modificação discreta do ombro de baixa energia e do máximo principal sob campo, conforme indicado pelas setas. Em termos qualitativos, o efeito de H no manganês se expressa como uma redistribuição sutil de intensidade entre componentes próximas do pico L_3 , sem evidência de mudanças abruptas de valência média. Assim, a borda Mn- $L_{2,3}$ apresenta sensibilidade limitada a H nas condições medidas, coerente com um cenário em que o estado eletrônico médio do manganês é relativamente rígido, enquanto pequenas variações locais podem ocorrer por acoplamento indireto ao retículo e ao estado magnético global.

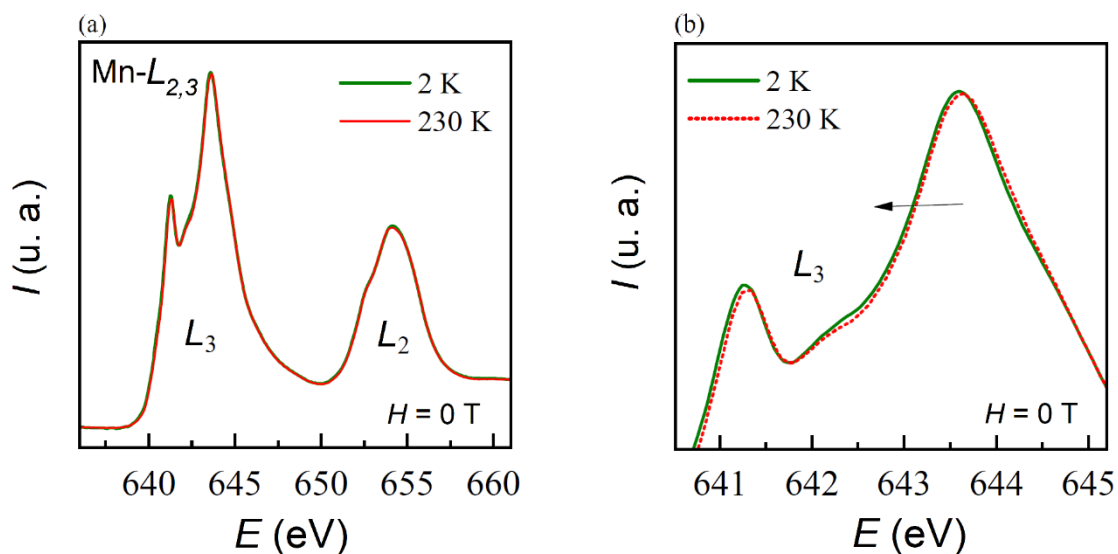


Figura 29 – XAS na borda Mn- $L_{2,3}$ de LCMO em $H = 0$ T, comparando $T = 2$ K (verde) e 230 K (vermelho). (a) Varredura completa em E (em eV), com identificação das regiões L_3 e L_2 ; (b) ampliação da região L_3 , evidenciando uma variação sutil do máximo espectral e do perfil local com a temperatura (indicada pela seta), ao passo que o comportamento global do espectro permanece praticamente inalterado dentro da sensibilidade experimental.

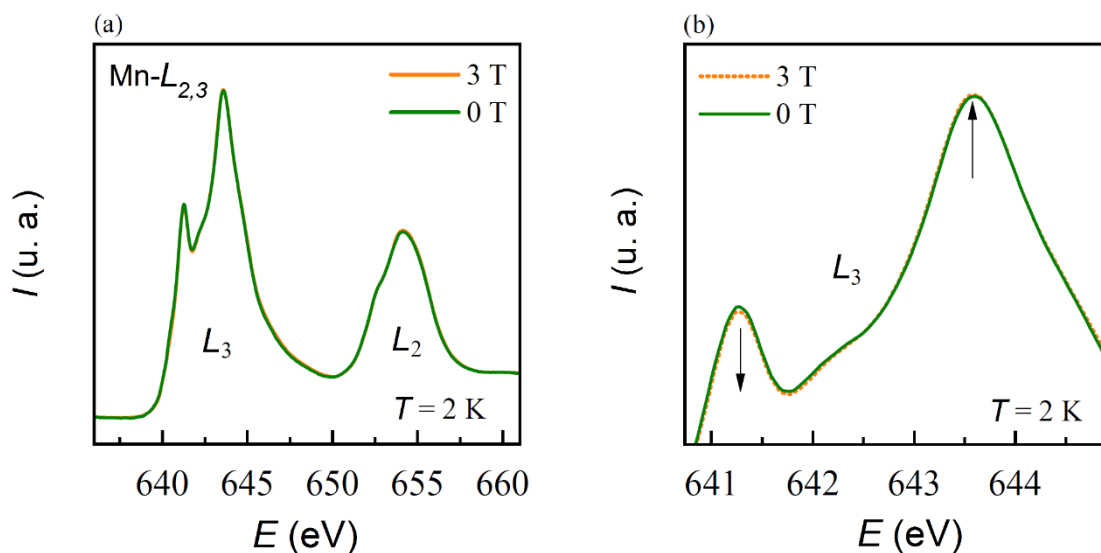


Figura 30 – H-XAS na borda Mn- $L_{2,3}$ de LCMO a $T = 2$ K, comparando $H = 0$ T (verde) e 3 T (laranja). (a) Varredura completa em E (em eV), com identificação das regiões L_3 e L_2 ; (b) ampliação da região L_3 , destacando que a aplicação de campo produz apenas uma redistribuição discreta de intensidade, perceptível como leve modificação do ombro de baixa energia e do máximo principal (setas), sem alteração significativa da estrutura global do espectro dentro da resolução experimental.

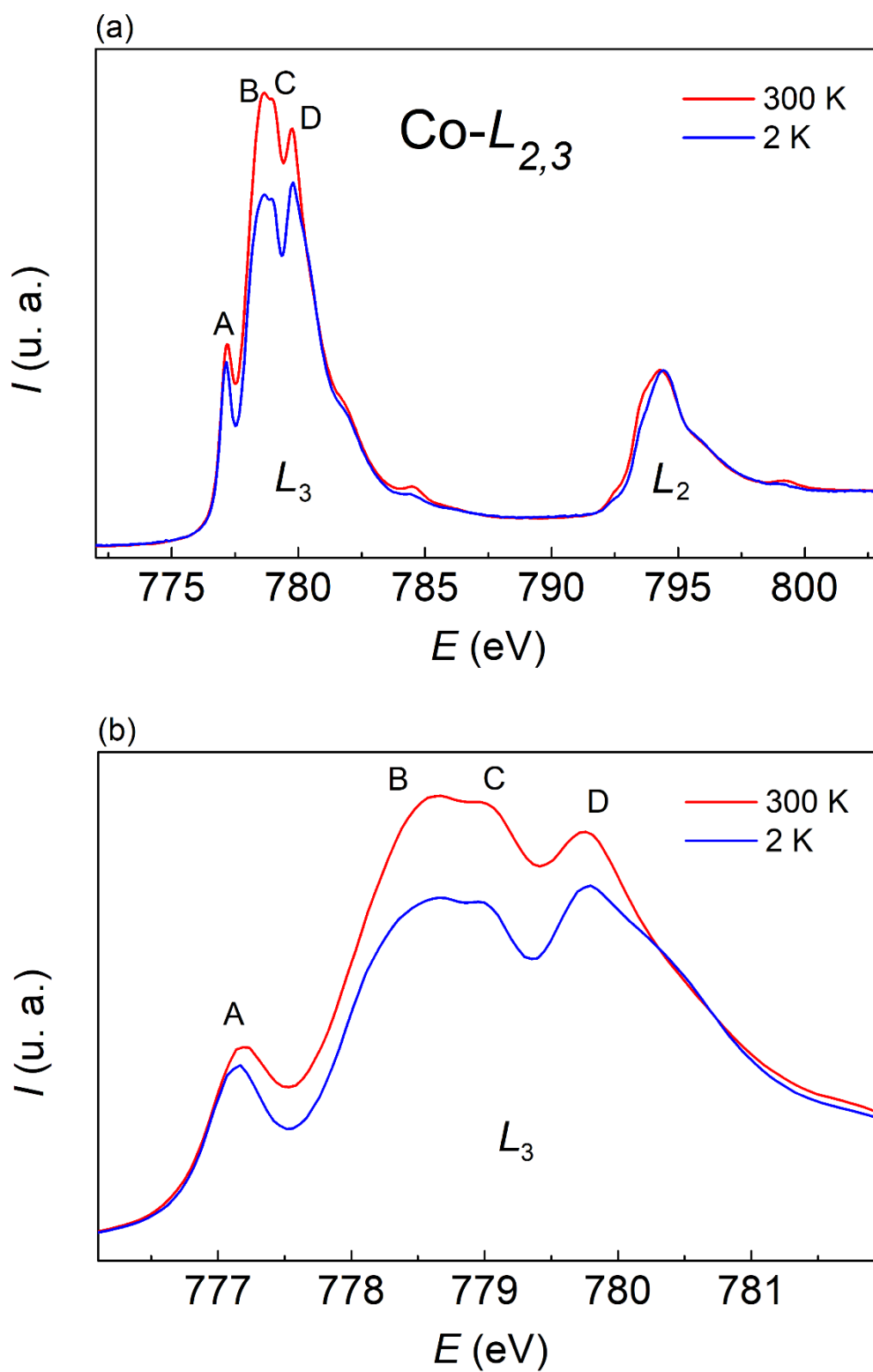


Figura 31– XAS na borda Co- $L_{2,3}$ de LCMO a 2 K (azul) e 300 K (vermelho), em $H=0$ T. (a) Espectros completos; (b) ampliação da região L_3 , com feições A-D indicadas.

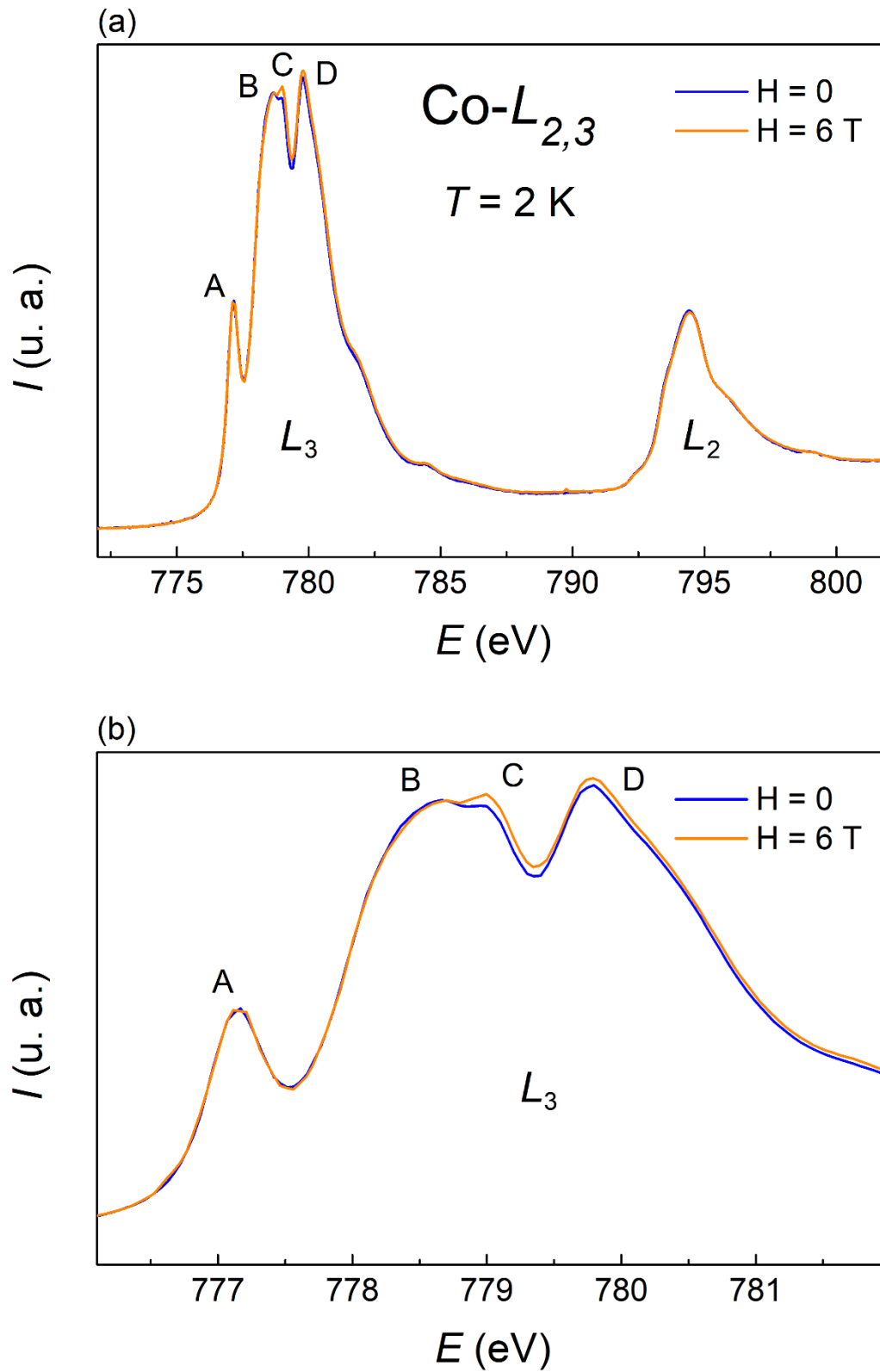


Figura 32– H-XAS na borda Co- $L_{2,3}$ de LCMO a $T = 2 \text{ K}$, comparando $H = 0$ e 6 T . (a) Espectros completos; (b) ampliação da região L_3 com as feições A-D indicadas.

A borda Co- $L_{2,3}$ exibe respostas mais significativas, permitindo discutir alterações a partir de feições específicas. A Figura 31 compara espectros obtidos em $H = 0$ T para $T = 2$ K e $T = 300$ K. No painel (a), observa-se que a região L_3 apresenta estrutura fina claramente resolvida — sugerindo maior ocupação dos níveis $3d$ em baixas temperaturas, possivelmente associada a uma maior transferência de cargas $O \rightarrow Co$ e maior hibridização orbital — enquanto a região L_2 permanece muito semelhante entre as duas temperaturas. Para uma discussão mais detalhada, dividiu-se a borda L_3 em distintas feições indicadas na figura: A , B , C e D . No painel (b), a ampliação de L_3 evidencia que a variação com T é dominada por uma modulação relativa dessas componentes: ao reduzir a temperatura para 2 K, as feições B e C diminuem de intensidade em relação ao espectro em 300 K, enquanto a feição D se torna relativamente mais destacada. Esse comportamento indica que, no cobalto, a temperatura afeta de modo mais pronunciado a distribuição espectral em L_3 , consistente com a elevada sensibilidade do sítio Co a mudanças finas do campo cristalino efetivo, da covalência e do acoplamento spin-órbita.

A dependência do Co com campo é apresentada na Figura 32, que mostra a H-XAS na borda Co- $L_{2,3}$ em $T = 2$ K, comparando $H = 0$ T e $H = 6$ T. No painel (a), os espectros completos praticamente se sobrepõem, evidenciando que o efeito de H é sutil no envelope global. Contudo, no painel (b), as diferenças tornam-se discerníveis na estrutura fina de L_3 : observa-se uma redistribuição discreta de intensidade das feições C e D , com leve modulação das cristas associadas a essas feições. Assim, mesmo que pequenas em magnitude absoluta, as mudanças sob H são sistemáticas e localizadas em regiões espectrais específicas, reforçando a ideia de que o cobalto é o sítio mais sensível às perturbações induzidas pelo campo nas condições investigadas.

4.3.3 Mapas e cortes espectrais de espalhamento inelástico ressonante de raios X na borda L_3 do cobalto

A técnica RIXS, realizada na região Co- L_3 , fornece acesso direto à estrutura de excitações de baixa energia do composto LCMO, complementando a análise por XAS ao resolver, no eixo de energia transferida, contribuições elásticas e inelásticas associadas a diferentes canais de espalhamento do elemento em questão. Nesta seção, os resultados são discutidos a partir de um

mapa bidimensional e de cortes espectrais obtidos em duas condições térmicas. Adota-se a convenção $\Delta E = E_{out} - E_{in}$, de modo que eventos com perda de energia aparecem em $\Delta E < 0$, enquanto a contribuição elástica se concentra em $\Delta E \approx 0$.

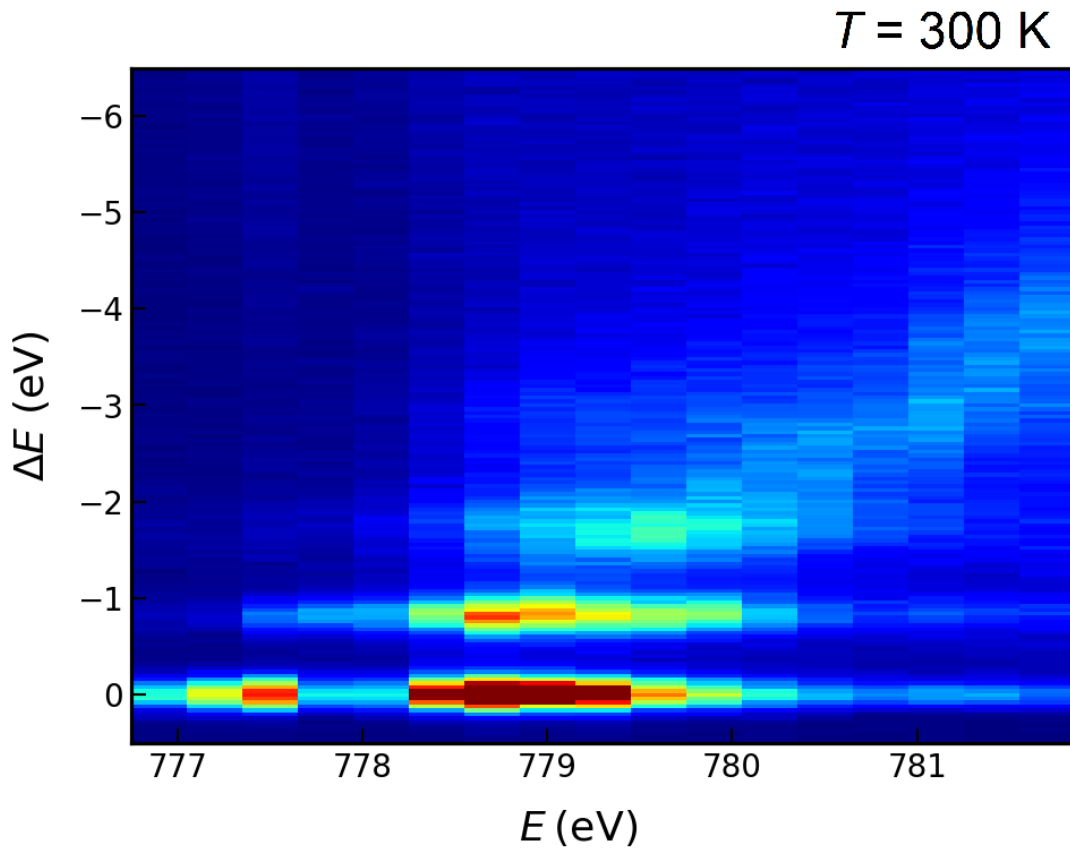


Figura 33– Mapa RIXS de LCMO próximo à região Co- L_3 , a 300 K. Intensidade em função de E (energia incidente) e ΔE (perda de energia).

A Figura 33 apresenta o mapa de RIXS do LCMO na vizinhança da borda Co- L_3 a $T = 300 \text{ K}$, em função da energia incidente E e da perda de energia ΔE . Observa-se uma linha elástica intensa centrada em $\Delta E \approx 0$, cuja intensidade varia com E , refletindo a condição ressonante ao se varrer a borda L_3 . Além do canal elástico, o mapa evidencia contribuições inelásticas em baixas perdas de energia, com destaque para uma feição bem definida em $|\Delta E| \sim 0,8 \text{ eV}$, cuja visibilidade também é modulada pela energia incidente. Em conjunto, a distribuição de intensidade no plano $E \times \Delta E$ delimita a janela espectral relevante e orienta a seleção de energias incidentes representativas para a análise por cortes, permitindo comparar a evolução relativa do canal elástico e das principais excitações inelásticas sob condições ressonantes distintas.

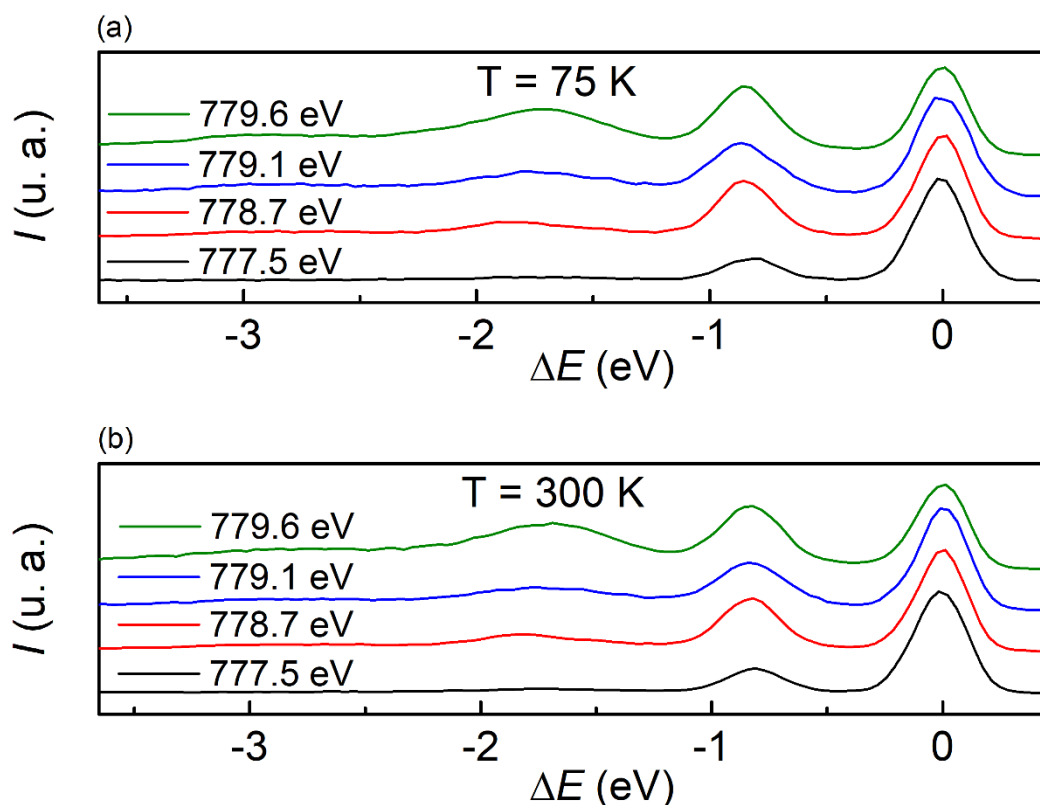


Figura 34– Espectros RIXS de LCMO na região Co-L_3 para $T = 75 \text{ K}$ (a) e 300 K (b), em cortes de energia incidente $E = 777,5; 778,7; 779,1; \text{ e } 779,6 \text{ eV}$ (indicados em cada curva). A linha elástica aparece em $\Delta E \approx 0$; observa-se o primeiro pico inelástico próximo de $-0,8 \text{ eV}$.

Com base nessa organização global do mapa, a Figura 34 reúne cortes espectrais de RIXS do LCMO na região Co-L_3 para $T = 75 \text{ K}$ e 300 K , obtidos com as energias incidentes $E = 777,5; 778,7; 779,1 \text{ e } 779,6 \text{ eV}$. Em todos os cortes, a linha elástica permanece centrada em $\Delta E \approx 0$, ao passo que a primeira feição inelástica se mantém em $|\Delta E| \sim 0,8 \text{ eV}$. A persistência desse primeiro máximo inelástico ao longo de diferentes energias incidentes indica que a excitação associada é robusta no regime ressonante considerado, permitindo comparações sistemáticas entre temperaturas a partir de parâmetros espectrais. Além disso, em alguns dos cortes — sobretudo sob as feições C e D definidas nas curvas de XAS na seção passada — observa-se o surgimento de uma segunda contribuição inelástica, mais fraca e/ou mais larga, situada em torno de $|\Delta E| \sim 1,7 \text{ eV}$, sugerindo a presença de um segundo canal de excitação acessível em parte da janela de E_{in} investigada.

Esse conjunto de observações é consistente com o quadro consolidado para $\text{Co}^{2+} (3d^7)$ em coordenação aproximadamente octaédrica, no qual o estado fundamental é descrito por um termo de *high spin* e as excitações $d-d$ refletem principalmente o desdobramento de campo

crystalino e as interações intra-atômicas. Em CoO, por exemplo, medidas de RIXS reportam uma excitação intensa em torno de $|\Delta E| \approx 0,9$ eV, atribuída à transição ${}^4T_{2g}$, acompanhada por estruturas adicionais entre $\sim 2,0$ eV, associadas a um conjunto de estados excitados (incluindo componentes do tipo ${}^2T_{1g}/{}^2T_{2g}$ e ${}^4T_{1g}$) dentro do *manifold* $3d^7$ sob campo cristalino [109]. Uma análise complementar, combinando RIXS nas bordas $M_{2,3}$ e $L_{2,3}$ de CoO, reforça essa interpretação ao mostrar que as feições $d-d$ dominam o regime de baixa energia de perda, enquanto contribuições de transferência de carga e fluorescência tornam-se relevantes em energias de perda mais altas e/ou sob excitação em regiões satélite do espectro de absorção [110]. Assim, a coincidência, em ordem de grandeza, entre as posições observadas aqui ($|\Delta E| \approx 0,8$ eV e $|\Delta E| \approx 1,7$ eV) e aquelas reportadas para CoO sustenta a atribuição das duas principais bandas do presente conjunto experimental a excitações $d-d$ do Co^{2+} , com possível sobreposição de múltiplos estados finais.

Em paralelo, a literatura recente sobre compostos iônicos e covalentes de Co^{2+} (haletos, fluoreto e sulfeto) mostra que a posição do primeiro pico $d-d$ (associado ao ramo 4T_2) é particularmente informativa, por acompanhar de perto a escala efetiva do desdobramento octaédrico $10Dq$ e variar sistematicamente com a covalência do ligante [111]. Nessa perspectiva, a observação de $|\Delta E| \approx 0,8$ eV para o primeiro máximo inelástico é compatível com um $10Dq$ efetivo da mesma ordem de grandeza, ao mesmo tempo em que a presença de intensidade adicional em $|\Delta E| \gtrsim 3$ eV é qualitativamente consistente com o surgimento de canais de transferência de carga $3d^8L^{-1}$ sob certas condições de ressonância, como discutido para CoO e para a série de haletos/sulfeto [109–111]. Em termos espectroscópicos, essa coexistência (i) de linhas Raman $d-d$ em baixas energias e (ii) de um contínuo/banda mais larga em energias maiores fornece um quadro coerente com um Co^{2+} em ambiente octaédrico com hibridização metal-oxigênio não desprezível, no qual excitações locais e canais de transferência de carga podem contribuir com pesos relativos que dependem da energia incidente E_{in} .

A comparação direta entre temperaturas é enfatizada na Figura 35, na qual os espectros a 75 K e 300 K são sobrepostos para os cortes espectrais em questão. Nota-se um deslocamento sutil do primeiro pico inelástico para maiores perdas de energia ao reduzir a temperatura, isto é, para valores mais negativos de ΔE (maior $|\Delta E|$). Esse comportamento é consistente com uma alteração discreta do espectro de excitações de baixa energia entre as duas condições térmicas, possivelmente associada a mudanças no ambiente local do Co, na interação efetiva com os

ligantes e/ou no regime de ordenamento magnético e suas correlações locais, aspectos que serão retomados na discussão apoiada por simulações.

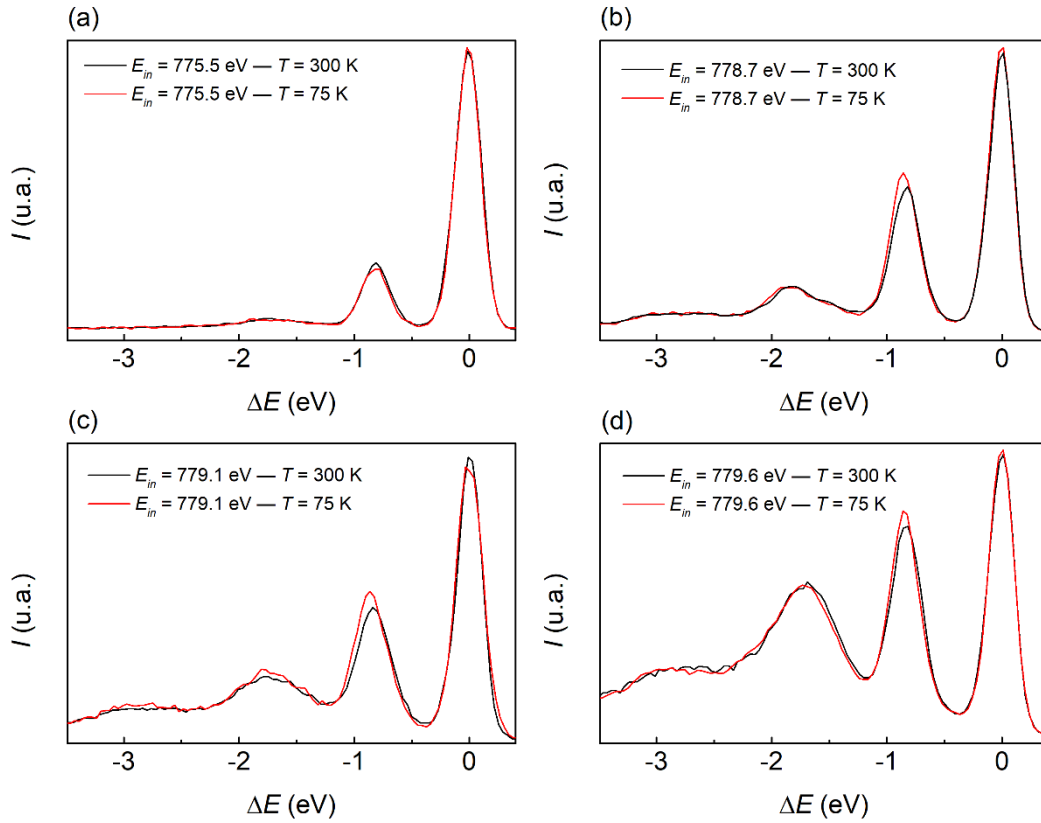


Figura 35– Comparação dos espectros RIXS de LCMO (Co- L_3) para $T = 75$ K (vermelho) e 300 K (preto) em cortes de energia incidente: (a) $E_{in} = 775,5$ eV; (b) 778,7 eV; (c) 779,1 eV; (d) 779,6 eV. Nota-se leve deslocamento na posição do primeiro pico inelástico para maiores perdas de energia.

A quantificação do deslocamento do primeiro pico inelástico é apresentada na Tabela 6, que lista a posição do máximo em torno de $|\Delta E| \sim 0,8$ eV para $T = 300$ K e 75 K, bem como a diferença entre essas posições. Os valores mostram que a variação é pequena, porém sistemática, dependendo do corte em energia incidente: para $E_{in} = 775,5$ eV, o primeiro pico inelástico apresenta um deslocamento de 6,8 meV; para $E_{in} = 778,7$ eV, de 32,8 meV; para $E_{in} = 779,1$ eV, de 23,8 meV; e, por fim, para $E_{in} = 779,6$ eV, de 41,8 meV. Em termos físicos, esses resultados indicam que o primeiro máximo inelástico tende a ocorrer a perdas ligeiramente maiores a 75 K, com deslocamentos na faixa de poucos a algumas dezenas de meV. De forma complementar, a Figura 36 torna essa variação imediatamente perceptível ao sobrepor os espectros obtidos sob as mesmas energias incidentes E_{in} , destacando, por meio de marcadores, a posição do máximo do primeiro pico inelástico em cada condição. Ainda que a

largura intrínseca do pico e os efeitos instrumentais imponham limitações, a concordância entre a inspeção visual e a extração numérica sustenta a existência de uma tendência reprodutível. O aumento observado nas energias de perda do primeiro máximo inelástico, isto é, a tendência de o pico ocorrer em valores ligeiramente maiores de $|\Delta E|$ com a diminuição da temperatura, é compatível, em primeira aproximação, com um incremento da escala energética efetiva da primeira excitação $d-d$ associada ao Co^{2+} , frequentemente discutida na literatura como sensível ao desdobramento de campo cristalino $10Dq$ [43,62].

Tabela 6 – Posição do primeiro pico inelástico em RIXS ($\Delta E \approx -0,8$ eV) de LCMO para $T = 300$ K e 75 K, com $E = 775,5; 778,7; 779,1$; e $779,6$ eV; e a diferença entre essas posições.

$(\Delta E \sim 0.8 \text{ eV})$				
Posição do 1º pico inelástico (eV)				
T	$E = 775.5 \text{ eV}$	$E = 778.7 \text{ eV}$	$E = 779.1 \text{ eV}$	$E = 779.6 \text{ eV}$
300 K	-0.81000	-0.82052	-0.83944	-0.81938
75 K	-0.81680	-0.85335	-0.86328	-0.86122
Diferença	0.0068	0.03283	0.02384	0.04184

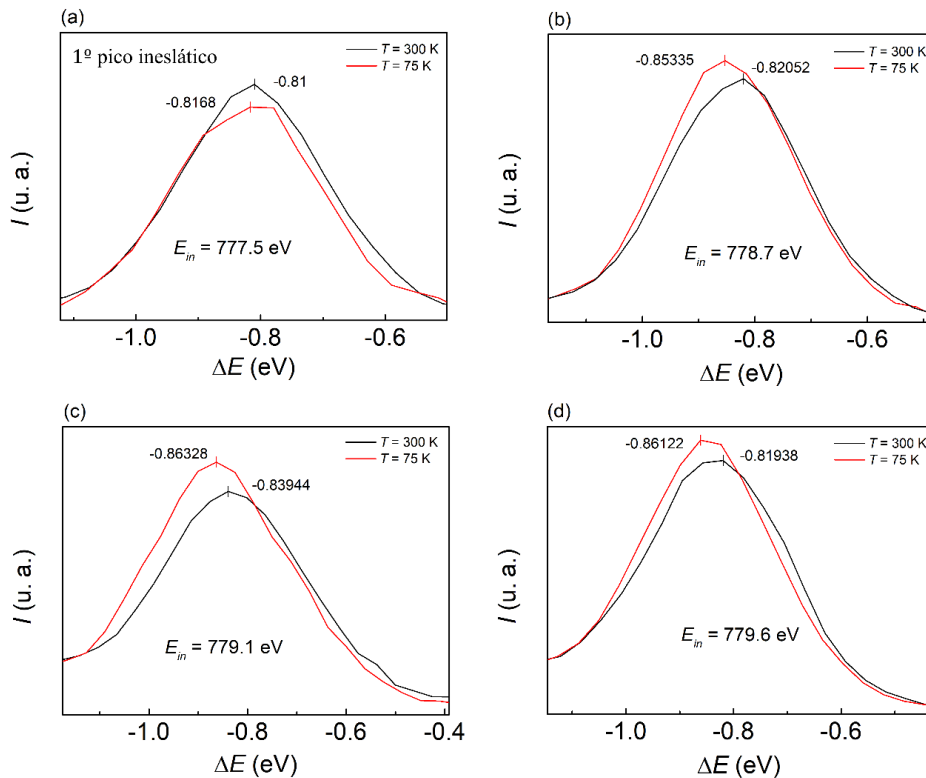


Figura 36 – Variação do primeiro pico inelástico nos espectros RIXS de LCMO, comparando $T = 75$ K (vermelho) e 300 K (preto) para cortes em $E = 775,5$ eV (a), $778,7$ eV (b), $779,1$ eV (c) e $779,6$ eV (d). Os marcadores indicam a posição do máximo em cada temperatura.

Por fim, a Figura 37 (a) discute o perfil do canal elástico a partir do ajuste do pico em $E_{\text{in}} \approx 777,5$ eV. O ajuste por uma única gaussiana fornece uma largura à meia altura de aproximadamente $\sim 0,249$ eV, estabelecendo uma estimativa prática da resolução energética efetiva do experimento nessa condição. A Figura 37 (b) mostra uma decomposição alternativa em duas gaussianas, centradas em $\Delta E = 0$ e em $|\Delta E| \sim 0,2$ eV, reproduzindo adequadamente o perfil experimental e evidenciando um ombro em perdas muito baixas. A presença desse ombro sugere a coexistência de contribuições adicionais muito próximas do canal elástico, cuja natureza pode envolver excitações de energia particularmente baixa e/ou efeitos associados à resposta instrumental. Do ponto de vista físico, uma componente nessa faixa de energia é compatível, por exemplo, com excitações de baixa energia que emergem quando a simetria local do Co^{2+} se afasta do caso ideal octaédrico, como em cenários tetragonais do tipo D_{4h} (ou correlatos), nos quais o rebaixamento de simetria pode produzir transições $d-d$ adicionais em energias da ordem de 10^2 meV, conforme reportado em $2p3d$ -RIXS de carboxilatos de cobalto [112]. Alternativamente, contribuições de excitações coletivas de energia muito baixa, como processos envolvendo fônons e/ou magnons, também podem se manifestar como intensidade residual próxima da linha elástica em RIXS de Co^{2+} [111]. Assim, essa observação é relevante porque delimita, de modo objetivo, a separação experimental entre o canal elástico e possíveis excitações de energia comparável. Nesse sentido, estudos em andamento no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron com amostras monocristalinas de LCMO — nas quais anisotropias intrínsecas e efeitos de orientação podem ser acessados de maneira mais direta — tendem a oferecer maior sensibilidade para discriminar a origem dessa contribuição em baixas perdas de energia e, potencialmente, tornar mais evidente a distinção entre processos instrumentais e excitações físicas de energia muito baixa.

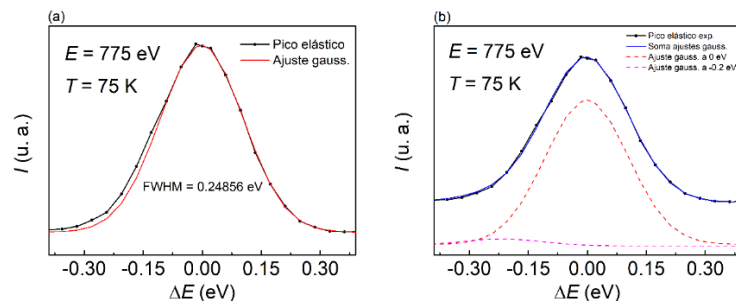


Figura 37 – Ajuste do pico elástico nos espectros RIXS de LCMO ($E = 775$ eV, $T = 75$ K). (a) Ajuste gaussiano único do pico elástico, com largura à meia altura de $\approx 0,249$ eV. (b) Decomposição em duas gaussianas (centradas em $\Delta E = 0$ eV e $\approx -0,2$ eV); a soma reproduz o perfil experimental e evidencia um ombro em baixas perdas de energia.

4.4 Simulações teóricas

Esta seção reúne as simulações teóricas empregadas como suporte microscópico para a interpretação integrada dos resultados apresentados nas seções experimentais anteriores, em particular aqueles associados às assinaturas espectroscópicas nas bordas do cobalto e às respostas eletrônicas induzidas por deformações magnetoelásticas. O objetivo central é conectar, em uma mesma narrativa física, (i) a evolução das feições em XAS/RIXS — sensíveis a correlações locais, campo cristalino, acoplamento spin-órbita e covalência metal-ligante — e (ii) a resposta de grandezas eletrônicas de banda, como DOS/PDOS e redistribuição espacial de densidade de carga, quando a estrutura cristalina é modificada de modo calibrado pelas variações dimensionais medidas sob campo magnético.

4.4.1 Espectros e mapas simulados na borda $L_{2,3}$ do cobalto por cálculo de multipletos

A interpretação das variações observadas experimentalmente na borda $\text{Co-}L_{2,3}$ do LCMO foi aprofundada por meio de CTM, capazes de descrever, de forma explícita, a estrutura fina associada ao acoplamento Coulombiano $3d-3d$ e $2p-3d$, bem como os efeitos de campo cristalino, acoplamento spin-órbita e hibridização metal-ligante. As simulações foram realizadas em um modelo do tipo *cluster* para o sítio de cobalto, incorporando transferência de carga por mistura de configurações $3d^n$ com estados contendo buraco no ligante, aqui denotado por L^{-1} . Para assegurar comparabilidade direta, as curvas simuladas foram apresentadas nas mesmas faixas de energia e com convenções gráficas compatíveis com as empregadas na apresentação dos espectros experimentais.

A qualidade global do ajuste é apresentada na Figura 38, que compara os espectros XAS experimentais (preto) e os simulados (vermelho) na borda $\text{Co-}L_{2,3}$, para $T = 300$ K e $H = 0$ T na Figura 38 (a), $T = 2$ K e $H = 0$ T na Figura 38 (b) e $T = 2$ K e $H = 6$ T na Figura 38 (c). Em todas as condições, as simulações reproduzem adequadamente a separação entre as regiões L_3 e L_2 , bem como a presença de múltiplas subestruturas em L_3 , que constituem o aspecto mais informativo da assinatura espectral do cobalto. As diferenças residuais observadas entre a

intensidade relativa do fundo experimental e o perfil mais “limpo” do espectro simulado são consistentes com o fato de que o modelo prioriza os canais multipletados intrínsecos, enquanto contribuições experimentais adicionais (por exemplo, efeitos de detecção e de fundo) não são necessariamente descritas por um único conjunto de parâmetros efetivos.

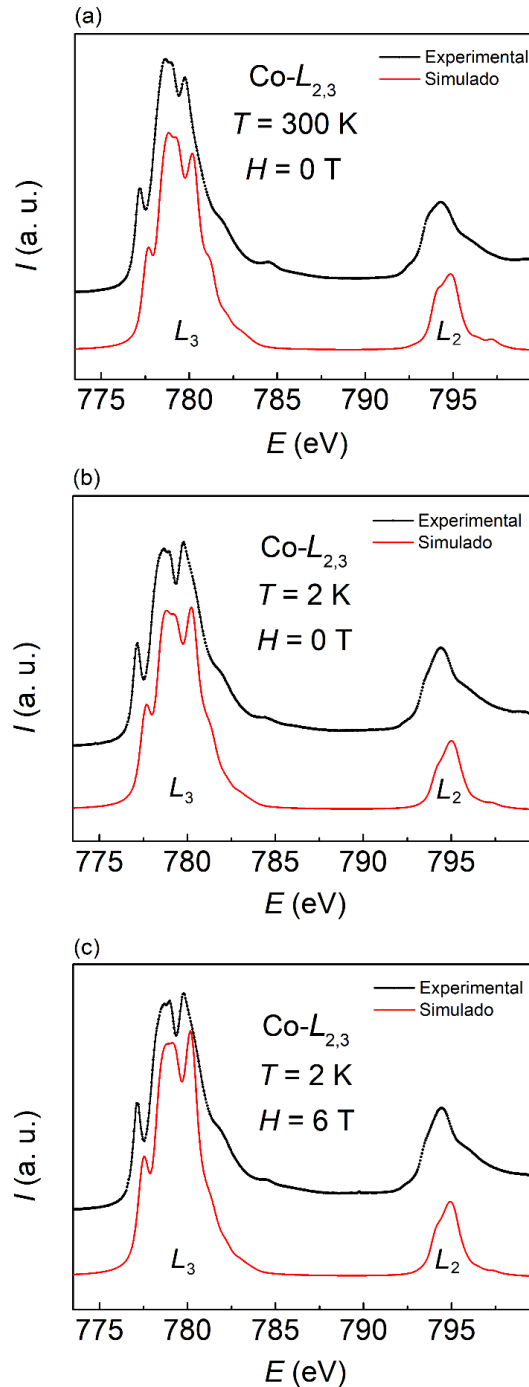


Figura 38 – Comparação entre o espectro XAS experimental (preto) e o simulado por cálculos de multipletos via Quanty/Crispy (vermelho): (a) na borda $\text{Co-L}_{2,3}$ de LCMO a 300 K e $H = 0 \text{ T}$, (b) na borda $\text{Co-L}_{2,3}$ de LCMO a 2 K e $H = 0 \text{ T}$, (c) na borda $\text{Co-L}_{2,3}$ de LCMO a 2 K e $H = 6 \text{ T}$.

A Tabela 7 sintetiza os parâmetros ajustados nos cálculos de CTM (Crispy/CTM4DOC) para as bordas $L_{2,3}$ do cobalto em LCMO, comparando três condições experimentais: $T = 300$ K e $H = 0$ T, $T = 2$ K e $H = 0$ T, e $T = 2$ K e $H = 6$ T. Em conjunto, os resultados indicam que as mudanças espectrais associadas ao resfriamento e à aplicação de campo magnético podem ser descritas principalmente por uma evolução do balanço entre correlação local no subespaço $3d$, energia de transferência de carga e hibridização metal–oxigênio, culminando em um estado eletrônico do cobalto progressivamente mais covalente nas condições de baixa temperatura e, sobretudo, sob campo.

Tabela 7 – Parâmetros ajustados dos cálculos de múltiplos das bordas $L_{2,3}$ do Co em LCMO (Crispy) para $T = 300$ K ($H = 0$ T) e $T = 2$ K ($H = 0$ e 6 T): F_k , G_k , larguras L/G , $10Dq$, ζ_{3d} , Δ_{CT} , U_{dd} , U_{pd} , $V(e_g)$, $V(t_{2g})$ e $n(3d)$. Abaixo, frações (%) das configurações do estado fundamental do Co obtidas no CTM4DOC.

Parâmetros	$T = 300$ K	$T = 2$ K	$T = 2$ K
	$H = 0$ T	$H = 0$ T	$H = 6$ T
F_k	0.77	0.72	0.73
G_k	0.75	0.73	0.73
L FWHM	0.42	0.42	0.40
G FWHM	0.42	0.42	0.40
$10Dq$	0.95	1.01	1.05
ζ_{3d}	0.07	0.10	0.13
Δ_{CT}	1.70	0.60	0.49
U_{dd}	4.20	4.30	4.20
U_{pd}	5.60	4.30	4.20
$V(e_g)$	0.35	0.45	0.55
$V(t_{2g})$	0.30	0.35	0.45
$n(3d)$	7.03	7.11	7.15
Configuração eletrônica do estado fundamental do Co			
$t_{2g}^5 e_g^2$ (%)	87.42	83.91	81.04
$t_{2g}^6 e_g^1$ (%)	10.23	9.01	8.27
$t_{2g}^6 e_g^2 \underline{L}$ (%)	1.31	5.12	8.03
$t_{2g}^5 e_g^3 \underline{L}$ (%)	0.97	1.84	2.49
$t_{2g}^4 e_g^4 \underline{L}$ (%)	0.07	0.12	0.16

Um primeiro aspecto relevante é que a repulsão Coulombiana intrínseca no subespaço $3d$ foi mantida fixa em $U_{dd} = 4,2$ eV para todas as condições. Esse procedimento implica que, no ajuste, a escala de correlação eletrônica local do cobalto não foi utilizada como parâmetro de

acomodação para as variações com T e H . Assim, a evolução do caráter eletrônico é capturada, em maior medida, por alterações no parâmetro de transferência de carga Δ_{CT} , no potencial do buraco caroço U_{pd} , no desdobramento de campo cristalino $10Dq$ e nas hibridizações $V(e_g)$ e $V(t_{2g})$. Em particular, Δ_{CT} diminui de 1,70 eV em $T = 300$ K para 0,60 eV em $T = 2$ K, reduzindo-se ainda mais para 0,49 eV ao se aplicar $H = 6$ T. Essa redução de Δ_{CT} corresponde, fisicamente, à diminuição do custo energético para a transferência efetiva de carga do ligante para o metal, favorecendo a mistura com configurações do tipo $3d^{n+1}L^{-1}$ [43,62].

Em paralelo, observa-se uma queda pronunciada do parâmetro U_{pd} , que passa de 5.6 eV em $T = 300$ K para 4.3 eV em $T = 2$ K e para 4.2 eV em $T = 2$ K, $H = 6$ T. Como U_{pd} representa a interação Coulombiana entre o buraco $2p$ criado no processo de absorção e os elétrons $3d$ do cobalto, sua diminuição é compatível com um cenário de maior triagem (*screening*) do buraco de caroço, isto é, uma resposta eletrônica local mais polarizável associada a maior covalência metal-oxigênio [113,114]. Um indicador adicional dessa tendência é a redução de $U_{pd} - U_{dd}$, que diminui de 1.4 eV em 300 K para 0.1 eV em 2 K, 0 T, chegando a 0.0 eV em 2 K, 6 T. Consequentemente, a energia efetiva de transferência de carga no setor com buraco de caroço, frequentemente expressa por $\Delta_f = \Delta_{CT} + U_{dd} - U_{pd}$, permanece da ordem de poucos décimos de eV e varia moderadamente entre as condições, sugerindo que a principal assinatura do ajuste não é uma “estabilização extrema” do setor de transferência de carga no estado final, mas sim uma intensificação do caráter covalente já no estado fundamental, como confirmado pelas frações configuracionais e por $n(3d)$.

A intensificação da covalência também é corroborada pela evolução das hibridizações. Os parâmetros $V(e_g)$ e $V(t_{2g})$ aumentam de modo sistemático com o resfriamento e com o campo: $V(e_g)$ cresce de 0.35 eV (em $T = 300$ K e $H = 0$ T) para 0.45 eV (em $T = 2$ K e $H = 0$ T) e 0.55 eV (em $T = 2$ K e $H = 6$ T), enquanto $V(t_{2g})$ cresce de 0.30 eV para 0.35 eV e 0.45 eV, respectivamente. Esse comportamento é consistente com aumento da sobreposição efetiva entre os orbitais $3d$ do cobalto e $2p$ do oxigênio, seja por modulações estruturais (contrações e distorções magnetoelásticas) que alteram distâncias e ângulos de ligação, seja por uma renormalização efetiva desses termos no ajuste espectroscópico. Ademais, $V(e_g)$ permanece maior do que $V(t_{2g})$ em todas as condições, em acordo com o fato de as ligações σ associadas ao canal e_g corresponderem a uma intensa sobreposição com os orbitais $2p$ do oxigênio, enquanto o canal t_{2g} , associado a ligações do tipo π , se mantém mais afastados do oxigênio. A

elevação simultânea de ambos os canais reforça que a evolução não é restrita a um único subconjunto de simetria, mas reflete um aumento global da covalência.

O desdobramento de campo cristalino efetivo também se fortalece: $10Dq$ aumenta de 0.95 eV para 1.01 eV e 1.05 eV ao passar de 300 K para 2 K e, em seguida, ao aplicar 6 T. É importante salientar que o aumento de $10Dq$ com a redução da temperatura é coerente com as tendências extraídas dos espectros de RIXS, discutidos na seção anterior. Embora a magnitude da variação prevista aqui seja ligeiramente superior àquela inferida experimentalmente por RIXS, deve-se considerar que as medidas experimentais foram realizadas a 75 K; assim, é plausível que, caso o experimento tivesse alcançado 2 K, a variação observada em RIXS fosse mais pronunciada, aproximando-se do comportamento previsto e reforçando a consistência entre as duas abordagens. Em termos físicos, essa tendência é compatível com fortalecimento do campo ligante associado a pequenas variações geométricas e a um caráter de ligação mais covalente, ambos capazes de renormalizar o desdobramento t_{2g}/e_g em descrições do tipo *cluster*. Importa notar, contudo, que o aumento de $10Dq$ não se traduz, por si só, em um mecanismo dominante de conversão de estado de spin (de *high spin* para *low spin*) no setor puramente $3d^7$; ao contrário, a evolução espectral é principalmente absorvida pela reponderação entre configurações iônicas e de transferência de carga.

Essa conclusão é explicitada pelas frações configuracionais do estado fundamental reportadas na Tabela 7. As contribuições dominantes sem buraco no ligante, $t_{2g}^5 e_g^2$ e $t_{2g}^6 e_g^1$, diminuem em peso total ao se reduzir T e aumentar H : a soma dessas duas parcelas cai de aproximadamente 97.65% em 300 K e 0 T, para cerca de 92.92% em 2 K e 0 T, e 89.31% em 2 K e 6 T. Em contrapartida, as configurações com buraco no ligante L^{-1} apresentam aumento acentuado, passando de aproximadamente 2.35% para 4.98% e então para 9.74%. Essa redistribuição de peso constitui uma assinatura direta de aumento de covalência e de transferência efetiva de carga do oxigênio para o cobalto no estado fundamental, em consistência com o crescimento observado em $n(3d)$, que passa de 7.03 para 7.11 e 7.15. Também é significativo que, dentro do conjunto L^{-1} , a contribuição $t_{2g}^6 e_g^2 L^{-1}$ seja a que mais cresce (de 1.31% para 3.02% e 7.09%), sugerindo que a principal via de intensificação do caráter de transferência de carga envolve estados de simetria e ocupação compatíveis com o aumento de $10Dq$ e com o fortalecimento das hibridizações, mantendo contribuições de ocupação mais extrema em e_g , como $t_{2g}^4 e_g^4 L^{-1}$, em níveis residuais.

Em síntese, a Tabela 7 aponta para um quadro coerente no qual o resfriamento e a aplicação de campo magnético conduzem a um estado eletrônico do cobalto em LCMO com maior caráter covalente, expresso simultaneamente pela redução de Δ_{CT} , pelo aumento de $V(e_g)$ e $V(t_{2g})$, pelo crescimento sistemático das frações configuracionais com L^{-1} e pelo aumento de $n(3d)$. O incremento de $10Dq$ atua de modo complementar, reforçando o campo ligante efetivo e modulando a repartição energética entre os *manifolds* t_{2g} e e_g , enquanto a diminuição de U_{pd} sugere maior triagem do buraco de caroço, compatível com o mesmo cenário de covalência intensificada sob T baixo e sob campo.

A evolução dos espectros simulados com a temperatura, mantendo $H = 0$ T, é detalhada na Figura 39. O painel (a) mostra os espectros completos simulados para $T = 300$ K (vermelho) e $T = 2$ K (azul), enquanto o painel (b) amplia a região L_3 e identifica as feições A, B, C e D. Nota-se que a redução de temperatura promove uma redistribuição discreta de intensidade dentro do envelope L_3 , com modulações mais evidentes nas feições B e C e variações complementares no entorno de D. Essa tendência é coerente com o conjunto de parâmetros ajustados na Tabela 7, no qual o aumento de $10Dq$ e a redução de Δ_{CT} , acompanhados do aumento de $V(e_g)$ e $V(t_{2g})$, reforçam a mistura configuracional com L^{-1} e alteram, de forma efetiva, a distribuição de probabilidades de transição que compõe a estrutura fina da borda L_3 .

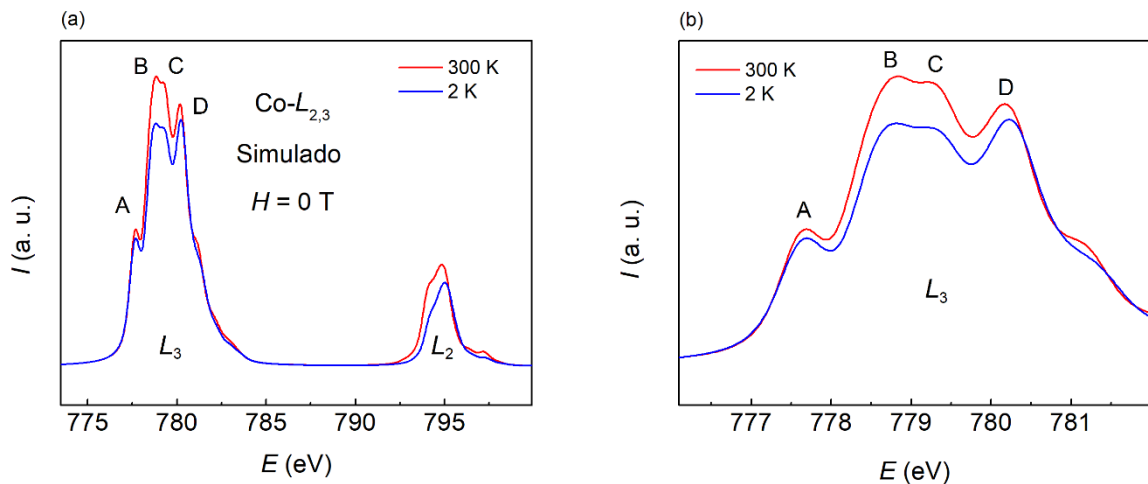


Figura 39 – Espectros simulados de XAS na borda $\text{Co-}L_{2,3}$ de LCMO, para $H = 0$ T em 2 K (azul) e 300 K (vermelho), obtidos por cálculos de multipletos via Quanty/Crispy. (a) Espectros completos; (b) ampliação da região L_3 com as feições A-D indicadas.

A sensibilidade ao campo em baixa temperatura é apresentada na Figura 40, comparando $H = 0$ T (azul) e $H = 6$ T (laranja) em $T = 2$ K. No painel (a), o espectro completo

praticamente se sobrepõe nas duas condições, evidenciando que o efeito de H é sutil no envelope global. Entretanto, a ampliação do L_3 no painel (b) revela modulações pequenas, porém sistemáticas, entre as feições C e D , em acordo com a alteração incremental dos parâmetros de hibridização na Tabela 7. Essa característica é particularmente relevante porque, experimentalmente, as dependências com campo também se manifestam como variações sutis na estrutura fina do L_3 , sem reconfiguração drástica do perfil global, reforçando a consistência interna entre experimento e modelo.

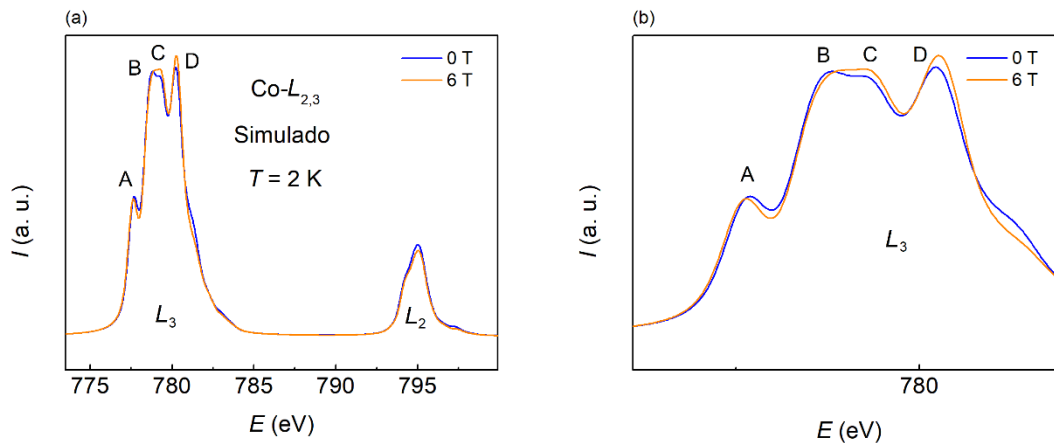


Figura 40 – Espectros simulados de XAS na borda $\text{Co-L}_{2,3}$ de LCMO a 2 K para $H = 0$ T (azul) e $H = 6$ T (laranja), obtidos por cálculos de CTM via Quanty/Crispy. (a) Espectros completos; (b) ampliação da borda L_3 destacando as sub-estruturas A–D e a sutil modulação induzida por campo.

Por fim, a Figura 41 apresenta um mapa de energia RIXS simulado para $T = 300$ K na borda Co-L_3 . O mapa exibe uma linha elástica intensa em $\Delta E \approx 0$ e duas bandas inelásticas aproximadamente horizontais, situadas abaixo de $\Delta E \sim -1$ eV e $\Delta E \sim -2$ eV, ao longo da varredura em E . A presença dessas bandas fornece um referencial qualitativo para a leitura dos mapas experimentais discutidos na Seção 4.3.3, ao indicar o surgimento de excitações inelásticas resolvidas no canal de perda de energia no regime ressonante. Embora a distribuição espectral simulada apresente caráter mais “discreto” do que a observada experimentalmente, devido ao tratamento efetivo de alargamentos e à ausência de determinadas contribuições não locais, ela captura a topologia essencial esperada para o espalhamento ressonante na borda L_3 do cobalto dentro do modelo de multipletos com transferência de carga.

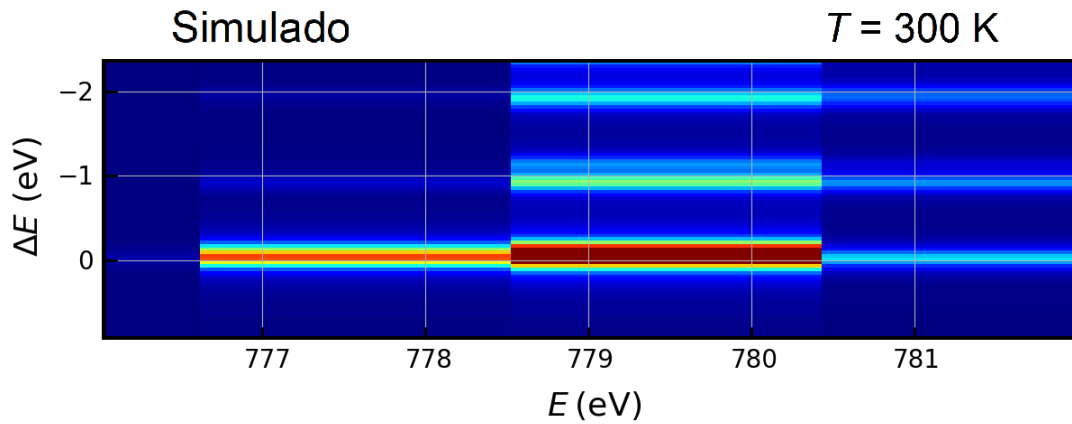


Figura 41 – Mapa de energia RIXS simulado (Quarty/Crispy) para LCMO a 300 K, na borda Co-L_3 , mostrando a linha elástica em $\Delta E \approx 0$ e bandas inelásticas situadas abaixo de ~ -1 e ~ -2 eV ao longo da varredura em E .

4.4.2 Estrutura eletrônica simulada por teoria do funcional da densidade

Nesta seção, emprega-se cálculos de DFT para descrever a estrutura eletrônica de LCMO e, em particular, para avaliar como a deformação magnetoelástica medida experimentalmente se reflete em quantidades eletrônicas de banda, como DOS/PDOS e mapas de densidade de carga. Importa enfatizar que, no escopo destes cálculos, a comparação entre $H = 0$ T e $H = 6$ T não corresponde à inclusão de um “campo magnético aplicado” na Hamiltoniana eletrônica; trata-se da comparação entre duas geometrias cristalinas: (i) a estrutura de referência e (ii) a estrutura com parâmetros de rede modificados de acordo com a magnetostricção longitudinal $\Delta L/L_0$ obtida por CD na Seção 4.2.2, com ênfase no regime de baixa temperatura, no qual a contração é maximizada. Assim, os resultados discutidos a seguir devem ser interpretados como a resposta da estrutura de bandas a uma contração e a distorções do retículo calibradas pelos dados experimentais desta tese.

A Figura 42 apresenta a supercélula ortorrômbica em $Pnma$ adotada como ponto de partida para os cálculos. O modelo é construído a partir dos parâmetros estruturais obtidos do refinamento Rietveld e emprega uma superestrutura com 80 átomos, organizada como uma supercélula quase-aleatória especial, capaz de incorporar desordem B/B' por anti-sítios

Co \leftrightarrow Mn de forma controlada. Essa escolha é relevante porque a desordem catiônica é um ingrediente estrutural do LCMO real, introduzindo perturbações locais em distâncias de ligação e ângulos B–O–B', com impacto direto na hibridização metal–oxigênio e, portanto, na distribuição de estados nas vizinhanças do nível de Fermi.

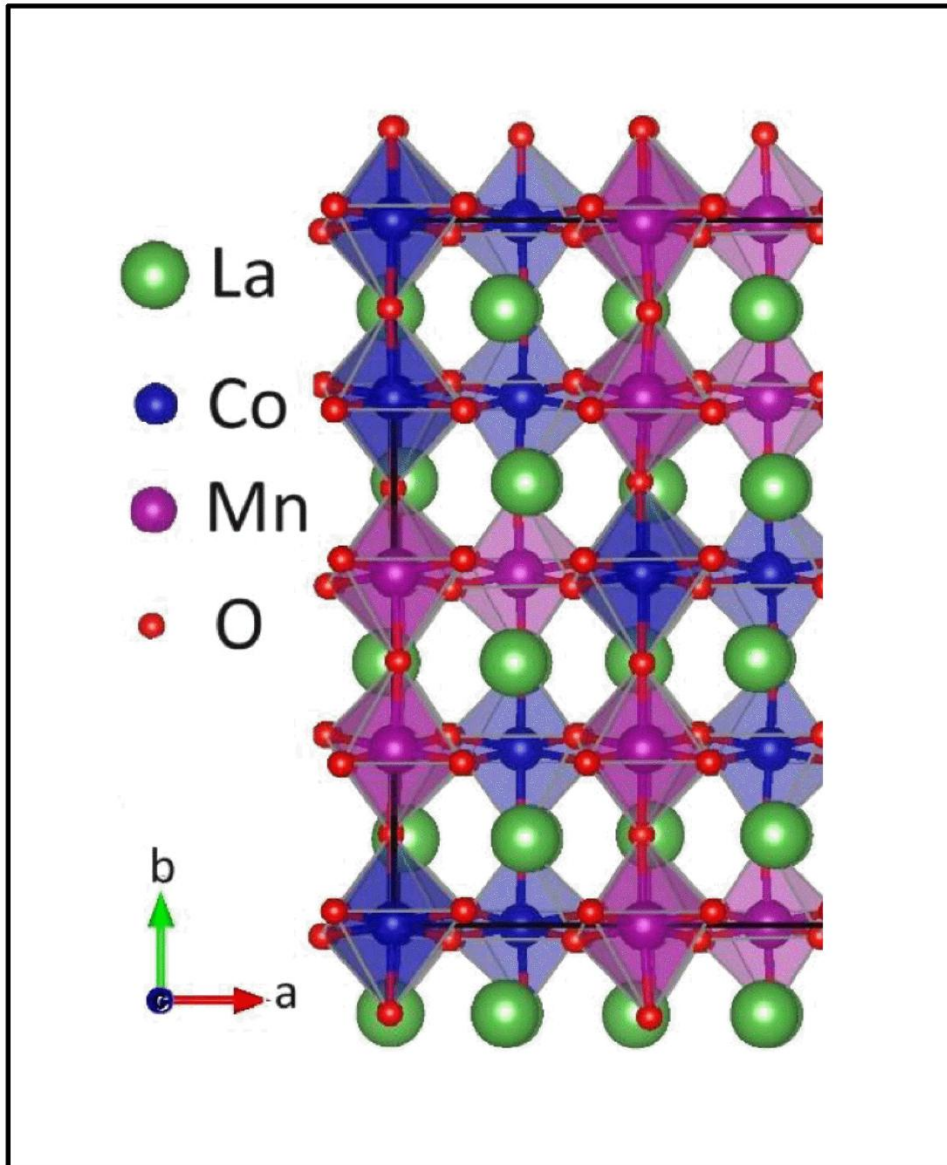


Figura 42 – Representação da supercélula quase-aleatória especial ortorrômbica ($Pnma$) de LCMO empregada nos cálculos DFT. Esferas verdes: La (sítio A); octaedros (sítio B) CoO_6 azuis e MnO_6 magenta; esferas vermelhas: O. O modelo incorpora desordem B/B' por anti-sítios $Co \leftrightarrow Mn$ em fração controlada, gerado a partir da superestrutura (80 átomos) construída com base nos parâmetros refinados a 150 K; setas indicam os eixos cristalográficos. Essa estrutura foi usada para as simulações de DOS/PDOS e mapas de densidade de carga nas condições com a magnetostricção experimental $\Delta L/L_0$ aplicada aos parâmetros de rede.

A Figura 43 mostra as DOS calculadas para LCMO em $H = 0$ T e $H = 6$ T. Em janela ampla (Figura 43 (a)), observa-se a distribuição global de estados, enquanto a ampliação (Figura 43 (b)) evidencia a região em torno de E_F , definido por $E_F = 0$ eV. O resultado central é que o espectro calculado preserva o caráter isolante do material, com separação entre a região de estados ocupados e o início da banda de condução. Ao comparar as duas geometrias associadas a $H = 0$ T e $H = 6$ T, observa-se uma modulação discreta do peso espectral na vizinhança do nível de Fermi: a deformação magnetoelástica não promove alterações qualitativas abruptas no perfil global, mas induz uma redistribuição sistemática de intensidade nas proximidades de E_F . Em termos físicos, esse comportamento é compatível com a ideia de que a contração do retículo atua como uma perturbação relativamente pequena sobre a estrutura eletrônica de banda, modulando sobretudo detalhes finos de hibridização e de caráter orbital.

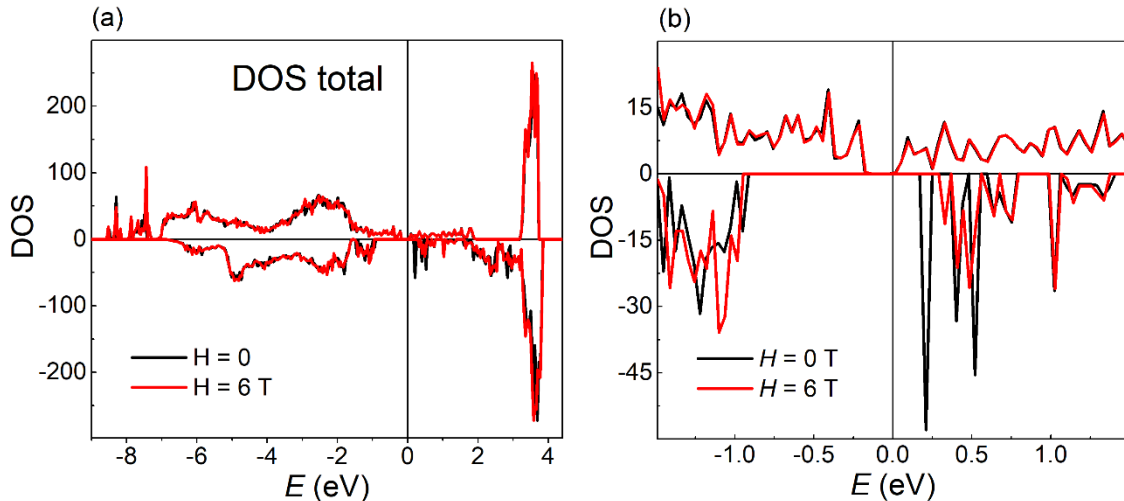


Figura 43 –DOS total de LCMO calculada por DFT. (a) Faixa ampla de energia; a linha vertical indica $E_F = 0$ eV. (b) Ampliação em torno de E_F , comparando $H = 0$ T (preto) e $H = 6$ T (vermelho); observa-se apenas leve redistribuição espectral nas proximidades do nível de Fermi.

A contribuição do oxigênio é detalhada na Figura 44. A Figura 44 (a) apresenta a PDOS projetada em O 2p. em janela ampla. Já na Figura 44 (b), observa-se que a maior parte do peso espectral na banda de valência é de origem ligante, isto é, com caráter dominante O 2p. Essa leitura torna-se mais evidente ao comparar a ampliação em torno de E_F dessa figura com a DOS total ampliada (Figura 43 (b)): a semelhança marcada entre as curvas nessa região indica que as feições próximas ao topo da valência são majoritariamente governadas por estados O 2p, com participação dos orbitais 3d do cobalto e do manganês via hibridização $p-d$. De modo coerente, a região imediatamente acima de E_F tende a exibir contribuições relativamente

maiores de estados $3d$ dos metais de transição, de caráter predominantemente antiligante, enquanto o topo da valência permanece controlado pelo ligante O $2p$. Assim, as variações discretas observadas na DOS total ao considerar a geometria contraída devem ser interpretadas como uma modulação sutil da covalência metal–oxigênio no entorno da energia de Fermi, acompanhando a deformação estrutural.

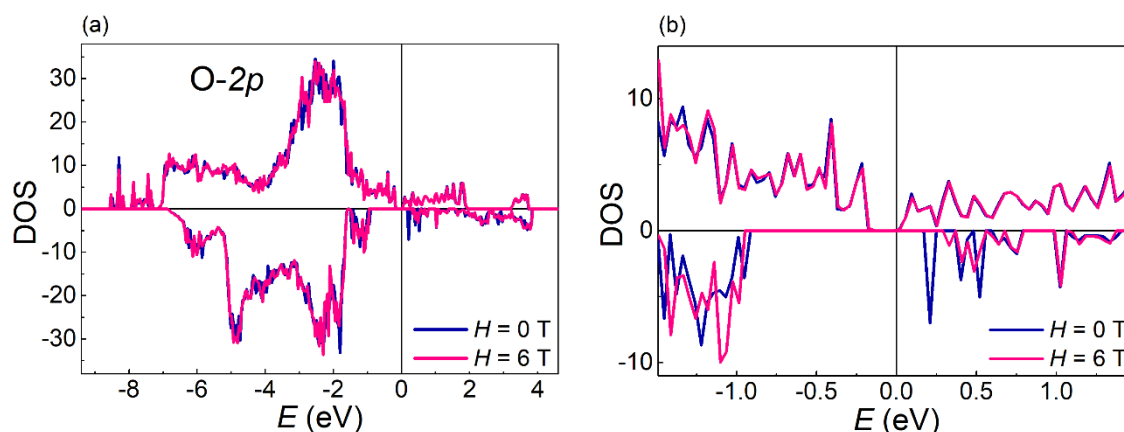


Figura 44 – PDOS do O- $2p$ em LCMO calculada por DFT, para $H=0$ T (azul) e $H=6$ T (magenta). (a) Faixa ampla de energia; a linha vertical marca $E_F = 0$ eV. (b) Ampliação na região de E_F , evidenciando apenas variações sutis próximas ao nível de Fermi com campo aplicado.

Para tornar essa comparação mais objetiva, utilizam-se integrais de PDOS separadamente para as contribuições ocupadas ($E < E_F$) e desocupadas ($E > E_F$), discriminando *manifolds* t_{2g} e e_g e, quando aplicável, orbitais individuais. Ressalta-se que tais integrais devem ser entendidas como pesos projetados, de modo que sua interpretação deve privilegiar tendências relativas entre geometrias, e não uma leitura direta como “carga formal” ou “número absoluto de elétrons” em um dado sítio.

Para o manganês (Tabela 8), as variações entre as duas geometrias são pequenas próximas ao nível de Fermi: observa-se uma modulação discreta do peso espectral, sem transferência pronunciada entre os setores ocupado e desocupado. Em termos qualitativos, o resultado indica que a deformação magnetoelástica altera de modo fraco a distribuição de estados do manganês, em concordância com uma resposta eletrônica menos sensível desse sítio à contração estrutural. A visualização correspondente é apresentada na Figura 45, na qual a PDOS do manganês $3d$ é mostrada com decomposição em t_{2g} e e_g ; a comparação reforça que o efeito dominante é uma redistribuição fina pouco perceptível, em vez de deslocamentos globais de bandas.

Tabela 8 – Integrais da PDOS de Mn-3d obtidas por DFT, abaixo ($E < E_F$) e acima ($E > E_F$) do nível de Fermi, para $H = 0$ e 6 T; decomposição por orbital (d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) e totais t_{2g}/e_g .

Mn-3d				
Orbital	$E < E_F$		$E > E_F$	
	$H = 0$ T	$H = 6$ T	$H = 0$ T	$H = 6$ T
d_{xz}	8.17	8.19	5.62	5.77
d_{yz}	8.01	8.06	5.66	6.03
d_{xy}	7.31	7.38	5.87	6.07
d_{z^2}	7.97	7.99	5.75	6.10
$d_{x^2-y^2}$	7.27	7.35	6.19	6.38
Total t_{2g}	23.50	23.63	17.15	17.87
Total e_g	15.24	15.34	11.94	12.47

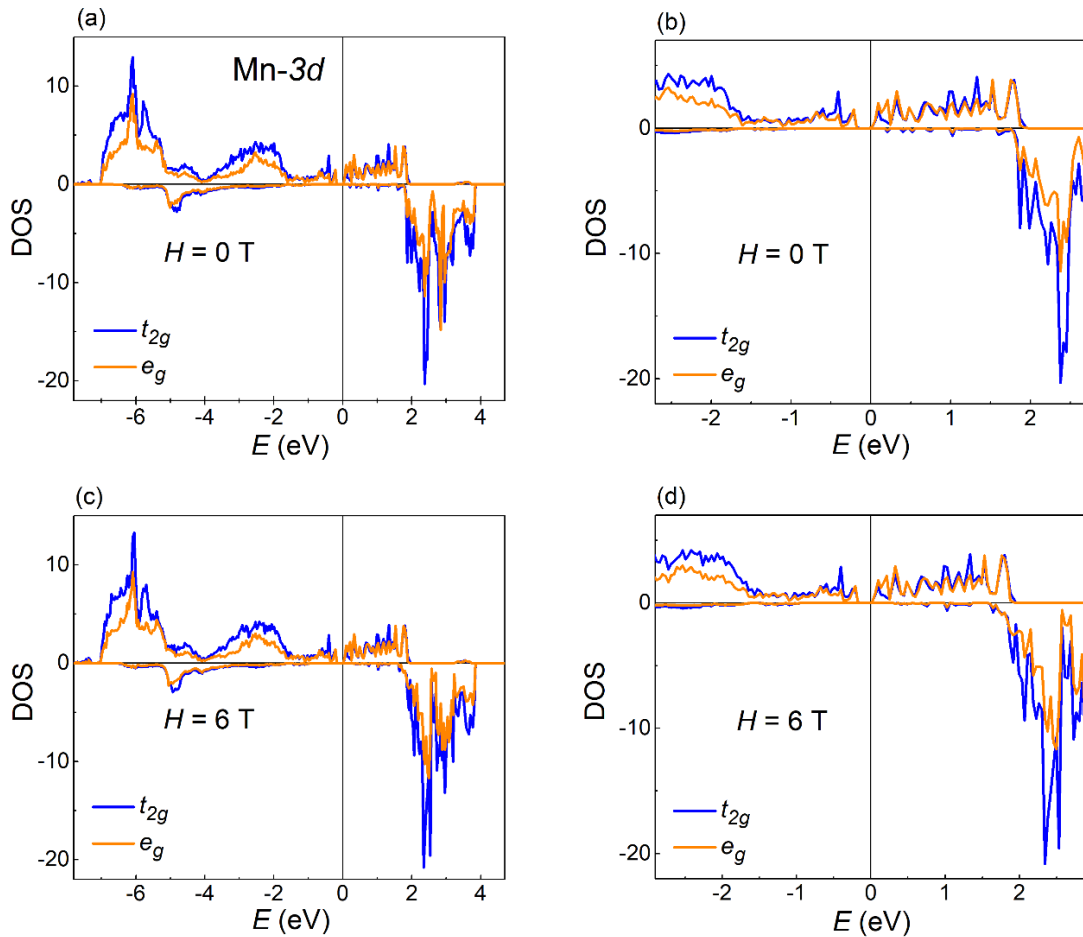


Figura 45 – PDOS dos orbitais 3d do Mn obtidas por DFT. Curvas azuis: t_{2g} ; laranja: e_g . A linha vertical marca o nível de Fermi (0 eV). (a,b) Condição sem campo ($H = 0$ T) destacando, à esquerda da linha, os estados ocupados e, à direita, os desocupados. (c,d) Condição com campo ($H = 6$ T) após aplicar a magnetostricção medida.

Para o cobalto (Tabela 9), observa-se uma resposta mais marcada e orbitalmente seletiva na PDOS do cobalto 3d ao comparar a geometria de referência com aquela contraída de acordo com a magnetostricção experimental. Na vizinhança imediata de E_F , nota-se redução da contribuição t_{2g} no setor desocupado ($E > E_F$) na geometria associada a $H = 6$ T, o que indica menor disponibilidade de estados desocupados do tipo t_{2g} imediatamente acima de E_F . Em contraste, em energias mais profundas da banda de valência ($E \ll E_F$), observa-se aumento do peso projetado em e_g , sugerindo reforço de estados de caráter mais ligante associados ao acoplamento σ metal–oxigênio. Em termos físicos, esse conjunto de variações é consistente com uma transferência efetiva de peso espectral projetado do Co 3d em direção a estados ocupados na geometria contraída, combinada a uma menor disponibilidade relativa de estados desocupados de caráter t_{2g} imediatamente acima de E_F . Essa leitura é consistente com um quadro em que o cobalto, predominantemente Co^{2+} em configuração de *high spin* ($3d^7$), apresenta estados próximos a energia de Fermi particularmente sensíveis a pequenas variações de hibridização induzidas por distorções estruturais [115]. A Figura 46 sintetiza esse comportamento ao exibir a PDOS do cobalto 3d em termos de t_{2g} e e_g , evidenciando que a diferença entre as geometrias é dominada por uma redistribuição de intensidade no entorno de E_F .

Tabela 9 – Integrais da PDOS de Co-3d obtidas por DFT, abaixo ($E < E_F$) e acima ($E > E_F$) do nível de Fermi, para $H = 0$ e 6 T; decomposição por orbital (d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) e totais t_{2g}/e_g .

Co-3d				
Orbital	$E < E_F$		$E > E_F$	
	$H = 0$ T	$H = 6$ T	$H = 0$ T	$H = 6$ T
d_{xz}	11.59	12.49	3.18	1.81
d_{yz}	11.81	12.01	3.02	3.23
d_{xy}	10.30	10.73	4.61	4.61
d_{z^2}	11.16	13.07	3.43	2.96
$d_{x^2-y^2}$	10.62	11.32	4.18	4.32
Total t_{2g}	33.70	35.23	10.81	9.65
Total e_g	21.78	24.39	7.56	7.28

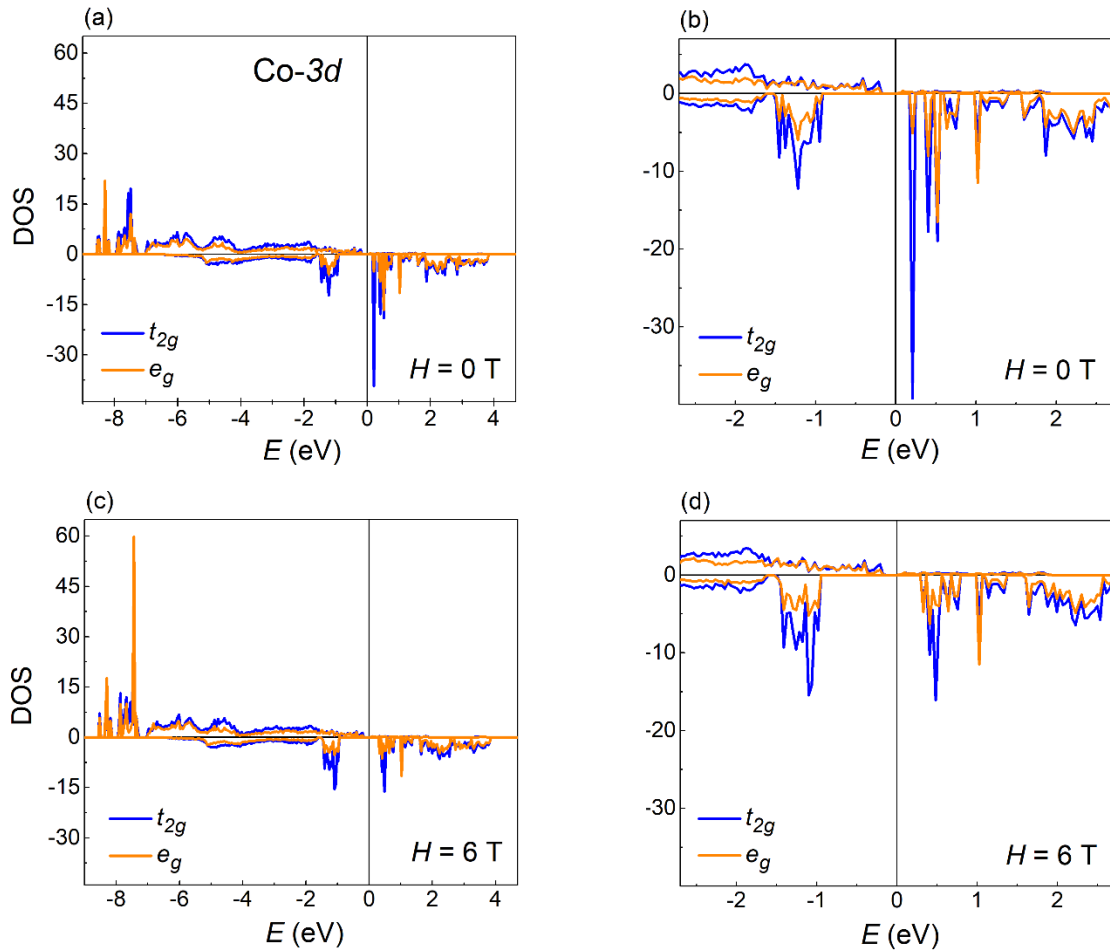


Figura 46 – PDOS dos orbitais 3d do Co obtidas por DFT. Curvas azuis: t_{2g} ; laranja: e_g . A linha vertical marca o nível de Fermi (0 eV). (a,b) Condição sem campo ($H = 0$ T) destacando, à esquerda da linha, os estados ocupados e, à direita, os desocupados. (c,d) Condição com campo ($H = 6$ T) após aplicar a magnetostrição medida.

A decomposição em orbitais individuais nas Figura 47 e Figura 48 e Tabela 9 reforça que a resposta do cobalto é orbitalmente seletiva, ainda que moderada em termos integrais. No subsetor t_{2g} , a variação no canal desocupado é dominada por d_{xz} , que decresce consideravelmente ($3,18 \rightarrow 1,81$), enquanto d_{yz} permanece aproximadamente estável ($3,02 \rightarrow 3,23$) e d_{xy} é essencialmente invariante ($4,61 \rightarrow 4,61$). No setor ocupado, todos os três canais exibem incrementos discretos (d_{xz} : $11,59 \rightarrow 12,49$; d_{yz} : $11,81 \rightarrow 12,01$; d_{xy} : $10,30 \rightarrow 10,73$), compatíveis com o aumento do peso projetado total em t_{2g} abaixo de E_F . No manifold e_g , a resposta é mais evidente no orbital d_{z^2} no setor ocupado, que aumenta consideravelmente ($11,16 \rightarrow 13,07$), acompanhado por um aumento mais moderado em $d_{x^2-y^2}$ ($10,62 \rightarrow 11,32$); no setor desocupado, d_{z^2} diminui ($3,43 \rightarrow 2,96$), enquanto

$d_{x^2-y^2}$ varia apenas discretamente ($4,18 \rightarrow 4,32$). Esse padrão sugere que a contração e as distorções estruturais modulam de modo anisotrópico as contribuições projetadas associadas às direções de ligação, favorecendo uma reorganização fina do caráter orbital do Co 3d nas proximidades da energia de Fermi.

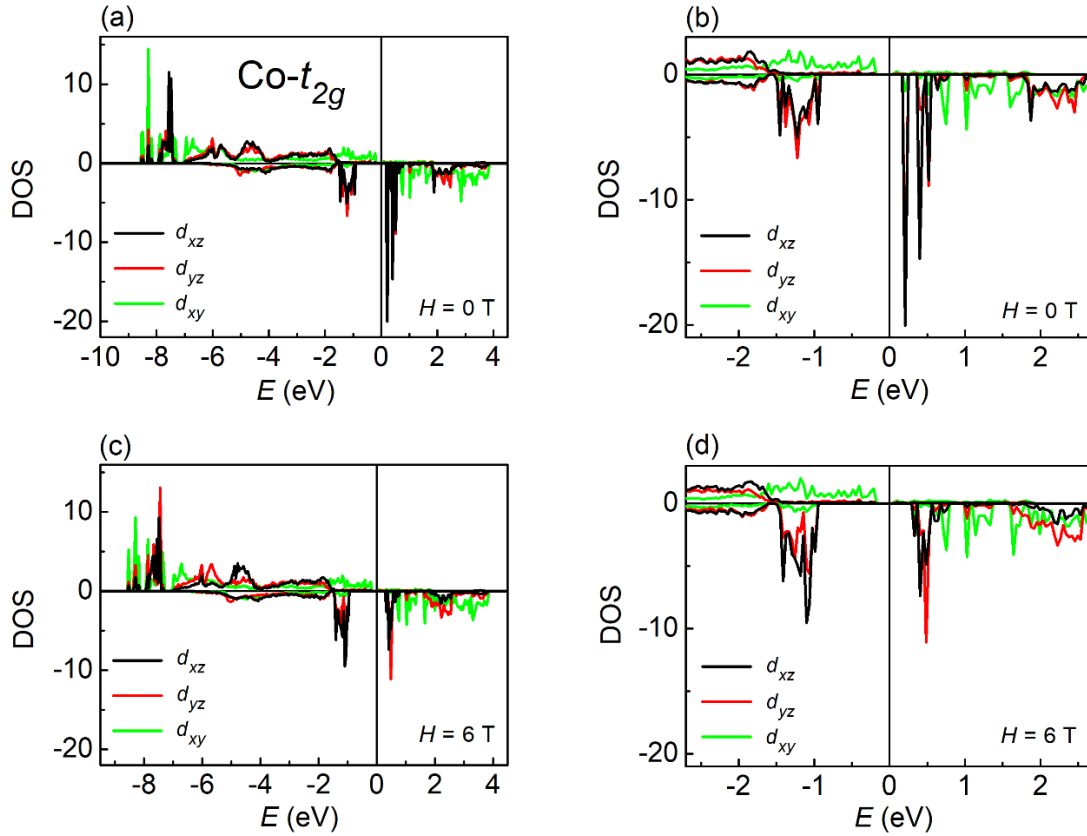


Figura 47 – PDOS dos orbitais t_{2g} do Co obtidas por DFT. Curvas pretas: d_{xz} ; vermelhas: d_{yz} ; verdes: d_{xy} . A linha vertical marca o nível de Fermi (0 eV). (a,b) Condição sem campo ($H=0$ T) destacando, à esquerda da linha, os estados ocupados e, à direita, os desocupados. (c,d) Condição com campo ($H=6$ T) após aplicar a magnetostrição medida.

No subsetor t_{2g} , a Tabela 9 evidencia que a modulação no canal desocupado ($E > E_F$) é dominada por d_{xz} , enquanto d_{yz} varia apenas moderadamente e d_{xy} permanece essencialmente invariante, resultando em redução do total desocupado. Essa hierarquia é consistente com a descrição do Co^{2+} em *high spin* como $t_{2g}^5 e_g^2$, isto é, com um buraco em t_{2g} que sustenta um momento angular orbital efetivo $l_{\text{eff}} \approx 1$ no subespaço t_{2g} , como será abordado na discussão.

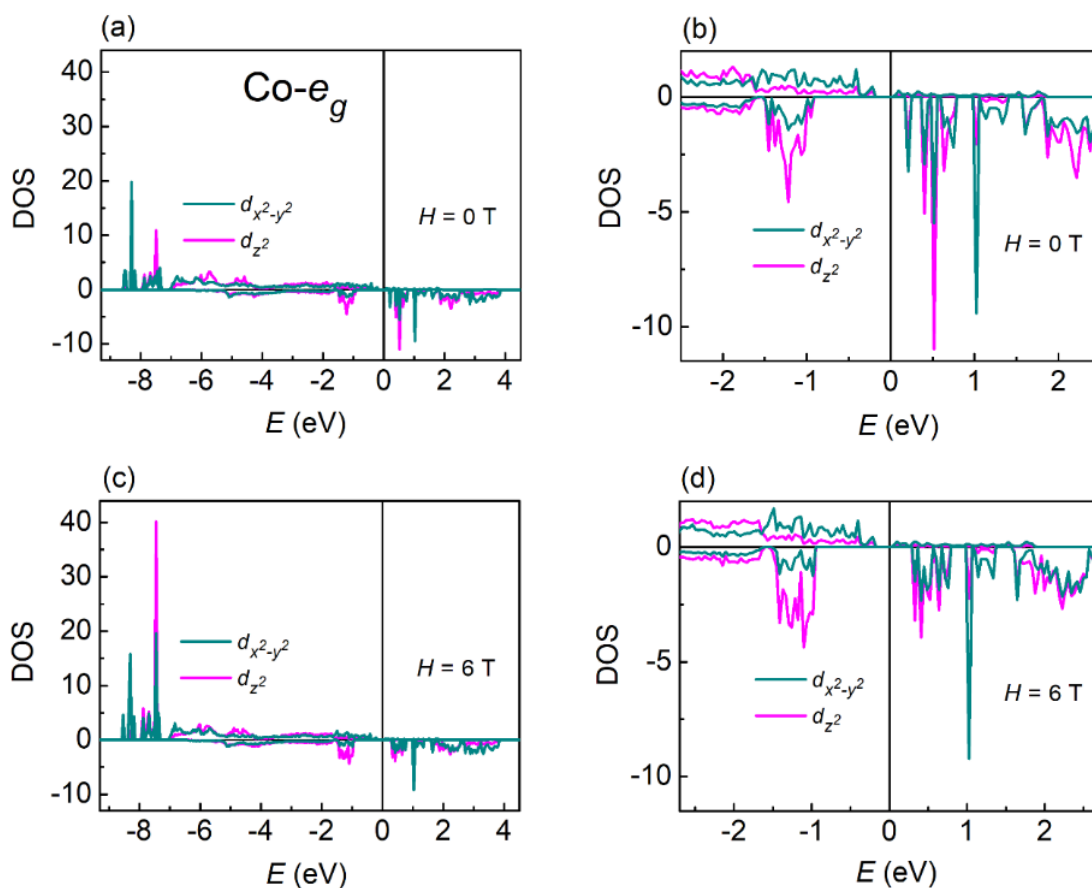


Figura 48 – PDOS dos orbitais e_g do Co obtidas por DFT. Curvas cianos: $d_{x^2-y^2}$; magentas: d_{z^2} . A linha vertical marca o nível de Fermi (0 eV). (a,b) Condição sem campo ($H = 0$ T) destacando, à esquerda da linha, os estados ocupados e, à direita, os desocupados. (c,d) Condição com campo ($H = 6$ T) após aplicar a magnetostrição medida.

A Figura 49 complementa a análise ao apresentar mapas de contorno da densidade de carga no plano que atravessa o caminho Co–O–Mn. A comparação entre as duas geometrias evidencia mudanças sutis, porém consistentes, na distribuição espacial de carga, com aumento de densidade nas regiões associadas às ligações metal–oxigênio, mais evidente nas vizinhanças do cobalto. Esse resultado fornece uma visualização direta do efeito eletrônico da contração estrutural: a deformação magnetoelástica, calibrada pelos dados macroscópicos da Seção 4.2.2, favorece uma reorganização de densidade nas regiões de ligação, coerente com aumento de covalência e com a modulação concomitante observada nas DOS/PDOS próximas a energia de Fermi.

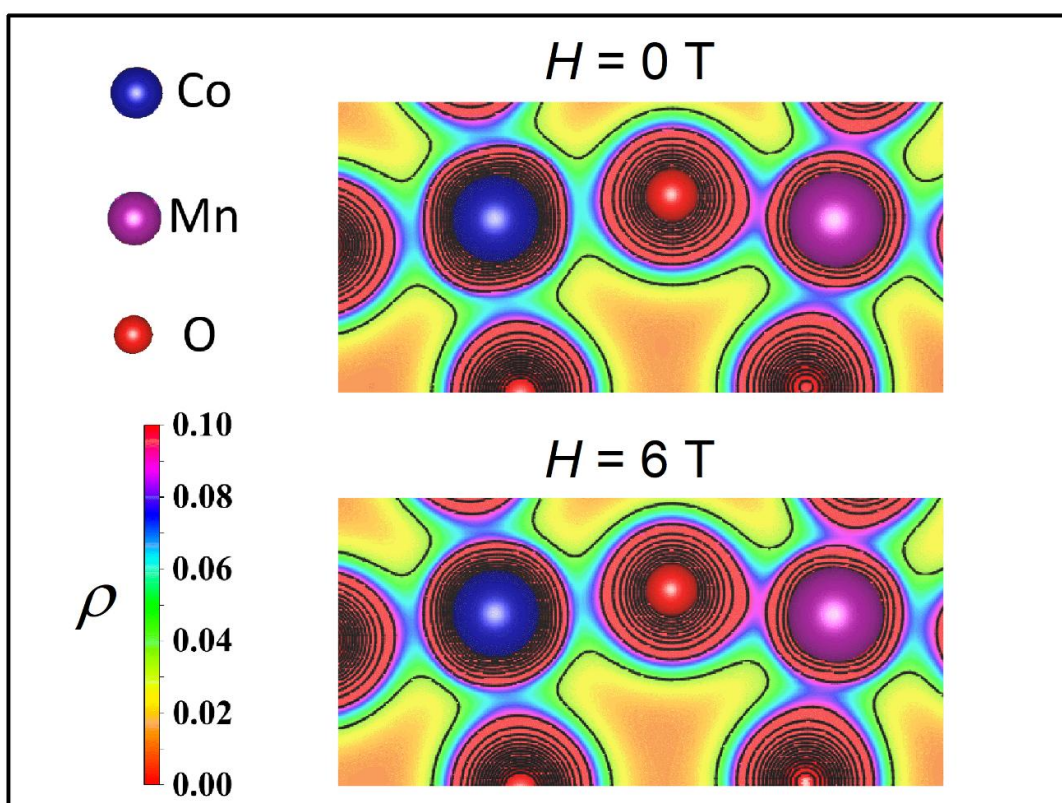


Figura 49 – Mapas de contorno da densidade de carga de LCMO, obtidos por DFT no plano que atravessa os sítios B-O-B' (Co-O-Mn). A barra de cores indica a densidade de carga ρ (unidades arbitrárias); as linhas pretas são isolinhas de mesma densidade. Comparação entre as condições estruturais associadas a $H = 0 \text{ T}$ (acima) e $H = 6 \text{ T}$ (abaixo). Esferas: Co (azul), Mn (roxo) e O (vermelho).

Em síntese, os cálculos de DFT indicam que a magnetostricção negativa medida experimentalmente — mais intensa em baixas temperaturas — não altera qualitativamente o caráter isolante do LCMO, mas induz uma redistribuição sistemática de peso espectral nas vizinhanças de E_F . A semelhança entre a DOS total e a PDOS do O $2p$ nessa região sustenta que tais variações são governadas pela hibridização $p-d$, e a análise orbital mostra que a resposta é mais pronunciada no cobalto $3d$ do que no manganês $3d$. Esse conjunto de evidências é coerente com a leitura experimental desta tese de que a contração magnetoelástica se manifesta como uma perturbação eletrônica sutil, porém detectável, centrada sobretudo nas ligações envolvendo o cobalto.

4.5 Discussão: Magnetostricção como via de acoplamento magnetodielétrico

Os resultados apresentados neste capítulo permitem consolidar um quadro físico coerente para o acoplamento funcional entre magnetismo e resposta dielétrica no LCMO, no qual a magnetostricção atua como elo mediador entre a ordem magnética e a reorganização eletrônica local. A hipótese discutida na Seção 1.2 — expressa pela sequência: campo magnético → distorções estruturais → reconfiguração orbital → resposta dielétrica — torna-se particularmente robusta quando se observa a convergência quantitativa entre medidas estruturais (H-XRD), macroscópicas (CD), espectroscópicas (XAS e RIXS com simulações CTM) e de estrutura eletrônica (simulações DFT) sob deformações calibradas experimentalmente.

Em primeiro lugar, a magnetostricção é diretamente estabelecida em duas escalas complementares. No nível cristalográfico, a H-XRD em $T = 150$ K evidencia contração volumétrica sob $H = 3$ T, com $\Delta V/V_0 = -6,01 \times 10^{-4}$. Essa resposta é anisotrópica, com $\Delta a/a_0 = -1,09 \times 10^{-4}$, $\Delta b/b_0 = -2,97 \times 10^{-4}$ e $\Delta c/c_0 = -1,82 \times 10^{-4}$, caracterizando maior contração ao longo de b . Para pequenas deformações, a média linear $[(\Delta a/a_0) + (\Delta b/b_0) + (\Delta c/c_0)]/3 \approx -1,96 \times 10^{-4}$ fornece uma ponte direta com a magnetostricção longitudinal macroscópica. No nível do corpo de prova, a CD confirma contração longitudinal $\Delta L/L_0 < 0$ em todas as condições e explicita sua evolução com T e H : em $T = 15$ K, $\Delta L/L_0 = -3,39 \times 10^{-4}$ (3 T) e $\Delta L/L_0 = -4,90 \times 10^{-4}$ (6 T); em $T = 150$ K, $\Delta L/L_0 = -1,87 \times 10^{-4}$ (3 T) e $\Delta L/L_0 = -2,96 \times 10^{-4}$ (6 T); e em $T = 300$ K, $\Delta L/L_0$ cai para a faixa de 10^{-5} . A consistência entre a deformação média inferida do retículo e a deformação longitudinal medida diretamente reforça que o campo magnético produz uma contração efetiva do sólido, maximizada no regime de baixa temperatura, onde o estado ferromagnético já está estabelecido. A mesma H-XRD fornece ainda um vínculo microscópico entre magnetostricção e geometria local das ligações responsáveis pelas interações magnéticas. Em $T = 150$ K, sob $H = 3$ T, as distâncias médias (Co/Mn)–O diminuem levemente ao longo de a , b e c (por exemplo, de $1,992(6)$ Å para $1,982(7)$ Å ao longo de b), ao passo que os ângulos Co–O–Mn aumentam (por exemplo, de $158,3(2)^\circ$ para $161,3(3)^\circ$ ao longo de b). Essa combinação — encurtamento de distâncias e ângulos de ligações — é precisamente o tipo de perturbação estrutural capaz de remodelar a hibridização $p-d$ e, conseqüentemente, a energia

efetiva e a distribuição de estados eletrônicos relevantes para a polarizabilidade do sistema. Assim, a magnetostricção aqui quantificada não é apenas um “efeito colateral” do ordenamento magnético: ela altera, de forma mensurável, parâmetros geométricos que controlam tanto as interações de supertroca quanto a covalência metal–oxigênio.

O segundo pilar do modelo emerge do conjunto espectroscópico e de suas simulações por CTM no sítio de cobalto. A síntese dos parâmetros ajustados para as bordas $L_{2,3}$ do Co indica que as variações espectrais com resfriamento e, sobretudo, com campo podem ser descritas principalmente por evoluções da transferência de carga, da hibridização metal–oxigênio e da triagem eletrônica local. Observa-se a diminuição sistemática de Δ_{CT} de 1,70 eV ($T = 300$ K, $H = 0$ T) para 0,60 eV ($T = 2$ K, $H = 0$ T) e 0,49 eV ($T = 2$ K, $H = 6$ T), favorecendo a mistura com configurações do tipo $3d^{n+1}L^{-1}$. Em paralelo, a redução de U_{pd} de 5,6 eV para 4,3 eV e 4,2 eV é compatível com maior triagem do buraco de caroço, isto é, uma resposta eletrônica local mais polarizável associada a maior covalência metal–oxigênio. A intensificação da covalência também se manifesta diretamente no aumento de $V(e_g)$ (0,35 eV \rightarrow 0,45 eV \rightarrow 0,55 eV) e $V(t_{2g})$ (0,30 eV \rightarrow 0,35 eV \rightarrow 0,45 eV), bem como no crescimento da fração total de configurações com L^{-1} , de 2,35% para 4,98% e 9,74%, acompanhado por aumento de $n(3d)$ de 7,03 para 7,11 e 7,15. O aumento complementar de $10Dq$ (0,95 eV \rightarrow 1,01 eV \rightarrow 1,05 eV) é consistente com um campo cristalino efetivo mais intenso sob contração/distorção, mas, de modo importante, não implica uma conversão de estado de spin no setor puramente $3d^7$; a evolução é absorvida majoritariamente pela reponderação entre caráter iônico e caráter de transferência de carga no estado fundamental. Esse conjunto de tendências fornece uma assinatura espectroscópica clara de que o estado eletrônico do cobalto se torna progressivamente mais covalente em baixa temperatura e, principalmente, sob campo, exatamente na direção esperada se distorções magnetoelásticas estiverem modulando a hibridização Co–O.

O terceiro pilar é fornecido pelos cálculos de DFT realizados em uma supercélula ortorrômbica $Pnma$ com desordem no sítio B, comparando-se uma geometria de referência ($H = 0$ T) com uma geometria na qual se aplica aos parâmetros de rede a magnetostricção experimental $\Delta L/L_0$ (condição rotulada como $H = 6$ T). Nessa construção, o papel do “campo” é isolar o efeito estrutural calibrado experimentalmente, permitindo avaliar em que medida pequenas contrações são suficientes para induzir mudanças eletrônicas detectáveis. O resultado principal é que a magnetostricção negativa não altera qualitativamente o caráter isolante do LCMO, mas

induz redistribuições sutis de peso espectral nas vizinhanças de E_F , em consonância com uma perturbação eletrônica pequena porém sistemática. As integrais de PDOS reforçam o caráter orbitalmente seletivo dessa resposta: para Mn-3d as variações são modestas, enquanto para Co-3d as variações são mais expressivas e direcionais, com aumento do peso no setor ocupado e redução no setor desocupado, particularmente no *manifold* t_{2g} . Em termos quantitativos, o total t_{2g} ocupado do Co aumenta de 33,70 para 35,23, enquanto o total t_{2g} desocupado diminui de 10,81 para 9,65 ao passar de $H = 0$ T para $H = 6$ T. De modo consistente, mapas de densidade de carga ao longo do caminho Co-O-Mn evidenciam aumento de densidade nas regiões de ligação metal-oxigênio, mais evidente nas vizinhanças do cobalto. Assim, mesmo no nível de uma descrição de estrutura eletrônica, a magnetostrição medida experimentalmente é suficiente para promover uma transferência efetiva de peso espectral e uma reorganização de densidade em regiões de ligação, reforçando a leitura de aumento de covalência sob contração.

A convergência entre essas frentes sustenta um modelo no qual o campo magnético, ao estabilizar a configuração magnética do regime ferromagnético, induz uma contração anisotrópica e uma reorganização de *tilts*/deformações octaédricas que modulam a hibridização Co-O e a transferência de carga ligante-metal. Esse processo, por sua vez, altera parâmetros eletrônicos diretamente ligados à polarizabilidade local — seja por intensificação de covalência, seja por aumento de triagem eletrônica efetiva — e fornece um caminho natural para o acoplamento magnetoelástico-dielétrico.

Um ponto adicional, essencial para interpretar a assimetria entre as respostas associadas ao cobalto e ao manganês, é que a magnetostrição não precisa atuar de modo seletivo sobre um único sub-retículo. No nível da estrutura média descrita por $Pnma$, em que cobalto e manganês compartilham o mesmo sítio B, não é possível discriminar diretamente se a acomodação magnetoelástica se concentra preferencialmente no entorno de um dos cátions ou se se distribui de maneira aproximadamente homogênea pela rede. Nesse contexto, e em consonância com a conectividade da estrutura perovskita dupla — na qual os octaedros CoO_6 e MnO_6 compartilham vértices e são conectados por uma rede contínua de oxigênios — adota-se como hipótese de trabalho que a deformação anisotrópica dos parâmetros de rede sob H se traduz em uma acomodação coletiva da malha B-O-B'. Em consequência, é natural supor que ambos os ambientes locais sejam afetados pela contração induzida por H , seja por variações concomitantes em comprimentos Co-O e Mn-O, seja por mudanças no ângulo Co-O-Mn associadas a *tilts* e rotações octaédricas. O ponto decisivo, portanto, não é a presença ou

ausência de deformação no entorno do manganês, mas a forma como cada cátion converte pequenas perturbações estruturais em reorganização eletrônica local.

A predominância de assinaturas eletrônicas e espectroscópicas centradas no cobalto deve ser entendida como uma diferença de “ganho” nessa conversão, e não como a inexistência de resposta estrutural no sítio do manganês. O manganês é predominantemente Mn^{4+} , com configuração $3d^3$ e ocupação aproximada $t_{2g}^3 e_g^0$ em coordenação octaédrica. Nesse cenário, o estado fundamental é efetivamente orbitalmente não degenerado, com momento orbital amplamente extinto, de modo que variações moderadas do campo ligante e da hibridização $Mn\ 3d-0\ 2p$ tendem a produzir redistribuições discretas de peso espectral e alterações pequenas na estrutura eletrônica projetada. Assim, embora a rede se contraia e o ambiente MnO_6 se reajuste geometricamente como parte do arcabouço $B-O-B'$, a resposta eletrônica do manganês permanece relativamente rígida, isto é, pouco sensível em termos orbitais.

Em contraste, o cobalto encontra-se predominantemente no estado Co^{2+} *high spin*, com configuração $3d^7$ e ocupação $t_{2g}^5 e_g^2$. Nesse caso, a existência de um buraco no manifold t_{2g} preserva um grau de liberdade orbital que não está completamente suprimido pelo campo cristalino octaédrico. Como consequência, o sítio de cobalto permanece orbitalmente ativo e torna-se particularmente sensível à ação conjunta do campo magnético e do acoplamento spin-órbita. Em termos físicos, isso significa que a polarização de spin induzida por H pode ser parcialmente convertida em polarização orbital efetiva, de modo que pequenas modificações estruturais induzidas pela magnetostrição passam a produzir uma reorganização eletrônica local mais pronunciada no cobalto.

Essa situação pode ser descrita, no subespaço t_{2g} , por um momento angular orbital efetivo $l_{\text{eff}} \approx 1$. Nessa representação, a componente d_{xy} corresponde ao canal $m_{\text{eff}} = 0$, uma vez que $P_{t_{2g}} L_z P_{t_{2g}} | d_{xy} \rangle = 0$, ao passo que o par $\{d_{xz}, d_{yz}\}$ define o setor orbitalmente ativo $|m_{\text{eff}}| = 1$, cujos autoestados podem ser escritos de acordo com a Equação 53:

$$| m_{\text{eff}} = \pm 1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (| d_{xz} \rangle \pm i | d_{yz} \rangle), \quad (53)$$

para os quais a ação do operador $P_{t_{2g}} L_z P_{t_{2g}}$ conduz aos autovalores $\pm \hbar$, conforme mostrado na Equação 54:

$$P_{t_{2g}} L_z P_{t_{2g}} | m_{\text{eff}} = \pm 1 \rangle = \pm \hbar | m_{\text{eff}} = \pm 1 \rangle. \quad (54)$$

Essa construção fornece uma base para compreender por que a resposta do cobalto ao campo não é uniforme entre os orbitais $3d$: o setor associado a d_{xz}/d_{yz} preserva atividade orbital efetiva sob a projeção em t_{2g} , enquanto d_{xy} permanece como um canal praticamente neutro em relação a L_z nesse subespaço [116,117].

Essa distinção é coerente com os resultados obtidos por DFT, nos quais a modulação mais intensa do peso espectral desocupado ocorre justamente nos canais associados a d_{xz}/d_{yz} , ao passo que a contribuição de d_{xy} permanece quase inalterada. Em conjunto com os cálculos de CTM, que indicam aumento de $V(t_{2g})$ sob campo, esse comportamento sugere que a resposta eletrônica do Co^{2+} é acompanhada por um reforço da hibridização π entre cobalto e oxigênio. Embora os orbitais e_g sejam altamente sensíveis às variações de comprimento de ligação e à modulação da covalência no canal σ , eles não possuem, tomados isoladamente, um momento angular orbital efetivo de primeira ordem equivalente ao caso de t_{2g} [116,117].

Em síntese, pequenas variações estruturais associadas à magnetostricção — encurtamentos sutis de ligações Co–O e, sobretudo, reorganizações angulares ligadas às inclinações octaédricas — podem ser convertidas, com maior “ganho” no sítio de Co, em mudanças mais pronunciadas na hibridização Co $3d$ –O $2p$, na triagem eletrônica local e na reponderação do caráter orbital do estado fundamental e das excitações acessadas espectroscopicamente. Esse cenário sustenta a hipótese de magnetostricção orbital no LCMO: a contração anisotrópica da rede sob H altera concomitantemente o campo cristalino local e a covalência no sítio de cobalto, produzindo assinaturas eletrônicas detectáveis, enquanto o manganês exibe uma resposta orbital comparativamente discreta.

Nessas condições, o efeito magnetodielétrico pode ser compreendido como a etapa funcional final dessa cadeia magnetoelástica: ao intensificar a covalência Co–O e a contribuição de transferência de carga ligante→metal, a deformação induzida por H reorganiza a densidade eletrônica nas vizinhanças do elo Co–O–Mn, isto é, precisamente na região estrutural que governa a polarizabilidade local do sólido. A modulação do estado eletrônico do cobalto sob contração, portanto, altera a distribuição espacial de carga em torno das ligações B–O e modifica a polarizabilidade efetiva associada a essas unidades, conectando a reorganização orbital no Co à variação da constante dielétrica relativa ϵ_r . Desse modo, o acoplamento magnetoelástico–dielétrico emerge como consequência natural de uma rede que contrai coletivamente sob H ,

mas na qual o cobalto, por carregar $l_{\text{eff}} \approx 1$ ativo, domina a conversão de deformações magnetoelásticas em reorganização eletrônica relevante para o efeito magnetodielétrico.

Por fim, enfatiza-se que esse quadro discutido acima não exige negar uma eventual natureza multifatorial já sugerida para a magnetodielectricidade do LCMO, sobretudo em policristais onde microestrutura e efeitos de contorno de grãos podem modular amplitudes e dispersões deste fenômeno. No entanto, no conjunto específico de evidências desta tese, a correlação consistente entre (i) contração magnetoelástica mensurável, (ii) mudanças geométricas locais nas ligações Co/Mn–O e ângulos Co–O–Mn, (iii) aumento de covalência e de transferência de carga no sítio de cobalto extraídos de CTM, e (iv) redistribuição de densidade eletrônica sob contração calibrada extraída de DFT, sustenta de modo robusto a hipótese de que a via magnetostritiva–orbital desempenha um papel intrínseco relevante no acoplamento magnetoelástico–dielétrico da amostra investigada. A consolidação quantitativa desse vínculo com a resposta dielétrica macroscópica é sugerida na Seção 5.2.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este capítulo reúne as considerações finais desta tese, sintetizando os principais achados e interpretações para os acoplamentos estudados no LCMO. Para esse fim, são consolidadas as conclusões derivadas do conjunto de resultados estruturais, magnetoelásticos, espectroscópicos e computacionais, destacando a coerência entre as diferentes técnicas e o papel do cobalto na resposta observada. Por fim, são delineadas perspectivas futuras orientadas à consolidação quantitativa do vínculo entre deformação magnetoelástica e resposta magnetodielétrica, bem como ao refinamento experimental e teórico necessário para reduzir ambiguidades associadas à microestrutura e à anisotropia do material.

5.1 Conclusões

Este trabalho demonstrou, a partir de um conjunto convergente de observáveis estruturais, magnéticos e espectroscópicos, que a resposta do LCMO sob ação de campo magnético externo é governada, de modo intrínseco, por um acoplamento magnetoelástico efetivo que se manifesta como deformação cristalina mensurável e como reorganização orbital localizada, particularmente no cobalto. O conjunto de resultados obtidos sustenta que a magnetostrição não atua apenas como consequência macroscópica do ordenamento ferromagnético, mas como via que modula a hibridização metal–oxigênio e, conseqüentemente, a polarizabilidade eletrônica relevante à resposta magnetodielétrica.

As medidas H-XRD evidenciaram uma contração volumétrica de ordem $\Delta V/V_0 \sim 10^{-4}$, acompanhada de variações coerentes em métricas locais, como distâncias (Co/Mn)–O e ângulos Co–O–Mn, consistentes com uma distorção magnetoelástica anisotrópica no regime ferromagnético. Em paralelo, a CD também indicou magnetostrição negativa de ordem $\Delta L/L_0 \sim 10^{-4}$, em boa concordância com a contração volumétrica inferida por difração, sugerindo que ambas as abordagens capturam a mesma resposta magnetoelástica

macroscópica, ainda que com sensibilidades distintas a anisotropias e a efeitos microestruturais em policristais.

No nível eletrônico local, a evolução espectral na borda Co- $L_{2,3}$, interpretada por meio de simulações do tipo CTM, foi descrita principalmente por uma reponderação entre transferência de carga, hibridização metal-oxigênio e triagem eletrônica local associada ao buraco de caroço. A consistência entre os resultados de XAS e RIXS corroborou um quadro em que o cobalto permanece predominantemente como Co^{2+} em configuração de *high spin* ($3d^7$), enquanto as variações induzidas por temperatura e campo são absorvidas por ajustes finos no balanço de covalência e no campo cristalino efetivo, isto é, por uma reorganização do caráter orbital acessado na excitação, e não por uma conversão de spin ampla.

A análise por DFT, conduzida a partir de deformações compatíveis com a magnetostrição medida, confirmou que pequenas distorções estruturais são suficientes para induzir uma resposta orbitalmente seletiva no Co $3d$. Em particular, observou-se redistribuição de peso espectral da distribuição de estados em direção ao setor ocupado e redução do peso desocupado, com variação mais acentuada no *manifold* t_{2g} , além de aumento de densidade eletrônica em regiões de ligação Co-O, em concordância com a intensificação da hibridização $p-d$ inferida pela espectroscopia.

Em conjunto, esses resultados estabelecem um cenário no qual a deformação magnetoelástica e a consequente reconfiguração orbital no cobalto formam o núcleo microscópico capaz de explicar a robustez e a direcionalidade da resposta magnetodielétrica observada no LCMO.

5.2 Perspectivas futuras

Os resultados obtidos nesta tese sustentam um quadro no qual a resposta magnetodielétrica do LCMO emerge do acoplamento entre magnetostrição e reorganização eletrônica local, com papel central do cobalto. Assim, a diretriz principal para trabalhos futuros consiste em consolidar esse vínculo de modo quantitativo e em reduzir ambiguidades inerentes a medidas em policristais, estabelecendo critérios experimentais e teóricos capazes de discriminar contribuições intrínsecas e extrínsecas.

Em primeiro lugar, é interessante verificar os efeitos magnetodielétricos específicos da amostra aqui investigada. Embora tal efeito já esteja amplamente reconhecido para o LCMO, detalhes quantitativos específicos permitiriam estabelecer correlações quantitativas entre a magnetodielectricidade do material e as variações estruturais e eletrônicas aqui observadas. A análise pode ser conduzida em paralelo às medidas magnetoelásticas, buscando correlações quantitativas entre a evolução da permissividade elétrica e métricas diretas de deformação, como $\Delta L/L_0$ e $\Delta V/V_0$, além de parâmetros estruturais locais. Complementarmente, experimentos mecânicos com tensão controlada — por exemplo, deformação uniaxial, compressão ou pressão hidrostática — constituem um teste de causalidade particularmente robusto, pois permitem impor deformações na faixa relevante (da ordem de 10^{-4} – 10^{-3}) sem recorrer ao campo magnético, verificando se a resposta dielétrica acompanha a deformação de maneira compatível com o mecanismo proposto.

Em segundo lugar, avanços em direção a amostras com maior controle orientacional são desejáveis. A obtenção e o estudo de monocristais, ou ao menos cerâmicas altamente texturizadas, viabilizam a investigação direta da anisotropia magnetoelástica e sua eventual assinatura na resposta dielétrica, reduzindo a isotropia orientacional média típica de policristais. Nesse contexto, medidas estruturais sob campo em geometria controlada, aliadas a medidas de magnetização e dielétrica direcionais, podem esclarecer como a contração magnetostritiva se projeta em eixos específicos e como isso se reflete na hibridização metal–oxigênio e na resposta macroscópica. Em paralelo, a ampliação do conjunto espectroscópico sob campo, explorando dependência com polarização e geometria de incidência em XAS e RIXS, pode fortalecer a identificação de seletividade orbital e de mudanças sutis de covalência, refinando a interpretação da triagem eletrônica local associada ao buraco de caroço.

Em terceiro lugar, é natural estender a modelagem eletrônica para incorporar explicitamente ingredientes que tendem a governar a magnetoelasticidade em íons com momento orbital efetivo, como acoplamento spin–órbita e anisotropia magnetocristalina, em cálculos de DFT e, quando necessário, correções de correlação do tipo DFT+ U . A determinação de quantidades como constantes elásticas, tendências de energia sob deformação e métricas de anisotropia permite aproximar uma descrição microscópica do acoplamento magnetoelástico e dialogar de forma mais direta com as deformações medidas.

Em quarto lugar, é natural estender a abordagem desenvolvida nesta tese a compostos similares ou mesmo a outras famílias de óxidos nas quais o cátion magnético apresenta momento orbital

efetivo ativo e, portanto, acoplamento spin-órbita relevante. Em particular, o estudo de compostos tais como $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoMnO}_6$ é especialmente interessante para verificar como variações na estrutura eletrônica do Co e Mn podem alterar os efeitos magnetodielétrico do sistema. Além destes, estudos comparativos em perovskitas contendo íons como Fe^{2+} e Ni^{2+} , bem como em sistemas com metais $4d/5d$ de acoplamento spin-órbita mais intenso (por exemplo, Ru^{4+} e Ir^{4+}), permitem testar a generalidade do cenário magnetostritivo-orbital, identificar tendências sistemáticas com a simetria local, o grau de ordenamento B/B' e a covalência metal-oxigênio, e estabelecer critérios materiais para maximizar a resposta magnetoelástica e sua projeção na resposta dielétrica macroscópica sob condições controladas. Por fim, essas frentes estabelecem um programa coerente para transformar a interpretação semiquantitativa obtida nesta tese em um quadro preditivo, capaz de conectar deformação magnetoelástica, reconfiguração orbital e resposta dielétrica macroscópica sob condições controladas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BIBES, Manuel; BARTHELEMY, Agns. Oxide spintronics. *IEEE transactions on electron devices*, v. 54, n. 5, p. 1003-1023, 2007.
- [2] WANG, Qian et al. Oxide spintronics as a knot of physics and chemistry: recent progress and opportunities. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 13, n. 43, p. 10065-10075, 2022.
- [3] KOROTCENKOV, Ghenadii. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?. *Materials Science and Engineering: B*, v. 139, n. 1, p. 1-23, 2007.
- [4] RAMIREZ, A. P. Colossal magnetoresistance. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 9, n. 39, p. 8171, 1997.
- [5] BEDNORZ, J. Georg; MÜLLER, K. Alex. Perovskite-type oxides—The new approach to high-T_c superconductivity. *Reviews of Modern Physics*, v. 60, n. 3, p. 585, 1988.
- [6] COHEN, Ronald E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, v. 358, n. 6382, p. 136-138, 1992.
- [7] EERENSTEIN, Wilma; MATHUR, N. D.; SCOTT, James F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *nature*, v. 442, n. 7104, p. 759-765, 2006.
- [8] BUFAIÇAL, L. et al. A phenomenological model for the spontaneous exchange bias effect. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 512, p. 167048, 2020.
- [9] PARK, J.-H. et al. Direct evidence for a half-metallic ferromagnet. *Nature*, v. 392, n. 6678, p. 794-796, 1998.
- [10] RONDINELLI, James M.; MAY, Steven J.; FREELAND, John W. Control of octahedral connectivity in perovskite oxide heterostructures: An emerging route to multifunctional materials discovery. *MRS bulletin*, v. 37, n. 3, p. 261-270, 2012.
- [11] GOODENOUGH, John B. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M (II)] Mn O₃. *Physical Review*, v. 100, n. 2, p. 564, 1955.

- [12] GOODENOUGH, John B. Magnetism and the chemical bond. (No Title), 1963.
- [13] KANAMORI, Junjiro. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 10, n. 2-3, p. 87-98, 1959.
- [14] ANDERSON, Philip W. Theory of magnetic exchange interactions: exchange in insulators and semiconductors. In: *Solid state physics*. Academic Press, 1963. p. 99-214.
- [15] ANDERSON, Philip W. New approach to the theory of superexchange interactions. *Physical Review*, v. 115, n. 1, p. 2, 1959.
- [16] COUTRIM, Leandro Tolentino. Investigação do Efeito Exchange Bias Espontâneo nos Óxidos $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoMnO}_6$, com $\text{A} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$. 2019. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2019.
- [17] COUTRIM, L. T. et al. Zero-field-cooled exchange bias effect in phase-segregated $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoMnO}_{6-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}; x = 0, 0.5$). *Physical Review B*, v. 100, n. 5, p. 054428, 2019.
- [18] OLIVEIRA, Calazans Barbosa Marques Macchiutti de. Síntese e caracterização de monocristais de $\text{La}_{2-x}(\text{Ca}, \text{Sr})_x\text{CoMnO}_6$ com estrutura tipo perovskita dupla. 2019. Dissertação (Mestrado em Física) — Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2019.
- [19] MILENOV, T. I. et al. Magnetic behavior of $\text{La}_2\text{CoMnO}_{6-\delta}$ crystal doped with Pb and Pt. *Materials Research Bulletin*, v. 47, n. 12, p. 4001-4005, 2012.
- [20] CHANG, Hong et al. Effect of synthesis on structure, oxygen voids, valence bands, forbidden band gap and magnetic domain configuration of $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 690, p. 8-14, 2017.
- [21] DASS, R. I.; GOODENOUGH, J. B. Multiple magnetic phases of $\text{La}_2\text{CoMnO}_{6-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$). *Physical Review B*, v. 67, n. 1, p. 014401, 2003.
- [22] BULL, C. L. et al. Magnetic and structural phase diagram of the solid solution $\text{LaCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$. *Physical Review B*, v. 94, n. 1, p. 014102, 2016.
- [23] GUO, H. Z. et al. Structural and magnetic properties of epitaxial thin films of the ordered double perovskite $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$. *Applied physics letters*, v. 89, n. 26, 2006.

- [24] EGOAVIL, R. et al. Phase problem in the B-site ordering of La₂CoMnO₆: impact on structure and magnetism. *Nanoscale*, v. 7, n. 21, p. 9835-9843, 2015.
- [25] SINGH, M. P.; TRUONG, K. D.; FOURNIER, P. Magnetodielectric effect in double perovskite La₂CoMnO₆ thin films. *Applied Physics Letters*, v. 91, n. 4, 2007.
- [26] LIN, Yi Qi; CHEN, Xiang Ming. Dielectric, ferromagnetic characteristics, and room-temperature magnetodielectric effects in double perovskite La₂CoMnO₆ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 94, n. 3, p. 782-787, 2011.
- [27] MURTHY, J. Krishna et al. Investigation of the intrinsic magnetodielectric effect in La₂CoMnO₆: role of magnetic disorder. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 3, n. 4, p. 836-843, 2015.
- [28] MANNA, Kaustuv et al. Evaluation of the intrinsic magneto-dielectric coupling in LaMnO₃ single crystals. *Applied Physics Letters*, v. 104, n. 20, 2014.
- [29] BARÓN-GONZÁLEZ, Aura J. et al. Effect of cation disorder on structural, magnetic and dielectric properties of La₂MnCoO₆ double perovskite. *Journal of physics: Condensed matter*, v. 23, n. 49, p. 496003, 2011.
- [30] HILL, Nicola A. Why are there so few magnetic ferroelectrics?. *The journal of physical chemistry B*, v. 104, n. 29, p. 6694-6709, 2000.
- [31] LIU, Hongbo; YANG, Xue. A brief review on perovskite multiferroics. *Ferroelectrics*, v. 507, n. 1, p. 69-85, 2017.
- [32] JOOSS, Ch et al. Polaron melting and ordering as key mechanisms for colossal resistance effects in manganites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 104, n. 34, p. 13597-13602, 2007.
- [33] KITTEL, Charles; MCEUEN, Paul. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018.
- [34] CRYSTAL STRUCTURE: definition, types, and examples. *Science Facts*, 7 jun. 2024. Disponível em: <https://www.sciencefacts.net/crystal-structure.html>. Acesso em: 17 jan. 2026.
- [35] GOLDSCHMIDT, Victor Moritz. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, v. 14, n. 21, p. 477-485, 1926.

- [36] PAULING, Linus. The principles determining the structure of complex ionic crystals. *Journal of the American Chemical Society*, v. 51, n. 4, p. 1010-1026, 1929.
- [37] GLAZER, Anthony M. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Structural Science*, v. 28, n. 11, p. 3384-3392, 1972.
- [38] WOODWARD, Patrick M. Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations. *Structural Science*, v. 53, n. 1, p. 32-43, 1997.
- [39] SHANNON, Robert D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Foundations of Crystallography*, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.
- [40] MOMMA, Koichi; IZUMI, Fujio. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Applied Crystallography*, v. 41, n. 3, p. 653-658, 2008.
- [41] HAHN, Theo; SHMUELI, Uri; ARTHUR, JC Wilson (Ed.). *International tables for crystallography*. Dordrecht: Reidel, 1983.
- [42] TILLEY, Richard JD. *Perovskites: structure-property relationships*. John Wiley & Sons, 2016.
- [43] CHENG, Xiao; GUO, Jinghua; LUO, Yi. Multiplet Ligand-Field Calculation of Co L-edge X-ray Absorption Spectrum using Parameters from DFT Wannier Functions Analysis. 2023.
- [44] COEY, John MD. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press, 2010.
- [45] CULLITY, Bernard Dennis; GRAHAM, Chad D. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [46] HYPERPHYSICS. *Ferromagnetism*. Georgia State University, Atlanta, s.d. Disponível em: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/ferro.html>. Acesso em: 18 jan. 2026.
- [47] MUGIRANEZA, Sam; HALLAS, Alannah M. Tutorial: a beginner's guide to interpreting magnetic susceptibility data with the Curie-Weiss law. *Communications Physics*, v. 5, n. 1, p. 95, 2022.
- [48] TAKAHASHI, Yoshinori. On the origin of the Curie-Weiss law of the magnetic susceptibility in itinerant electron ferromagnetism. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 55, n. 10, p. 3553-3573, 1986.

- [49] OPEL, Matthias. Spintronic oxides grown by laser-MBE. *Journal of physics D: Applied physics*, v. 45, n. 3, p. 033001, 2011.
- [50] NYE, John Frederick. *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Oxford university press, 1985.
- [51] CHIKAZUMI, Sōshin; GRAHAM, Chad D. *Physics of ferromagnetism*. Oxford university press, 1997.
- [52] APICELLA, Valerio et al. Review of modeling and control of magnetostrictive actuators. In: *Actuators*. MDPI, 2019. p. 45.
- [53] PATANKAR, K. K.; JOSHI, S. S.; CHOUGULE, B. K. Dielectric behaviour in magnetoelectric composites. *Physics Letters A*, v. 346, n. 5-6, p. 337-341, 2005.
- [54] LYDDANE, Russell H.; SACHS, R. G.; TELLER, E. On the polar vibrations of alkali halides. *Physical Review*, v. 59, n. 8, p. 673, 1941.
- [55] ADEM, Umut et al. Magnetodielectric and magnetoelastic coupling in TbFe₃(BO₃)₄. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, v. 82, n. 6, p. 064406, 2010.
- [56] HARRISON, Walter A. *Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond*. Courier Corporation, 1989.
- [57] BLOCH, Felix. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Zeitschrift für physik*, v. 52, n. 7, p. 555-600, 1929.
- [58] DE GROOT, Frank; KOTANI, Akio. *Core level spectroscopy of solids*. CRC press, 2008.
- [59] LEVER, Alfred Beverley Philip. *Inorganic electronic spectroscopy*. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 1984.
- [60] GRIFFITH, John Stanley. *The theory of transition-metal ions*. Cambridge university press, 1961.
- [61] ZAAANEN, J.; SAWATZKY, G. A.; ALLEN, J. W. Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds. *Physical review letters*, v. 55, n. 4, p. 418, 1985.
- [62] CHENG, Xiao. Multiplet computation methods for core level X-ray spectroscopy of transition metal and rare earth elements. *Licentiate Thesis in Biotechnology – KTH Royal Institute of Technology*, Stockholm, 2023.

- [63] TANABE, Yukito; SUGANO, Satoru. On the absorption spectra of complex ions II. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 9, n. 5, p. 766-779, 1954.
- [64] DEPIANTI, J. Estudo de propriedades estruturais e magneticas em compostos de $\text{Ca}(2-x)\text{AxMnReO}_6$, com $A = \text{Y}$ e Ce . Tese (Doutorado em Fisica) – Programa de Pos-Graduacao em Fisica, Universidade Federal do Espirito Santo, Vitoria, 2013.
- [65] STOLL, Christiane et al. Coexistence of two different distorted octahedral $[\text{MnF}_6]^{3-}$ sites in $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$: Manifestation in spectroscopy and magnetism. *Chemistry–A European Journal*, v. 27, n. 38, p. 9801-9813, 2021.
- [66] WEST, Anthony R. *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley & Sons, 2022.
- [67] ORAYECH, B. et al. Synthesis, structural, magnetic and phase-transition studies of the ferromagnetic $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ double perovskite by symmetry-adapted modes. *Dalton Transactions*, v. 44, n. 31, p. 13867-13880, 2015.
- [68] NEWBURY, Dale E.; RITCHIE, Nicholas WM. Electron-excited X-ray microanalysis by energy dispersive spectrometry at 50: Analytical accuracy, precision, trace sensitivity, and quantitative compositional mapping. *Microscopy and Microanalysis*, v. 25, n. 5, p. 1075-1105, 2019.
- [69] FONER, Simon. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, v. 30, n. 7, p. 548-557, 1959.
- [70] AHARONI, Amikam. Demagnetizing factors for rectangular ferromagnetic prisms. *Journal of applied physics*, v. 83, n. 6, p. 3432-3434, 1998.
- [71] RIETVELD, Hugo M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Applied Crystallography*, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.
- [72] KOT, Małgorzata. In-operando hard X-ray photoelectron spectroscopy study on the resistive switching physics of HfO_2 -based RRAM. 2014. Tese de Doutorado. Dissertation, Cottbus, BTU Cottbus-Senftenberg, 2014.
- [73] TOBY, Brian H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *Applied Crystallography*, v. 34, n. 2, p. 210-213, 2001.
- [74] ROTTER, M. et al. A miniature capacitance dilatometer for thermal expansion and magnetostriction. *Review of scientific instruments*, v. 69, n. 7, p. 2742-2746, 1998.

- [75] RAVEL, Bruce; NEWVILLE, MATHENA. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Synchrotron Radiation*, v. 12, n. 4, p. 537-541, 2005.
- [76] AMENT, Luuk JP et al. Resonant inelastic x-ray scattering studies of elementary excitations. *Reviews of Modern Physics*, v. 83, n. 2, p. 705-767, 2011.
- [77] GALDINO, C. W. Brixs. 2025. Disponível em: <https://github.com/cwgaldino/brixs>. Acesso em: 10 ago. 2025.
- [78] DE GROOT, Frank MF et al. 2p x-ray absorption spectroscopy of 3d transition metal systems. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 249, p. 147061, 2021.
- [79] RETEGAN, Marius. Crispy: v0.8.0. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.5281/zenodo.1008184>. Acesso em: 10 ago. 2025.
- [80] HAVERKORT, Maurits W. et al. Quany: a quantum many body script language. 2019. Disponível em: <https://www.quany.org/doku.php?id=index.html&rev=1560456998>. Acesso em: 10 ago. 2025.
- [81] VAN SCHOONEVELD, Matti M. et al. Electronic structure of CoO nanocrystals and a single crystal probed by resonant X-ray emission Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 29, p. 15218-15230, 2012.
- [82] DELGADO-JAIME, Mario Ulises et al. CTM4DOC: electronic structure analysis from X-ray spectroscopy. *Synchrotron Radiation*, v. 23, n. 5, p. 1264-1271, 2016.
- [83] KRESSE, Georg; FURTHMÜLLER, Jürgen. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational materials science*, v. 6, n. 1, p. 15-50, 1996.
- [84] HOHENBERG, Pierre; KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- [85] KOHN, Walter; SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- [86] PERDEW, John P.; BURKE, Kieron; ERNZERHOF, Matthias. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.

- [87] BLÖCHL, Peter E. Projector augmented-wave method. *Physical review B*, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994.
- [88] MONKHORST, Hendrik J.; PACK, James D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976.
- [89] MARGRAF, Johannes T.; REUTER, Karsten. Pure non-local machine-learned density functional theory for electron correlation. *Nature communications*, v. 12, n. 1, p. 344, 2021.
- [90] VAN DE WALLE, Axel; ASTA, Mark; CEDER, Gerbrand. The alloy theoretic automated toolkit: A user guide. *Calphad*, v. 26, n. 4, p. 539-553, 2002.
- [91] WEI, S.-H. et al. Electronic properties of random alloys: Special quasirandom structures. *Physical Review B*, v. 42, n. 15, p. 9622, 1990.
- [92] CULLITY, Bernard Dennis; SMOLUCHOWSKI, R. J. P. T. Elements of X-ray Diffraction. *Physics Today*, v. 10, n. 3, p. 50-50, 1957.
- [93] KONISHI, Masaaki. Powder X-ray Diffraction Basic Course Sixth Installment: Evaluation of crystallite size. *Rigaku Journal*, v. 39, n. 2, p. 18–22, 2023. Disponível em: https://resources.rigaku.com/hubfs/2024%20Rigaku%20Global%20Site/Resource%20Hub/Knowledge%20Library/Rigaku%20Journals/Volume%2039%282%29%20-%20Summer%202023/Rigaku%20Journal%2039-2_18.pdf. Acesso em: 26 jan. 2026.
- [94] BUFAIÇAL, L. et al. Physical properties of disordered double-perovskite $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$. *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 7, 2008.
- [95] EDAX. On the accuracy of standardless EDS analysis in EDAX APEX EDS software for light and heavy elements. Application note, 2024.
- [96] KARPINSKY, D. V. et al. High resolution diffraction and small angle scattering neutron investigations of $\text{LaCo}_0.5\text{Mn}_0.5\text{O}_{3+\delta}$: effect of oxygen content. *The European Physical Journal B*, v. 60, n. 3, p. 273-279, 2007.
- [97] EUROPEAN NETWORK OF FORENSIC SCIENCE INSTITUTES (ENFSI). Guideline for the scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy of glass samples in forensic science. Ref. code PGT-GDL-009, Issue 001, 12 dez. 2022.
- [98] ASHCROFT, N. W. *Solid State Physics*. Thomson Learning, v. 39, 1976.

- [99] MANIKANDAN, M.; GHOSH, A.; MAHENDIRAN, R. Giant magnetostriction in La₂CoMnO₆ synthesized by microwave irradiation. *Applied Physics Letters*, v. 123, n. 2, p. 022403, 2023. DOI: 10.1063/5.0153838.
- [100] MURTHY, J. Krishna; VENIMADHAV, A. Reentrant cluster glass behavior in La₂CoMnO₆ nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 113, n. 16, p. 163906, 2013. DOI: 10.1063/1.4802658.
- [101] MADHOGARIA, R. P.; DAS, R.; CLEMENTS, E. M.; et al. Evidence of long-range ferromagnetic order and spin frustration effects in the double perovskite La₂CoMnO₆. *Physical Review B*, v. 99, p. 104436, 2019. DOI: 10.1103/PhysRevB.99.104436.
- [102] JESUS, Jonathas Rafael de; BUFAICAL, L.; BITTAR, E. M. The spontaneous exchange bias effect in La(2-x)Ca(x)CoMnO₆ series. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 556, p. 169402, 2022. DOI: 10.1016/j.jmmm.2022.169402.
- [103] DASS, R. I.; GOODENOUGH, J. B. Multiple magnetic phases of La₂CoMnO_{6-δ} (0 < δ < ~0,05). *Physical Review B*, v. 67, p. 014401, 2003. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.014401.
- [104] YÁÑEZ-VILAR, S.; SÁNCHEZ-ANDÚJAR, M.; RIVAS, J.; SEÑARÍS-RODRÍGUEZ, M. A. Influence of the cationic ordering in the dielectric properties of the La₂MnCoO₆ perovskite. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 485, p. 82–87, 2009. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.05.103.
- [105] DEMIN, R. V.; KOROLEVA, L. I.; MUMINOV, A. Z.; MUKOVSKIĬ, Ya. M. Giant volume magnetostriction and colossal magnetoresistance in La_{0.7}Ba_{0.3}MnO₃ at room temperature. *Physics of the Solid State*, v. 48, p. 322–325, 2006. DOI: 10.1134/S1063783406020211.
- [106] ANANTHARAMAIAH, Pendaranahalli Nadikeraiyah; SHASHANKA, Hadonahalli Munegowda; SRINIVASAN, Srikari; et al. Structural, Magnetic, and Magnetostriction Properties of Flexible, Nanocrystalline CoFe₂O₄ Films Made by Chemical Processing. *ACS Omega*, v. 7, n. 48, p. 43813–43819, 2022. DOI: 10.1021/acsomega.2c04943.
- [107] DOERR, Mathias et al. Magnetoelastic investigations at Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ (x= 0.35, 0.5) manganites. *Journal of magnetism and magnetic materials*, v. 290, p. 906-909, 2005.

- [108] ABRAMOVICH, A. I.; MICHURIN, A. V. Giant volume magnetostriction in CMR manganites $R_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($R = Sm, Nd$). *Low Temperature Physics*, v. 27, n. 4, p. 278-282, 2001.
- [109] MAGNUSON, Martin et al. Electronic structure investigation of CoO by means of soft x-ray scattering. *Physical Review B*, v. 65, n. 20, p. 205106, 2002.
- [110] CHIUZBĂIAN, S. G. et al. Combining M-and L-edge resonant inelastic x-ray scattering for studies of 3 d transition metal compounds. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, v. 78, n. 24, p. 245102, 2008.
- [111] WANG, Ru-Pan et al. Charge-transfer analysis of 2p3d resonant inelastic X-ray scattering of cobalt sulfide and halides. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 45, p. 24919-24928, 2017.
- [112] VAN SCHOONEVELD, Matti M. et al. A multispectroscopic study of 3d orbitals in cobalt carboxylates: the high sensitivity of 2p3d resonant X-ray emission spectroscopy to the ligand field. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, v. 52, n. 4, p. 1170, 2012.
- [113] WOICIK, J. C. et al. Core hole processes in x-ray absorption and photoemission by resonant Auger-electron spectroscopy and first-principles theory. *Physical Review B*, v. 101, n. 24, p. 245105, 2020.
- [114] DE GROOT, Frank. Multiplet effects in X-ray spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 249, n. 1-2, p. 31-63, 2005.
- [115] FOGLIO, M. E.; BARBERIS, G. E. Study of Co^{2+} in different crystal field environments. *Brazilian Journal of Physics*, v. 36, p. 40-54, 2006.
- [116] BAIDYA, Santu; SAHA-DASGUPTA, T. Electronic structure and phonons in La_2CoMnO_6 : A ferromagnetic insulator driven by coulomb-assisted spin-orbit coupling. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, v. 84, n. 3, p. 035131, 2011.
- [117] LLORET, Francesc et al. Magnetic properties of six-coordinated high-spin cobalt (II) complexes: Theoretical background and its application. *Inorganica Chimica Acta*, v. 361, n. 12-13, p. 3432-3445, 2008.

APÊNDICES

Produto diretamente relacionado à esta tese

BOLDRIN, M. et al. Magnetostriction as the origin of the magnetodielectric effect in La₂CoMnO₆. *Physical Review Materials*, v. 9, n. 9, p. 094403, 2025.

Produtos indiretamente relacionados à esta tese

SILVA, A. G. et al. Near-room-temperature ferrimagnetism and half-metallicity in disordered Ca_{1.5}La_{0.5}MnRuO₆. *Physical Review B*, v. 110, n. 14, p. 144415, 2024.

BUFAIÇAL, Leandro et al. Structural Transitions and Spontaneous Exchange Bias in La_{2-x}Ba_xCoMnO₆ Series. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 322, p. 123944, 2023.

SILVA, A. G. et al. Griffiths phase and spontaneous exchange bias in La_{1.5}Sr_{0.5}CoMn_{0.5}Fe_{0.5}O₆. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 33, p. 065804, 2021.