



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

ARTHUR GARCIA SILVA

**Investigação das propriedades de magneto-transporte das
perovskitas $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ com $1.0 \leq x \leq 2.0$**

GOIÂNIA

2025



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

Arthur Garcia Silva

3. Título do trabalho

Investigação das propriedades de magneto-transporte das perovskitas $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ com $1.0 \leq x \leq 2.0$

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 10/02/2025, às 11:27, 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 **Arthur Garcia Silva, Discente**, em 10/02/2025, às 14:49, 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 **5154402** e o código CRC **04FE267D**.

Referência: Processo nº 23070.001971/2025-13

SEI nº 5154402

ARTHUR GARCIA SILVA

**Investigação das propriedades de magneto-transporte das
perovskitas $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ com $1.0 \leq x \leq 2.0$**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física (PPGF), 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: Professor Doutor Leandro Felix de Sousa Bufaiçal

GOIÂNIA

2025

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

Silva, Arthur Garcia

Investigação das propriedades de magneto-transporte das perovskitas $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ com $1.0 \leq x \leq 2.0$. [manuscrito] / Arthur Garcia Silva. - 2025.

136 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Felix de Sousa Bufaiçal.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2025.

Bibliografia. Apêndice.

Inclui siglas, fotografias, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1.Perovskita. 2.Manganês. 3.Rutênio. 4.Magnetorresistência. 5.Meio-metálicos. I.Bufaiçal, Leandro Felix de Sousa, orient. II.Título.

CDU 53



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE FÍSICA

ATA DE DEFESA DE TESE

Ata Nº 79 da sessão de Defesa de Tese de Arthur Garcia Silva que confere o título de Doutor em Física, na área de concentração em Física.

Aos 23 dias do mês de janeiro de 2025, a partir das 13h30min, por meio de videoconferência, realizou-se a sessão pública de Defesa de Tese intitulada “Investigação das propriedades de magneto-transporte das perovskitas $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ com $1.0 \leq x \leq 2.0$ ”. 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 Eduardo Granado Monteiro da Silva (IFGW/UNICAMP), membro titular externo; Professor Doutor Flávio Garcia (CBPF), membro titular externo; Professor Doutor Raimundo Lora Serrano (INFIS/UFU), membro titular externo; e Professor Doutor Ricardo Costa de Santana (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 23 dias do mês de janeiro de 2025.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Felix De Sousa Bufaiçal, Professor do Magistério Superior**, em 24/01/2025, às 16:47, 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 **Eduardo Granado Monteiro da Silva, Usuário Externo**, em 24/01/2025, às 17:21, 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 **Raimundo Lora Serrano, Usuário Externo**, em 24/01/2025, às 17:22, 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 **Ricardo Costa De Santana, Professor do Magistério Superior**, em 28/01/2025, às 08:34, 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 **5093836** e o código CRC **7CC3CD40**.

Referência: Processo nº 23070.001971/2025-13

SEI nº 5093836

AGRADECIMENTOS

Quero aqui expressar meus agradecimentos a pessoas especiais que têm sido fundamentais em minha jornada acadêmica, não apenas durante este doutorado, mas ao longo de anos de convívio e proximidade. Ao professor orientador Dr. Leandro Bufaiçal, quero expressar a minha gratidão e enorme admiração pelo profissional excepcional que é. Sempre disponível para reuniões, tanto comigo quanto com os demais alunos do Grupo de Física de Materiais (GFM) da UFG, para esclarecer dúvidas relacionadas às pesquisas, bem como dar orientações preciosas a respeito do que cada um precisa fazer para alcançar os objetivos. Embora tenha um vasto conhecimento e uma habilidade impressionante de explicar temas complexos, sempre se apresenta com humildade e respeito.

Agradeço ao grupo de pesquisa do Prof. Dr. Eduardo Matzenbacher Bittar, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, pelo empenho em realizar as medidas de magnetometria e resistividade elétrica. Agradeço à Dr. Larissa Sayuri Ishibe Veiga, da linha de luz I06 do *Diamond Light Source*, por toda a ajuda na obtenção dos espectros de XAS e XMCD, e interpretação dos dados. Agradeço ainda ao Prof. Dr. Renato Borges Pontes da UFG por se disponibilizar a nos ajudar com os cálculos de teoria do funcional da densidade, cujos resultados esperamos incorporar ao trabalho em breve, assim contribuindo significativamente para o entendimento do sistema em estudo.

Expresso meus agradecimentos aos colegas do GFM da UFG, em especial aos alunos da área de magnetismo, Marlon Boldrin e Gustavo Lourenço, que em diversas ocasiões puderam se reunir comigo para contribuir com discussões e sugestões importantes sobre a minha pesquisa. Agradeço também aos meus amigos que estudaram no Instituto de Física da UFG, Camila Tsuchida, Itália Vallerini, Luiz Henrique e Rafael Carbat, por sempre me incentivarem e proporcionarem trocas de conhecimentos e experiências quando possível. À minha esposa, Adrielly Martins, expresso minha gratidão pela compreensão de que o doutorado exige muita energia e dedicação, e que, por isso, me apoia incondicionalmente para que esta etapa seja concluída com sucesso.

RESUMO

Nesta tese descrevemos a síntese e a caracterização das propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e de transporte elétrico das perovskitas $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$, nas concentrações $x = 1.0, 1.5, 1.75$ e 2.0 . O principal objetivo deste trabalho foi investigar os efeitos da substituição de La por Ca, com particular interesse no efeito de magnetorresistência, caracterizado pela alteração da resistência elétrica em função da aplicação de um campo magnético. As amostras policristalinas investigadas neste trabalho foram sintetizadas pela reação de estado sólido convencional e estudadas por meio de técnicas experimentais de caracterização. Utilizou-se difração de raios X de pó, medidas de magnetização em função da temperatura $[M(T)]$, magnetização em função do campo magnético aplicado $[M(H)]$, resistividade elétrica em função da temperatura $[\rho(T)]$ e em função do campo $[\rho(H)]$, absorção de raios X (XAS) e dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD) com luz Síncrotron.

Todos os compostos cristalizam-se com simetria ortorrômbica, no grupo espacial $Pnma$. As medidas $M(T)$ indicam que o composto com $x = 1.5$ apresenta a maior temperatura de ordenamento magnético, em aproximadamente 291 K, muito próxima da temperatura ambiente. Curvas $M(H)$ das amostras $x = 1.0, 1.5, 1.75$ e 2.0 apresentam comportamento característico de sistemas ferrimagnéticos. As medidas $\rho(T)$ dessas concentrações indicam magnetorresistência negativa, que se inicia em temperatura próxima à transição magnética e permanece negativa até temperaturas mais baixas. Os compostos $x = 1.5, 1.75$ e 2.0 apresentam curvas $\rho(T)$ típicas de sistemas meio-metálicos. Medidas de XAS nas bordas $L_{2,3}$ do Mn indicam valência mista $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ em concentrações intermediárias da série, e sinais opostos de XMCD para o Mn e o Ru indicam acoplamento antiferromagnético entre estes íons, resultando em comportamento ferrimagnético.

Palavras-Chave: Perovskita, Manganês, Rutênio, Magnetorresistência, Meio-metálicos.

ABSTRACT

In this thesis we describe the synthesis and characterization of the structural, electronic, magnetic, and electrical transport properties of polycrystalline samples of the $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ perovskites, at concentrations $x = 1.0, 1.5, 1.75$ and 2.0 . The main objective of this work was to investigate the effects of substituting La with Ca, with particular interest in the magnetoresistance effect, characterized by the change in electrical resistance in response to the application of a magnetic field. The polycrystalline samples investigated in this study were synthesized by conventional solid-state reaction and studied using experimental characterization techniques. These include x ray powder diffraction, magnetization as a function of temperature $[M(T)]$ and applied magnetic field $[M(H)]$, electrical resistivity as a function of temperature $[\rho(T)]$ and as a function of field $[\rho(H)]$, x ray absorption spectroscopy (XAS), and x ray magnetic circular dichroism (XMCD).

All compounds crystallize with orthorhombic symmetry in the *Pnma* space group. $M(T)$ measurements indicate that the $x = 1.5$ sample exhibits the highest magnetic ordering temperature, at approximately 291 K, very close to room temperature. The $M(H)$ curves of the $x = 1.0, 1.5, 1.75$ and 2.0 samples show characteristic behavior of ferrimagnetic systems. The $\rho(T)$ measurements indicate negative magnetoresistance along the whole temperature interval investigated. Compounds with $x = 1.5, 1.75$ and 2.0 exhibits $\rho(T)$ curves typical of half-metal systems. XAS measurements at the Mn $L_{2,3}$ edges indicate $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ mixed valence in intermediate concentrations of the series, and the opposite XMCD signals observed for Mn and Ru suggest antiferromagnetic coupling between the transition metal ions.

Keywords: Perovskite, Manganese, Ruthenium, Magnetoresistance, Half-metal.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - (a) Célula unitária de uma perovskita ABX_3 com arranjo cúbico $A = Sr$, $B = Ti$ e $X = O$. O átomo B ocupa o centro do célula e forma um octaedro (BO_6) com os oxigênios das faces; (b) o átomo A possui oito octaedros BO_6 vizinhos.	24
Figura 2 – A representação da estrutura de uma Perovskita Dupla com arranjo cúbico, tal que os átomos A' e A'' estão localizados nos vértices dos cubos, os elementos B' e B'' ocupam os centros, de modo que formam os octaedros $B'X_6$ e $B''X_6$ com os ânions das faces.	25
Figura 3 – As orientações espaciais possíveis dos orbitais d de um metal de transição. Figura extraída ⁴⁶	26
Figura 4 – Orbitais d cercados por íons de O em coordenação octaédrica. Em (a) existe uma repulsão coulombiana mais forte porque os lobos dos orbitais d estão sobre os eixos, fazendo com que esses orbitais fiquem mais próximos dos orbitais p dos oxigênios ligantes e em (b) há uma repulsão mais fraca porque os lobos dos orbitais d estão espacialmente posicionados fora dos eixos, resultando em distâncias maiores em relação aos oxigênios ligantes. Figura extraída ⁴⁷	27
Figura 5 – Quebra de degenerescência dos orbitais d em complexos octaédricos e distorção Jahn-Teller. Figura modificada ³⁸	28
Figura 6 – Configuração eletrônica de um íon d^4 para (a) spin alto, com $S = 2$ e (b) spin baixo, com $S = 1$. Figura modificada ⁴⁸	29
Figura 7 – Densidade de Estados em função da Energia de um material (a) isolante (b) metálico e (c) meio metálico. Figura modificada ⁴⁹	30
Figura 8 – Representação em (a) das direções aleatórias dos momentos magnéticos na ausência de campo, resultando em magnetização nula, e em (b) do alinhamento dos momentos magnéticos na presença de campo.....	35
Figura 9 – A representação das curvas $\chi^{-1}(T)$ para um paramagneto segundo a Lei de Curie e para um ferromagneto acima de sua temperatura crítica de acordo com a Lei de Curie-Weiss.	38
Figura 10 – A orientação dos momentos no interior dos domínios magnéticos (a) na ausência de campo externo e (b) quando um campo forte externo é aplicado.	39
Figura 11 – Representação em (a) das curvas de histerese de um FM duro (vermelha) e de um FM mole (azul) onde estão evidentes as magnetizações de saturação M_s , as magnetizações	

remanentes M_R e os campos coercivos H_C . (b) da curva de magnetização de um FM em função da temperatura.	40
Figura 12 - Representação em (a) do acoplamento antiparalelo dos momentos magnéticos de duas subredes A e B em um material AFM e em (b) da Magnetização em função do campo.	42
Figura 13 – Representação do acoplamento antiparalelo dos momentos magnéticos de duas subredes A e B em um material FIM.....	42
Figura 14 – Representação do acoplamento FIM entre os momentos magnéticos dos íons Fe^{3+} e Mn^{3+} na perovskita dupla La_2FeMnO_6	43
Figura 15 – A orientação dos momentos no interior dos domínios magnéticos (a) na ausência de campo externo e (b) quando um campo forte externo é aplicado.....	44
Figura 16 – Sistema de dois elétrons localizados, respectivamente, em r_1 com estado orbital $\psi\alpha(r_1)$ e r_2 , com estado orbital $\psi\beta(r_2)$	45
Figura 17 – Representação da interação de dupla troca ferromagnética em $Mn^{3+} — O^{2-} — Mn^{4+}$. Figura modificada ⁶¹	51
Figura 18 – Ilustração do acoplamento antiferromagnético entre os orbitais t_{2g} , que não permite que a interação de dupla troca aconteça. Figura modificada ⁶¹	51
Figura 19 – Ilustração da interação de supertroca $d — p — d$ em óxidos de perovskita dupla com metais de transição. Em consonância com a ocupação dos orbitais e com o ângulo de ligação, o acoplamento pode ser antiferromagnético ou ferromagnético.....	52
Figura 20 – Representação do processo de síntese das perovskitas $La_{2-x}Ca_xMnRuO_6$	55
Figura 21 – Diagrama de Laue para uma amostra de ZnS. Figura extraída ⁶²	55
Figura 22 – Representação da difração e reflexão de raios X em uma amostra cristalina. Figura extraída ⁶²	56
Figura 23 – Ilustração da difração de raios X em um cristal por meio de um conjunto de redes igualmente espaçadas. Figura extraída ⁶¹	57
Figura 24 – Fotografia do difratômetro da <i>Bruker</i> disponível no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) da UFG.	58
Figura 25 – Representação da difração de raios X na varredura ($\theta-2\theta$). Representado em 1) a fonte emissora; 2) o detector; 3) a plataforma amorfa; 4) e 5) os graus de liberdade da fonte e do detector; 6) e 7) são os raios X incidentes e refratados, respectivamente; θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra e, por último, 2θ é o ângulo de difração entre o feixe refratado e a prolongação do feixe incidente. Figura extraída ⁶¹	59

Figura 26 - Difratoograma da perovskita dupla $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_6$. A linha vermelha mostra os picos para cada reflexão de Bragg e as linhas verticais azuis representam as reflexões de Bragg para o grupo espacial $R3c$. Figura adaptada ⁶⁴	60
Figura 27 – Representação dos diversos fenômenos que podem acontecer com a interação entre radiação e matéria.	66
Figura 28 – Representação dos fenômenos de (a) Transmissão (b) Fluorescência e (c) de emissão de Elétrons Auger.	67
Figura 29 – Representação em (a) do Espectro de Absorção de Raios X nas bordas $L_{2,3}$ do Mn e em (b) das bordas de absorção K, L, M e N de um átomo com $n = 4$	68
Figura 30 – Representação esquemática do magnetômetro de amostra vibrante.	69
Figura 31 – Fotografia de um equipamento PPMS fabricado pela <i>Quantum Design</i> , modelo <i>DynaCool</i> disponível no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) no CNPEM. ..	70
Figura 32 – Ilustração de quatro eletrodos de platina (Pt) inseridos na amostra pastilhada para realização de medidas de resistividade elétrica em função da temperatura $\rho(T)$ e em função do campo $\rho(H)$ no equipamento PPMS.	71
Figura 33 – Ilustração (a) dos dispositivos ópticos usados na polarização circular da luz visível e em (b) da técnica de XMCD.	74
Figura 34 – Representação em (a) das bordas L_3 e L_2 do espectro de absorção do Fe para direções opostas de um campo magnético aplicado. Em (b), apresenta-se o espectro de XMCD (linha sólida) e a correspondente integral (linha tracejada) derivada do espectro de absorção mostrado em (a). As letras “ p ” e “ q ” correspondem ao sinal de XMCD integrado nas bordas L_3 e L_2 , respectivamente. Em (c), é mostrada a soma do espectro de absorção (linha sólida) e o correspondente sinal integrado (linha tracejada) após a subtração dos degraus de absorção (linha pontilhada). A letra “ r ” representa a integral total do sinal ao longo das bordas L_3 e L_2 . Figura modifica ⁸⁴	76
Figura 35 – Difratoogramas dos compostos da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$, obtidos à temperatura ambiente. Os pontos em preto representam os resultados experimentais, a linha vermelha exibe o difratograma calculado através do método de Rietveld, enquanto a linha azul mostra a diferença entre as curvas experimental e calculada. As linhas verdes verticais representam as reflexões de Bragg para o grupo espacial $Pnma$	78
Figura 36 – Reflexões (200) e (121) dos compostos da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ obtidas à temperatura ambiente. O <i>inset</i> mostra o volume da célula unitária para cada composto da série.	79

Figura 37 – Evolução do (a) comprimento de ligação Mn/Ru — O e do (b) ângulo de ligação Mn — O — Ru em função da concentração de Ca (x).....	80
Figura 38 – Espectros XAS da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ e do padrão RuO_2 : (a) nas bordas $M_{2,3}$ do Ru; (b) nas bordas L_I do Ca e M_3 do Ru.....	81
Figura 39 – Espectros XAS que foram obtidos para os padrões Mn_2O_3 e CaMnO_3 , bem como para a série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ nas bordas $L_{2,3}$ do Mn.....	82
Figura 40 – Espectro XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Mn obtidos à 2 K e com $H = 60$ kOe.....	83
Figura 41 – Espectros XMCD nas bordas $M_{2,3}$ do Ru obtidos à 2 K e com $H = 60$ kOe.	87
Figura 42 – As curvas $M(T)$ medidas nos modos ZFC e FC, com campo aplicado de 100 Oe, estão apresentadas em (a), (c), (e) e (g), enquanto as derivadas de $M(T)$ no modo ZFC são mostradas em (b), (d), (f) e (h). Os resultados gráficos correspondem às concentrações $x = 1.0, 1.5, 1.75$ e 2.0 para os compostos da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$	88
Figura 43 – Inversas das susceptibilidades magnéticas obtidas a partir das curvas ZFC medidas com $H = 100$ Oe. A linha verde tracejada mostra o <i>fitting</i> da curva com a Lei de CW [Eq. (2-19)]......	90
Figura 44 – (a) Temperatura de Curie e Temperatura de Curie-Weiss em função da concentração de Ca (x). (b) Momentos efetivos e calculados em função de x.....	91
Figura 45 – Curvas $M(H)$ realizadas à 5 K após resfriar as amostras no modo ZFC.....	93
Figura 46 – Representação das curvas $\rho(T)$ para $H = 0$ e 50 kOe das amostras com $x = 1.0, 1.5, 1.75$ e 2.0 da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$. Os <i>insets</i> mostram as curvas em escala logarítmica....	94
Figura 47 – Representação das curvas $\rho(H)$ para $T = 2$ K e 200 K das amostras com $x = 1.0, 1.5, 1.75$ e 2.0 da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$	97
Figura 48 – $MR(H)$ com ciclagem de campo -30 e 30 kOe, medida à 2 K, evidenciando o “efeito borboleta” nos compostos: (a) $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{MnRuO}_6$; (b) $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnRuO}_6$ e (c) $\text{Ca}_{2.0}\text{MnRuO}_6$. As linhas verticais vermelhas tracejadas evidenciam os campos coercivos e os pontos de máximo nas curvas $MR(H)$. (d) Comparação entre o campo coercivo H_C , obtido a partir das curvas $M(H)$ realizadas à 5 K, e os campos referentes aos pontos de máximo das curvas <i>butterfly</i> , medidas à 2 K.....	98
Figura 49 – Diagrama esquemático dos mecanismos de hibridização entre o Ru^{4+} ($4d^4$) e o $\text{Mn}^{3+/4+}$ ($3d^4/3d^3$), em que por simplificação os orbitais p do oxigênio intermediador foram omitidos. A seta vermelha representa um spin adicional no orbital e_g do Mn^{3+} , que está ausente no Mn^{4+} . Em (a) tem-se o salto eletrônico $\text{Ru}^{4+} t_{2g} \text{---} \text{Mn}^{3+/4+} t_{2g}$, que resultaria em acoplamento	

FM entre o Ru e o Mn. (b) tem-se o salto eletrônico $Ru^{4+} t_{2g} \rightarrow Mn^{3+/4+} e_g$, resultando em acoplamento AFM entre os íons.....	99
Figura 50 – Diagrama esquemático de um possível caminho de condução eletrônica de spin polarizado resultante das hibridizações entre os metais de transição presentes na série $La_{2-x}Ca_xMnRuO_6$, em que por simplificação os orbitais p do oxigênio intermediador foram omitidos. A seta vermelha representa um spin adicional no orbital e_g do Mn^{3+} , que está ausente no Mn^{4+}	101
Figura 51 – Representação do movimento de um elétron em uma órbita circular ilustrando o momento angular orbital L e o momento magnético orbital μL	106
Figura 52 – Representação em (a) da soma de momentos angulares ⁴⁵ e em (b) da soma de momentos magnéticos quando ambos têm mesma direção.....	107
Figura 53 - Representação em (a) de um campo magnético B aplicado sobre o circuito elétrico e em (b) da força magnética Fm que surge sobre o elétron.....	110
Figura 54 – Representação em (a) das direções aleatórias dos momentos magnéticos na ausência de campo, resultando em magnetização nula, e em (b) do alinhamento dos momentos magnéticos na presença de campo.....	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 4-1 - Principais parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento Rietveld, em que o número entre parênteses indica a incerteza no último algarismo significativo. As letras “ <i>a</i> ”, “ <i>b</i> ” e “ <i>c</i> ” representam os parâmetros de rede, “ <i>V</i> ” representa o volume da célula unitária, “ <i>B</i> ” refere-se aos metais de transição Mn/Ru e “ <i>O</i> ” representa o oxigênio. As demais letras correspondem aos parâmetros de confiança discutidos na seção 3.2.1.	78
Tabela 4-2 – Valores das integrais <i>r</i> , <i>p</i> e <i>q</i> discutidas na seção 3.5, bem como dos momentos magnéticos orbital e de spin dos íons de Mn, obtidos a partir dos cálculos das regras de soma para os espectros de XMCD nas bordas <i>L</i> _{2,3} do Mn.	84
Tabela 4-3 – Resultados obtidos a partir das curvas <i>M</i> (<i>T</i>) e <i>M</i> (<i>H</i>).	92
Tabela 4-4 – Valores obtidos a partir das curvas ρ (<i>T</i>) e ρ (<i>H</i>).	96

LISTA DE ABREVIACOES

AC	<i>Alternating Current</i>
AFM	Antiferromagnético
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
CRTI	Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação
CW	Curie-Weiss
DLS	<i>Diamond Light Source</i>
DRX	Difração de Raios X de p
FC	<i>Field Cooled</i>
FIM	Ferrimagntico
FM	Ferromagnético
GMR	<i>Giant Magnetoresistance</i>
GKA	Goodenough-Kanamori-Anderson
HS	<i>High Spin</i>
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
LS	<i>Low Spin</i>
LCMRO	LaCaMnRuO ₆
PD	Perovskita Dupla
PPMS	<i>Physical Property Measurement System</i> ®
RR	Refinamento Rietveld
VSM	Magnetômetro de Amostra Vibrante
XAS	<i>X Ray Absorption Spectroscopy</i>
XMCD	<i>X Ray Magnetic Circular Dichroism</i>
ZFC	<i>Zero Field Cooled</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	20
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1. Perovskitas.....	23
2.1.1. <i>Half-Metals</i>	29
2.2. Ordenamentos Magnéticos	32
2.2.1. Paramagnetismo	34
2.2.2. Ferromagnetismo	38
2.2.3. Antiferromagnetismo.....	41
2.2.4. Ferrimagnetismo.....	42
2.3. Interações Magnéticas	44
2.3.1. Interação de Troca Direta	44
2.3.2. Interação de Troca Indireta.....	50
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	54
3.1. Crescimento das Perovskitas $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ por Reação de Estado Sólido	54
3.2. Difração de Raios X	55
3.2.1. Método de Rietveld	60
3.3. Absorção de Raios X	64
3.4. Medidas de Magnetização e de Resistividade Elétrica.....	68
3.5. Dicroísmo Circular Magnético de Raios X	72
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	77
4.1. Caracterização Estrutural.....	77
4.2. Absorção de Raios X	80
4.2.1. Investigação dos Estados de Oxidação do Mn e do Ru.....	80
4.2.2. Dicroísmo Circular Magnético de Raios X	82
4.3. Magnetometria.....	87

4.3.1.	Magnetização em Função da Temperatura	87
4.3.2.	Magnetização em Função do Campo Magnético	92
4.4.	Resistividade Elétrica: $\rho(T)$ e $\rho(H)$	93
4.5.	Discussão	98
5.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	103
6.	APÊNDICE	105
6.1.	Produtos Diretamente Relacionados à Tese	105
6.2.	Produtos Indiretamente Relacionados à Tese	105
6.3.	Momento Magnético Total: Diamagnetismo.....	105
6.4.	Termo Zeeman Orbital: A Origem do Paramagnetismo	112
6.5.	Potencial Vetor Magnético	120
6.6.	Temperatura de Néel e Temperatura de Curie-Weiss	121
6.7.	Derivada de $\sinh(\mathbf{ay})$	124
6.8.	Limite de $\mathbf{coth}(\mathbf{y})$ para $\mathbf{y} \ll \mathbf{1}$	124
6.9.	Ajuste Linear com a Lei de Curie-Weiss.....	125
7.	REFERÊNCIAS	127

1. INTRODUÇÃO

A sociedade é marcada por avanços grandiosos na tecnologia de máquinas de rápido processamento e de alta capacidade de leitura e armazenamento de dados. Tais avanços vão continuar existindo porque as pessoas, a indústria e a ciência estarão sempre interessadas em materiais e dispositivos que sejam ainda melhores. Neste sentido, os chamados materiais magnéticos ocupam sempre uma posição de destaque com importantes propriedades e fenômenos magnéticos intrínsecos.

Em 1988, Albert Fert e Peter Grünberg reportaram a descoberta de um interessante fenômeno no transporte eletrônico de super redes magnéticas de Fe e Cr. Tal trabalho, disruptivo na ciência contemporânea, descreve alterações na resistência elétrica em finas camadas ferromagnéticas e antiferromagnéticas quando submetidas a aplicação de um campo magnético externo¹. Este interessante fenômeno ficou conhecido como magnetorresistência gigante (GMR, do inglês *Giant Magnetoresistance*) e, por ter sido bastante importante na evolução tecnológica de dispositivos eletrônicos de armazenamento em discos rígidos, rendeu em 2007 aos pesquisadores o prêmio Nobel de Física².

Desde então, o efeito da magnetorresistência tem sido extensivamente estudado em diversos tipos de sistemas físicos devido às suas potenciais aplicações tecnológicas em dispositivos dos campos da eletrônica e spintrônica (ou eletrônica de spin), tais como: sensores, junções túnel, memórias magnetorresistivas, válvulas de spin, cabeçotes de leitura e gravação magnética³⁻⁸. Neste contexto, os óxidos de metais de transição que se formam em estrutura perovskita são particularmente interessantes devido à sua capacidade de acomodar íons com diferentes cargas e raios iônicos. Nelas, a forte correlação entre as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas costumam levar a outros fenômenos interessantes, como multiferroicidade⁹, supercondutividade¹⁰, comportamento meio-metálico¹¹, o efeito *exchange bias* espontâneo¹², entre outros.

As manganitas, AMnO_3 , estão entre as perovskitas mais estudadas devido às suas interessantes propriedades físicas e potenciais aplicações tecnológicas. Historicamente, novas teorias foram desenvolvidas para explicar particularidades do seu rico diagrama de fases, resultando em conceitos como a interação de dupla-troca e os polarons Jahn-Teller⁸. Nas séries $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) por exemplo, observa-se transição metal-isolante e

magnetorresistência colossal para $x \sim 0.3$, que costumam ser atribuídas ao acoplamento ferromagnético (FM) resultante das interações de dupla-troca $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$ que se dão via orbitais e_g ¹³.

Nas perovskitas à base de Ru, ARuO_3 , também são encontrados interessantes fenômenos, como por exemplo o ferromagnetismo itinerante observado no SrRuO_3 ¹⁴ ou mesmo a supercondutividade reportada para o composto de estrutura similar (fase Ruddlesden-Popper) Sr_2RuO_4 ¹⁵.

Logo, a partir do que foi mencionado até agora a respeito das propriedades das manganitas e das perovskitas à base de Ru, é natural esperarmos interessantes fenômenos em perovskitas que apresentem, em sua estrutura, combinações desses metais de transição, o que se comprova através de uma inspeção da literatura. Porém, a maioria dos trabalhos reportados estiveram focados em manganitas levemente dopadas com Ru¹⁶, enquanto nos estudos de sistemas com iguais proporções de Mn e Ru, $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$, o foco principal esteve nos compostos com concentrações $x = 0.5$ e 1.0 do íon dopante A^{17,18}.

Tais estudos apontam variações nos estados de valência do Mn e do Ru para compostos com diferentes íons no sítio A de modo que, nos sistemas $\text{AMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$, quando $\text{A} = \text{Sr}^{2+}$ temos um antiferromagnético (AFM) semiconductor que apresenta ordenamento orbital devido ao caráter Jahn-Teller dos íons Mn^{3+} presentes na estrutura¹⁹, enquanto que para $\text{A} = \text{Ca}^{2+}$ as distorções estruturais suprimem o ordenamento orbital, levando o sistema a apresentar ferrimagnetismo (FIM) devido ao acoplamento entre Mn^{4+} e Ru^{4+} ser AFM¹⁷. Por outro lado, em $\text{La}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ os compostos com $\text{A} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$ são isolantes FM, com temperaturas de ordenamento $T_C \sim 200$ K sendo geralmente atribuídas ao acoplamento FM $\text{Mn}^{3+} - \text{Ru}^{4+}$ (o oxigênio intermediador foi omitido, por simplicidade)^{18,20}. Não há, porém, consenso na literatura no que diz respeito aos mecanismos que regem as interações de troca entre o Mn e o Ru nesses materiais. Alguns trabalhos sugerem acoplamento FM entre Mn^{3+} e Ru^{4+} e o associam ao caráter estendido e delocalizado dos orbitais $4d e_g$ do Ru, permitindo assim seu acoplamento com o $\text{Mn}^{3+} 3d e_g$ ¹⁸. Em outros estudos, argumenta-se que o acoplamento $\text{Mn}^{3+} t_{2g} - \text{Ru}^{4+} t_{2g}$ é o responsável pelo caráter FM deste sistema²⁰. Por outro lado, há também pesquisadores defendendo que o acoplamento $\text{Mn}^{3+} t_{2g} - \text{Ru}^{4+} t_{2g}$ é AFM, resultando em FIM¹⁷, e há ainda trabalhos sugerindo que o comportamento FM nestes compostos poderia ser explicado através do magnetismo associado a elétrons itinerantes²¹.

Para se alcançar o entendimento das interações de troca que regem a física das perovskitas à base de Mn e Ru, é necessária uma detalhada investigação não apenas dos

materiais descritos acima, mas também de novos compostos. Como dito, pouca atenção foi destinada até hoje à região intermediária, $1.0 \leq x \leq 2.0$, do sistema $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{MnRuO}_6$, e aqui reside a motivação deste trabalho, que investiga as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas deste sistema nestas concentrações de dopante e quando $\text{A} = \text{Ca}$ através de técnicas espectroscópicas utilizando luz síncrotron, acompanhadas de outros experimentos como difração de raios X, magnetometria convencional, resistividade elétrica em função da temperatura e do campo magnético, entre outras.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Perovskitas

Em 1839, na região dos Urais, Rússia, o mineralogista Gustav Rose (1798-1873) descobriu na natureza o mineral titanato de cálcio, CaTiO_3 . Por apresentar uma estrutura cristalina única, esta descoberta deu origem a uma nova classe de materiais, chamada de perovskita em homenagem ao mineralogista Lev A. Perovski (1792-1856). As perovskitas são materiais com estrutura cristalina de estequiometria ABX_3 , em que A e B representam cátions metálicos com o raio iônico de A sendo geralmente maior que o de B; e X, um ânion não metálico, que permite classificá-las como haletos, nitratos, sulfatos e óxidos, sendo o último caso, os compostos óxidos ABO_3 , os sistemas mais conhecidos e estudados.

As perovskitas se tornaram ao longo dos anos objeto de muito estudo por apresentarem variados efeitos elétricos e magnéticos intrínsecos, como, a multiferroicidade, o efeito *Exchange Bias* Espontâneo²²⁻²⁵, a supercondutividade²⁶, o tunelamento quântico²⁷, entre outros fenômenos naturais muito importantes na tecnologia de novos dispositivos eletrônicos e spintrônicos, tais como células solares²⁸, *LEDs*²⁹, detectores de luz³⁰, baterias³¹, catalisadores³², sensores³³, junções túnel³⁴, memórias magnetorresistivas³⁵ e válvulas de spin³⁶. O efeito da magnetorresistência investigado neste trabalho é apenas um dentre os interessantes fenômenos magnéticos observados nestes sistemas.

A principal característica das perovskitas é a estrutura cristalina constituída por arranjos octaédricos que se repetem ao longo de todo o material. Essa rede cristalina permite que elas sejam estudadas a partir de uma célula unitária, que contém informações importantes de simetria, posições, distâncias e ângulos de ligação entre os íons da rede. Muitos dos materiais se cristalizam com simetria próxima à estrutura ideal cúbica. No entanto, devido a diferentes fatores, tais como tensões, pressão e temperatura, substituição iônica, frequentemente as perovskitas sofrem distorções que levam a estruturas com simetria mais baixa, como tetragonal, trigonal, romboédrica, ortorrômbica, entre outras^{37,38}.

Uma das maneiras mais comuns de ilustrar a estrutura perovskita é através de um diagrama que mostra a configuração dos átomos em uma célula unitária cúbica simples. A Figura 1(a) mostra, a título de elucidação, a estrutura do óxido SrTiO_3 na temperatura

ambiente³⁸, em que os íons A (Sr), geralmente maiores, localizam-se nos vértices do cubo, enquanto o íon B (Ti) encontra-se no centro da célula unitária. Nas faces do cubo estão os íons X (O), que formam um octaedro ao redor do íon central. A Figura 1(b) é uma outra maneira de visualizar a estrutura cristalina da perovskita. Nela, é possível entender que os íons B estão indiretamente ligados entre si, sendo intermediados pelos íons de O, e formando as ligações B — O — B. Nos materiais de interesse do ponto de vista de propriedades magnéticas e de transporte elétrico, geralmente o íon B é um metal de transição que apresenta momento magnético não nulo. Esses elementos químicos, localizados na parte central da tabela periódica, têm características que os diferenciam dos demais elementos, como elétrons desemparelhados na camada de valência em orbitais *d*, múltiplos estados de oxidação, densidades e pontos de fusão elevados e formam complexos de coordenação com moléculas doadoras de elétrons.

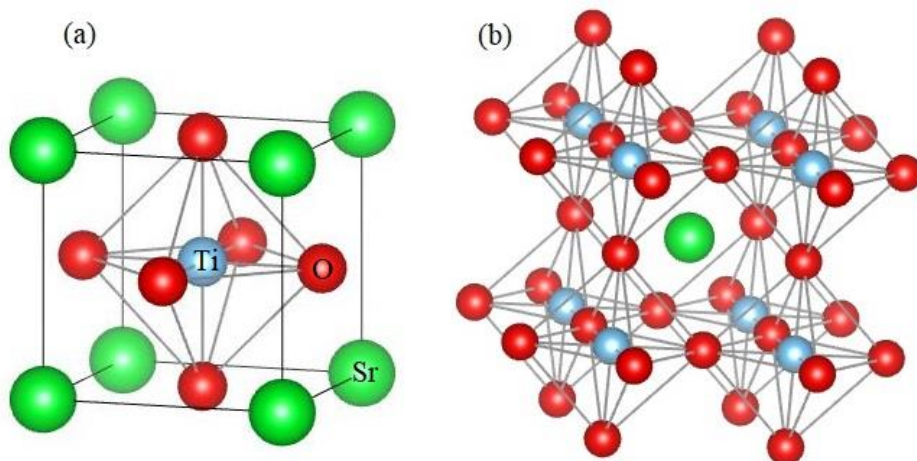


Figura 1 - (a) Célula unitária de uma perovskita ABX_3 com arranjo cúbico $A = Sr$, $B = Ti$ e $X = O$. O átomo B ocupa o centro do célula e forma um octaedro (BO_6) com os oxigênios das faces; (b) o átomo A possui oito octaedros BO_6 vizinhos.

As perovskitas são propensas a alterações estruturais quando diferentes elementos são substituídos em sua composição química. Tais substituições são geralmente realizadas nos sítios A e B de sua estrutura. Esta é uma prática comum utilizada em diversos trabalhos para modificar as propriedades de um material, visando criar compostos com características específicas importantes³⁹⁻⁴². Isso é possível devido à forte correlação entre a estrutura e as demais propriedades físicas dos materiais, sendo a maneira como os átomos se organizam ao longo da estrutura cristalina determinante no comportamento da perovskita em diferentes condições e aplicações⁴³.

A Perovskita Dupla (PD), que tem particular relevância nos compostos investigados nesta pesquisa, surge a partir da substituição catiônica parcial (50%) do elemento no sítio B da perovskita simples. Muitas vezes, substituições parciais ou totais no sítio A também ocorrem, a fim de alterar propriedades estruturais e eletrônicas específicas do sistema de interesse. Nesta narrativa, a PD pode ser compreendida como uma superestrutura ordenada da perovskita simples, mas constituída por dois diferentes íons de metais de transição em iguais concentrações. Afinal, este caso particular de estrutura, com fórmula estequiométrica $A'_2-xA''_xB'B''X_6$ tem geralmente elementos de terras raras ou alcalinos terrosos ocupando os sítios A' e A'', que no caso de uma estrutura cúbica, estão localizados nos vértices dos cubos, enquanto os metais de transição B' e B'' se alternam nos centros de octaedros formados pelos ânions X, resultando em arranjos octaédricos B'X₆ e B''X₆ que se alternam ao longo da rede⁴⁴.

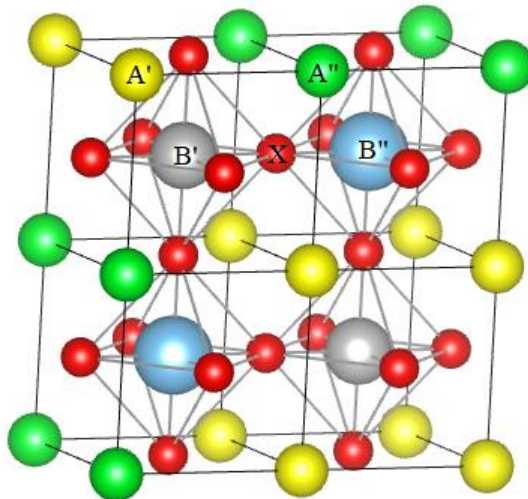


Figura 2 – A representação da estrutura de uma Perovskita Dupla com arranjo cúbico, tal que os átomos A' e A'' estão localizados nos vértices dos cubos, os elementos B' e B'' ocupam os centros, de modo que formam os octaedros B'X₆ e B''X₆ com os ânions das faces.

Conhecer a forma e a orientação dos orbitais ligantes de um íon em uma rede cristalina é muito importante no estudo das propriedades eletrônicas dos materiais. Nos óxidos de perovskitas isso não é diferente, estudar os orbitais ligantes *d* dos metais de transição B' e B'' é fundamental para o entendimento de como esses íons interagem entre si e como se dão os mecanismos microscópicos de transporte eletrônico. Esses elementos geralmente apresentam os orbitais *d* parcialmente preenchidos, o que lhes confere características magnéticas geralmente muito interessantes em diversas aplicações.

Graças à mecânica quântica ondulatória desenvolvida no século XX, que estabeleceu um conjunto de leis e princípios que regem os sistemas atômicos e subatômicos, exercendo papel fundamental no entendimento da configuração eletrônica dos elementos químicos, é possível compreender melhor as regiões de maior probabilidade de encontrar os elétrons orbitando o núcleo atômico e obter informações adicionais a respeito do nível de energia de cada um desses orbitais atômicos.

Existem cinco orbitais d distintos⁴⁵ disponíveis para acomodar os elétrons de valência de um metal de transição, cada um com uma orientação específica no espaço tridimensional, conforme mostrado na Figura 3. Três desses orbitais, d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , apresentam seus lobos posicionados ao longo de quadrantes, enquanto o orbital $d_{x^2-y^2}$ possui seus lobos posicionados ao longo dos eixos x e y . Diferentemente dos demais, o quinto orbital, d_{z^2} tem apenas dois lobos posicionados ao longo do eixo z e uma região de probabilidade com a forma de um disco posicionado no plano xy . Essas orientações distintas no espaço fazem com que, quando o metal de transição é inserido em uma rede cristalina, a intensidade da repulsão eletrostática atuando em cada orbital seja diferente.

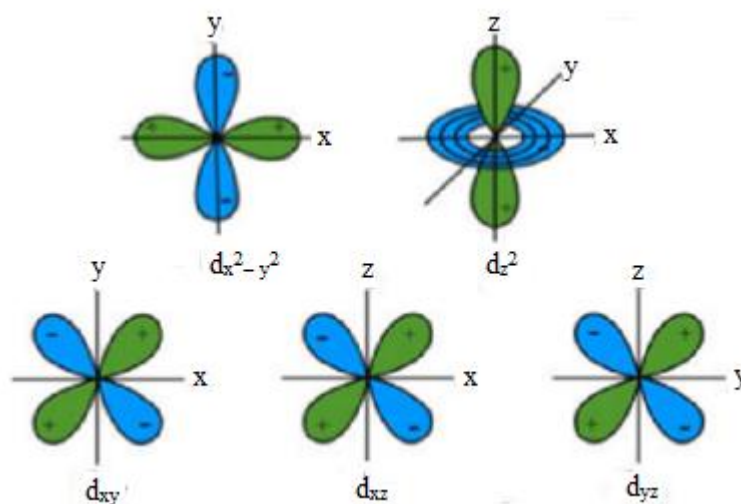


Figura 3 – As orientações espaciais possíveis dos orbitais d de um metal de transição. Figura extraída⁴⁶.

Um detalhe importante a ser observado a respeito da estrutura de um óxido de perovskita é que o metal de transição, que se encontra rodeado por seis íons de O, sofre a ação de um campo cristalino. Esse campo, gerado pelos ânions de O atua nos elétrons ligantes do metal, o que por sua vez altera a energia dos orbitais d e faz com que esses orbitais sejam separados em dois níveis diferentes. Um duplete de mais alta energia e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}) e um tripleto de mais baixa energia t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz})⁴⁵.

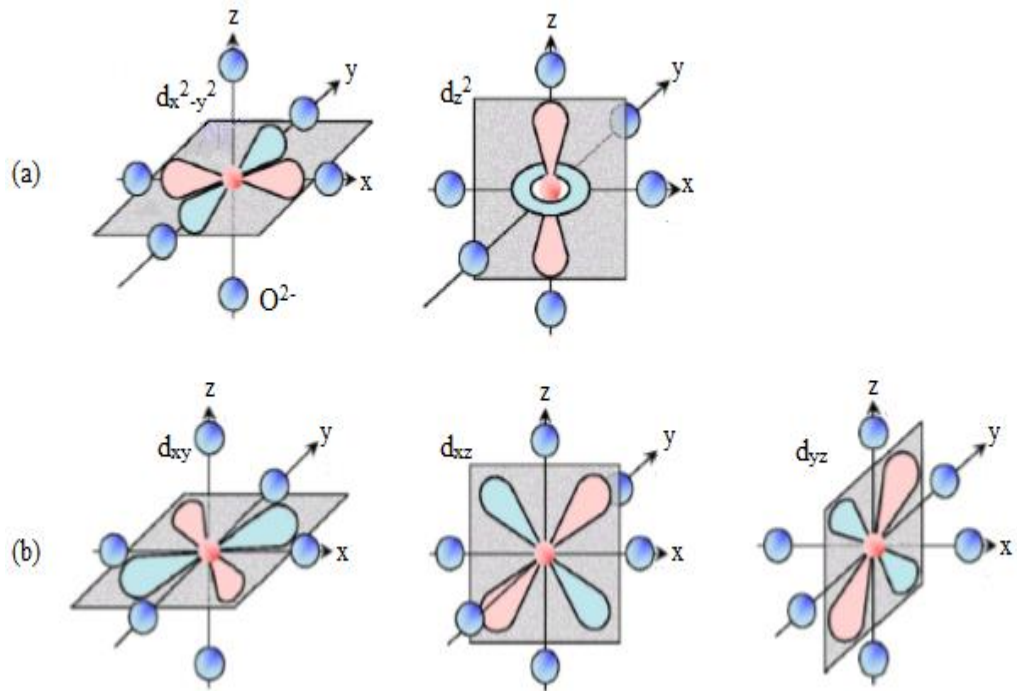


Figura 4 – Orbitais d cercados por íons de O em coordenação octaédrica. Em (a) existe uma repulsão coulombiana mais forte porque os lobos dos orbitais d estão sobre os eixos, fazendo com que esses orbitais fiquem mais próximos dos orbitais p dos oxigênios ligantes e em (b) há uma repulsão mais fraca porque os lobos dos orbitais d estão espacialmente posicionados fora dos eixos, resultando em distâncias maiores em relação aos oxigênios ligantes. Figura extraída⁴⁷.

Ao se realizar substituições catiônicas nos sítios A e/ou B de um óxido de perovskita, quebras adicionais de degenerescência podem ocorrer nos orbitais e_g e t_{2g} (Figura 5). Isso pode acontecer devido a distorções sofridas pelo octaedro BO_6 . Os exemplos mais conhecidos são as distorções de Jahn-Teller, que podem resultar em um alongamento ou um achatamento do octaedro BO_6 ao longo de um de seus eixos de simetria a fim de garantir maior estabilidade à estrutura da perovskita.

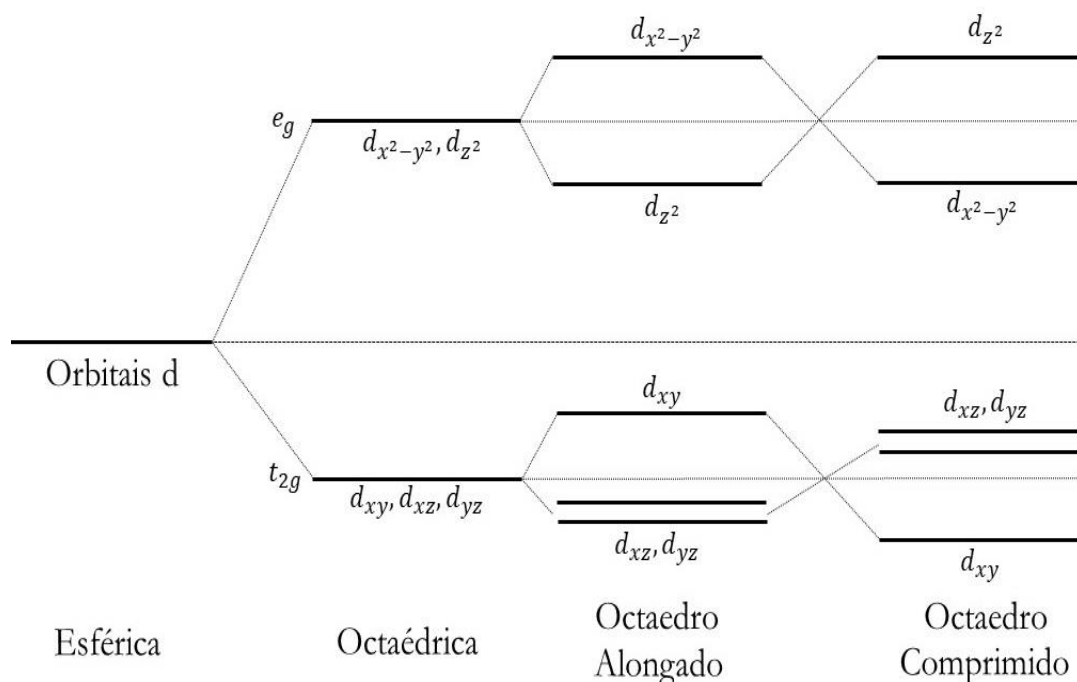


Figura 5 – Quebra de degenerescência dos orbitais d em complexos octaédricos e distorção Jahn-Teller. Figura modificada³⁸.

A distribuição eletrônica nos orbitais e_g e t_{2g} de íons de metais de transição em coordenação octaédrica que têm até três elétrons na camada d é relativamente simples, pois ocorre seguindo as regras de Hund, que são princípios fundamentais da mecânica quântica que descrevem como os elétrons se organizam nas camadas eletrônicas para formar complexos estáveis de número máximo de spins paralelos e com configuração de mínima energia. No entanto, se o íon metálico possuir quatro ou mais elétrons na camada d , então a distribuição eletrônica nos orbitais e_g e t_{2g} dependerá da relação entre a repulsão coulombiana intra-orbital (dada pelas regras de Hund) e o efeito do campo cristalino. Para compreender este caso, toma-se como exemplo o íon Co^{3+} que apresenta quatro elétrons na camada d . Sabe-se das regras de Hund que os três primeiros elétrons naturalmente ocuparão os três orbitais t_{2g} com spins paralelos. Já para o quarto elétron, se a diferença de energia entre os orbitais e_g e t_{2g} for pequena em comparação com a repulsão coulombiana intra-orbital, então este elétron ocupará um dos orbitais de mais alta energia, e_g , em uma configuração chamada de Spin Alto (do inglês, *High Spin* – HS). Caso contrário, se o efeito do campo cristalino for mais forte, então o quarto elétron ocupará um dos orbitais t_{2g} , com spin oposto ao dos demais elétrons, em uma configuração denominada de Spin Baixo (do inglês, *Low Spin* – LS).

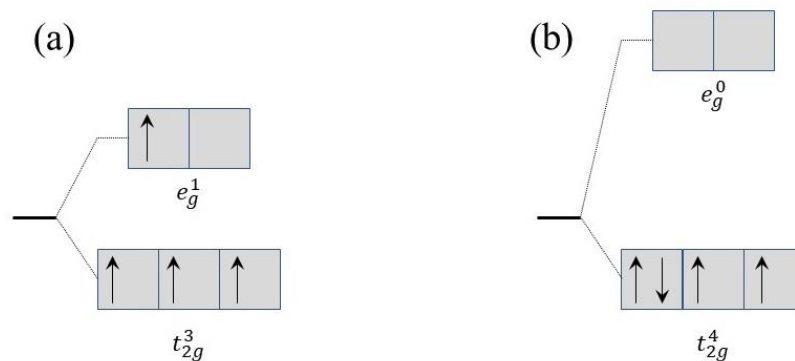


Figura 6 – Configuração eletrônica de um íon d^4 para (a) spin alto, com $S = 2$ e (b) spin baixo, com $S = 1$. Figura modificada⁴⁸.

No caso do íon Mn^{3+} ($3d^4$), que é de particular interesse neste trabalho, o efeito do campo cristalino é pequeno em comparação com a repulsão coulombiana intra-orbital, fazendo com que este íon se apresente na configuração HS. Já para o Ru^{4+} ($4d^5$), também importante para os interesses desta pesquisa, ocorre o oposto, isto é, o efeito do campo cristalino é bastante pronunciado, fazendo com que este íon se apresente na configuração LS.

2.1.1. Half-Metals

Os materiais meio-metálicos (*half-metals*, do inglês) apresentam para uma determinada orientação de spins, comportamento típico de sistemas isolantes, enquanto que para outra orientação de spins o comportamento é típico de sistemas metálicos. A Figura 7 (c) ilustra a densidade de estados do CrO_2 , que é um *half-metal*. Nesse sistema existe um *gap* de energia separando os estados ocupados e os estados desocupados quando a configuração é *spin down*, enquanto que para a configuração *spin up* o *gap* é inexistente. Essas diferentes densidades de estados mostram que o transporte eletrônico em um *half-metal* é determinado pela orientação relativa entre os spins.

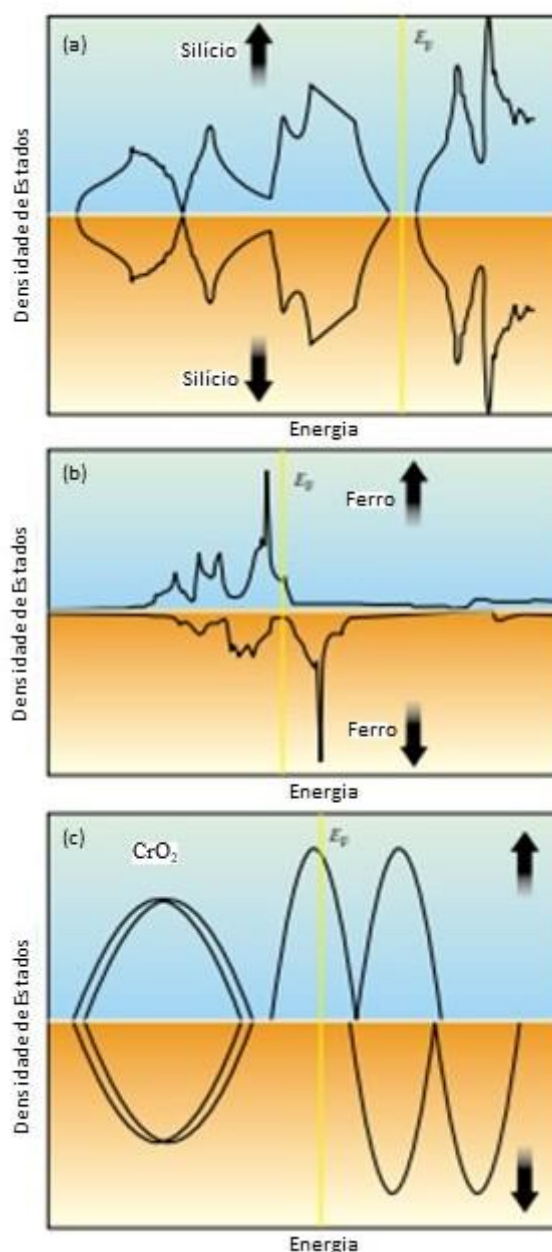


Figura 7 – Densidade de Estados em função da Energia de um material (a) isolante (b) metálico e (c) meio metálico. Figura modificada⁴⁹.

Um grupo de perovskitas que desperta grande interesse científico devido às suas potenciais aplicações tecnológicas são as chamadas perovskitas meio-metálicas. Os compostos das séries $A_2\text{FeMoO}_6$ e $A_2\text{FeReO}_6$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$ e Ba), por exemplo, se destacam por apresentarem temperaturas de transição muito altas e propriedades de transporte eletrônico com spin-dependência⁵⁰. As perovskitas $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ e $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ são ambas meio-metálicas e bastante conhecidas por apresentarem magnetorresistência de tunelamento intergrãos^{11,50}. No caso do $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, cálculos de teoria do funcional de densidade (DFT) indicaram uma

densidade de estados para spin *down* presente no nível de Fermi e um *gap* nesse nível para spin *up*, sendo a banda de spin *up* majoritariamente composta pelas hibridizações entre elétrons *d* do Fe e estados *p* do oxigênio, e outras hibridizações minoritárias acima do nível de Fermi entre *p* e orbitais t_{2g} e e_g do Mo. Para a configuração de spin *down*, o DFT indicou que no nível de Fermi a banda é ocupada por estados *p* do oxigênio e orbitais t_{2g} do Mo e Fe¹¹. A grande maioria das perovskitas duplas meio-metálicas resulta de uma combinação entre íons 3*d* com elétrons localizados e íons de metais de transição 4*d*/5*d* com elétrons delocalizados onde estados de valência mista são comumente observados^{11,44,51,52}. As perovskitas duplas Sr₂CrReO₆ e Sr₂CrOsO₆ também se destacam por apresentarem temperaturas de ordenamento magnético ainda maiores que as encontradas nos sistemas FeMo/Re⁵²⁻⁵⁴.

Em algumas das perovskitas duplas ordenadas citadas acima, como as já bastante conhecidas Sr₂FeMoO₆ e Sr₂FeReO₆, foi observado que a dopagem com elétrons nos metais de transição, alcançada através da substituição parcial de Sr²⁺ por La³⁺, resulta em significativos aumentos nas temperaturas de ordenamento magnético dos sistemas, de aproximadamente 70 K/*e*⁻ na série Sr_{2-x}La_xFeMoO₆⁵⁵ e 140 K/*e*⁻ na série Sr_{2-x}La_xFeReO₆⁵⁶. Tal aumento é atribuído à diminuição da distância de ligação entre os metais de transição e os oxigênios, causada pela diminuição dos parâmetros de rede *a*, principalmente, ao aumento na densidade de estados de spin minoritário no nível de Fermi. Estas variações levam ao fortalecimento das hibridizações Fe—O—Mo/Re, causando significativo aumento da *T_C*.

Por outro lado, estas substituições químicas no sítio A levam a um inevitável aumento da desordem catiônica nos sítios do Fe e Mo/Re. Disto resulta uma supressão parcial do caráter meio-metálico dos sistemas, atribuída ao fato de as interações antiferromagnéticas Fe—O—Fe trazidas pela desordem levarem ao povoamento dos níveis spin *up* no nível de Fermi. Neste contexto, acreditamos que os compostos à base de Mn e Ru investigados nesta tese representam uma importante exceção à classe de perovskitas duplas meio metálicas pois, como será discutido oportunamente, as possíveis interações Mn—O—Mn trazidas pela desordem podem ser ferromagnéticas, a depender das valências dos íons de Mn presentes no sistema. Isto acarretará importantes consequências para as propriedades de magneto-transporte do sistema de interesse.

2.2. Ordenamentos Magnéticos

Os materiais magnéticos deslumbram a humanidade desde a Grécia Antiga, quando ocorreram as primeiras observações experimentais de Tales com a magnetita, que percebeu que este mineral tem a capacidade de atrair objetos de ferro. Contudo, a compreensão científica do magnetismo como uma propriedade inerente de alguns materiais, só pôde ser alcançada mais tarde, ao longo dos séculos seguintes, com contribuições significativas de diversos cientistas. A partir do século XIX, com a consolidação da hipótese atômica e, posteriormente, com o desenvolvimento da mecânica quântica, teorias e modelos mais sofisticados conseguiram descrever o comportamento magnético dos materiais. O desenvolvimento de técnicas avançadas como espectroscopia magnética nuclear, microscopia de força magnética e técnicas de ressonância magnética, permitiram observações e medições mais detalhadas dos materiais em níveis atômicos e subatômicos. O uso de computadores de alto desempenho e técnicas de modelagem permitiram a simulação precisa do comportamento magnético de uma ampla variedade de materiais, ajudando os pesquisadores a compreenderem melhor as interações magnéticas em escalas atômicas e moleculares.

Sabe-se hoje, por exemplo, que os materiais magnéticos são constituídos por um número da ordem da constante de Avogadro de momentos de dipolos magnéticos, que podem interagir entre si e com um campo magnético externo, de maneira ainda que a agitação térmica das moléculas pode interferir significativamente nesse processo. Os materiais magnéticos podem ser classificados⁵⁷ de acordo com suas características intrínsecas⁵⁸ em diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos, ferrimagnéticos entre outros⁵⁹.

O momento de dipolo magnético presente em cada átomo do material é chamado de momento total $\vec{\mu}_J$, sendo escrito como

$$\mu_J = -\frac{\mu_B}{\hbar} gJ \quad (2-1)$$

Esse momento resulta das contribuições dos momentos de dipolo magnético orbital $\vec{\mu}_L$ e de spin $\vec{\mu}_S$ do átomo. Para aqueles leitores menos atarefados e que gostam de demonstrações matemáticas, foi realizado um breve desenvolvimento matemático no Apêndice 6.1 a respeito dessa fundamentação teórica.

Para uma quantidade N de átomos ao longo de uma rede, a variação do momento magnético orbital é escrita como

$$\Delta\mu_L = N \sum_{i=1}^Z \Delta\mu_i = -\frac{Ne^2B}{6m} \sum_{i=1}^Z r_i^2 \quad (2-2)$$

mostrando que os materiais magnéticos reagem com variações de momento antiparalelas a um campo externo aplicado (veja demonstração no Apêndice 6.3).

O ordenamento magnético em escala macroscópica e a classificação dos materiais magnéticos podem ser melhor compreendidos a partir da definição de uma densidade volumétrica de momentos magnéticos, chamada de Magnetização (\vec{M}). Esta grandeza pode ser medida em laboratório através de técnicas experimentais de magnetometria, de modo que a magnitude de \vec{M} é monitorada à medida que o composto estudado é aquecido ou resfriado na presença de um campo magnético externo [M(T)], ou quando um campo externo varia [M(H)].

Sendo a magnetização definida como a densidade de momentos de dipolos magnéticos por unidade de volume, fica evidente a partir da expressão (2-2)

$$\Delta M = \frac{\Delta\mu}{V} = \frac{-\frac{Ne^2B}{6m} \sum_{i=1}^Z r_i^2}{V} = -\frac{N e^2 B}{V 6m} \sum_{i=1}^Z r_i^2 \quad (2-3)$$

que nos materiais diamagnéticos a magnetização é contrária ao campo magnético aplicado.

Neste contexto, também é bastante comum estudar a resposta da magnetização por meio da susceptibilidade magnética do material, definida como

$$\chi = \lim_{\Delta H \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta M}{\Delta H} \right) \quad (2-4)$$

sendo χ um parâmetro adimensional e \vec{H} o chamado campo auxiliar ou campo externo, que não inclui a contribuição da magnetização intrínseca do material. A relação⁴⁵ entre \vec{H} e a indução magnética de um material que não tem magnetização é $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$, tal que μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo. Diante dessas informações, a susceptibilidade pode ser reescrita como

$$\chi = \mu_0 \frac{dM}{dB} \quad (2-5)$$

Portanto, a partir da equação acima e de (2-3) é possível encontrar a susceptibilidade diamagnética dos materiais devido ao magnetismo orbital

$$\chi = -\mu_0 \frac{N e^2}{V 6m} \sum_{i=1}^Z r_i^2 \quad (2-6)$$

sendo chamada de susceptibilidade de Larmor⁵⁷. Usando valores estimados para $\overline{r^2} \approx 10^{-20} \text{ m}^2$, $\frac{N}{V} \approx 5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ e tomando $Z = 10$, a ordem de grandeza dessa susceptibilidade é $\sim 10^{-5}$.

Observando as equações (2-2) e (2-3) é possível perceber que na natureza os materiais têm internamente uma tendência de se organizar para criar um campo antiparalelo ao campo magnético externo. Essas variações de momento magnético e de magnetização são sempre negativas e geralmente possuem ordem de grandeza muito pequena quando comparada a outras respostas magnéticas, sendo, portanto, considerada uma espécie de magnetismo fraco. Essas equações mostram ainda que a magnetização não existe na ausência de campo. Além da resposta diamagnética presente nos materiais, a seguir serão vistas outras maneiras da matéria reagir à aplicação de um campo externo.

2.2.1. Paramagnetismo

O termo Zeeman orbital,

$$H_1 = -\vec{\mu}_L \cdot \vec{B} \quad (2-7)$$

demonstrado no Apêndice 6.4 por meio de cálculo diferencial e vetorial, é um termo presente no Hamiltoniano de um elétron em uma região de campo eletrodinâmico. Este termo mostra que existe uma contribuição energética no Hamiltoniano de um elétron responsável por alinhar o momento magnético orbital paralelamente ao campo aplicado, resposta esta que tem comportamento oposto àquela tendência diamagnética discutida na seção anterior. Sistemas que se comportam desta maneira são os chamados materiais paramagnéticos. Tais materiais possuem em sua estrutura momentos magnéticos permanentes que se orientam aleatoriamente, resultando em magnetização nula quando não há um campo externo atuando (veja Figura 8). Segundo o modelo de Brillouin, detalhado no Apêndice 6.4, essa resposta paramagnética nos materiais quando $\frac{\mu_B g^2 B J}{k_B T} \ll 1$, é descrita pela expressão

$$\langle \mu_j^z \rangle = \frac{\mu_B^2 g^2 B J (J + 1)}{3 k_B T} \quad (2-8)$$

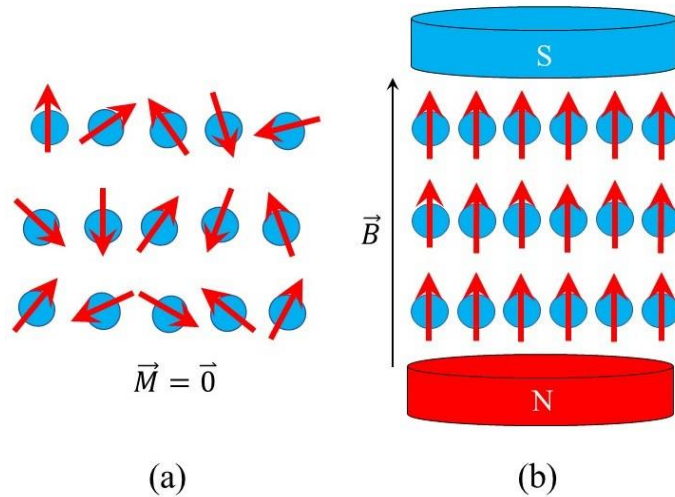


Figura 8 – Representação em (a) das direções aleatórias dos momentos magnéticos na ausência de campo, resultando em magnetização nula, e em (b) do alinhamento dos momentos magnéticos na presença de campo.

Sabendo que

$$\langle M \rangle = \frac{N}{V} \langle \mu_j^z \rangle = n \langle \mu_j^z \rangle \quad (2-9)$$

e da substituição de (2-8) em (2-9), é possível determinar que a magnetização é

$$\langle M \rangle = \frac{n \mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3k_B T} B \quad (2-10)$$

Uma vez que $B = \mu_0 H$, (2-10) pode ser reescrita como

$$\langle M \rangle = \frac{n \mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3k_B T} \mu_0 H \quad (2-11)$$

Fica evidente de (2-11) que um campo magnético aplicado sobre o material paramagnético consegue induzir razoavelmente bem a orientação de muitos momentos de dipolo em baixas temperaturas, que tenderão a se alinhar na direção e no sentido do campo por meio do Termo Zeeman descrito em (2-7), o que leva a valores positivos de susceptibilidade magnética. Entretanto, ao aumentar a temperatura do material, o ganho de energia térmica pode permitir que muitos destes momentos consigam se desprender do acoplamento paralelo para se orientarem de forma aleatória.

Sabendo que a susceptibilidade magnética é

$$\chi = \frac{dM}{dH} \quad (2-12)$$

pode-se a partir de (2-11) escrever a Lei de Curie

$$\chi = \frac{d}{dH} \left[\frac{n\mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3k_B T} \mu_0 H \right] \quad (2-13)$$

$$\chi = \frac{n\mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3k_B T} \mu_0 \quad (2-14)$$

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2-15)$$

tal que

$$C = \frac{n\mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3k_B} \mu_0 \quad (2-16)$$

Sabendo que do momento magnético efetivo $\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}$, a constante de Curie acima ainda pode ser escrita como

$$C = \frac{n\mu_B^2 \mu_{eff}^2}{3k_B} \mu_0 \quad (2-17)$$

Considerando $n \approx 5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$, $\mu_B \approx 9,27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$, $\mu_0 \approx 4\pi \times 10^{-7} \text{ T} \cdot \text{m/A}$ e $k_B \approx 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, essa constante de Curie pode ser reescrita como, aproximadamente,

$$C \approx \frac{\mu_{eff}^2}{8} \quad (2-18)$$

Observa-se na equação (2-15) que um gráfico da inversa da susceptibilidade magnética é uma função linear de T que passa pela origem do sistema de coordenadas (veja a Figura 9). Entretanto, para a maioria dos materiais a inversa da susceptibilidade geralmente não intercepta a origem na região de baixas temperaturas. Isso ocorre porque geralmente estão presentes nos materiais interações de troca entre os íons magnéticos e contribuições do campo cristalino, que fazem com que os elétrons sofram transições entre níveis eletrônicos diferentes. Desta forma, a equação deve ser ajustada para representar adequadamente o magnetismo de muitos materiais. Essa correção é feita através da Lei de Curie-Weiss (CW)

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2-19)$$

tal que θ representa a temperatura de Curie-Weiss de cada material. Essa teoria, conhecida como Teoria de Campo Médio, foi proposta por Pierre Weiss no começo do século XX quando considerou que os momentos magnéticos da matéria poderiam interagir uns com os outros, de forma que essa interação aconteceria através de um campo proporcional à magnetização, $\vec{H}_m =$

$\gamma \cdot \vec{M}$, que ele mesmo denominou de campo molecular e γ seria uma constante do material. Neste contexto, o campo resultante sobre o momento deve ser então a soma entre o campo externo e o campo molecular, isto é, $\vec{H}_T = \vec{H}_m + \vec{H}$. Dito isso, a susceptibilidade se torna

$$\chi = \frac{M}{H_m + H} = \frac{C}{T} \quad (2-20)$$

$$\frac{1}{\frac{H_m}{M} + \frac{H}{M}} = \frac{C}{T} \quad (2-21)$$

$$\frac{1}{\frac{\gamma M}{M} + \frac{1}{\chi}} = \frac{C}{T} \quad (2-22)$$

$$\frac{1}{\gamma + \frac{1}{\chi}} = \frac{C}{T} \quad (2-23)$$

$$\frac{1}{\gamma + \frac{1}{C}} = \chi \quad (2-24)$$

$$\frac{C}{C\gamma + T} = \chi \quad (2-25)$$

o que escreve novamente a Lei de Curie-Weiss, mas agora sendo possível perceber que o parâmetro adicional θ tem relação com as interações magnéticas entre os íons, pois comparando (2-19) com (2-25), $\theta = -C \cdot \gamma$. O valor de θ é muito importante porque indica o tipo de interação entre os íons metálicos do material de acordo com a teoria de campo molecular. Se $\theta > 0$, então a interação será ferromagnética, de forma que \vec{H}_m e \vec{H} terão a mesma orientação, e, caso contrário, se $\theta < 0$, a interação será antiferromagnética, de modo que \vec{H}_m e \vec{H} terão sentidos contrários, o que resultará em um menor valor de susceptibilidade.

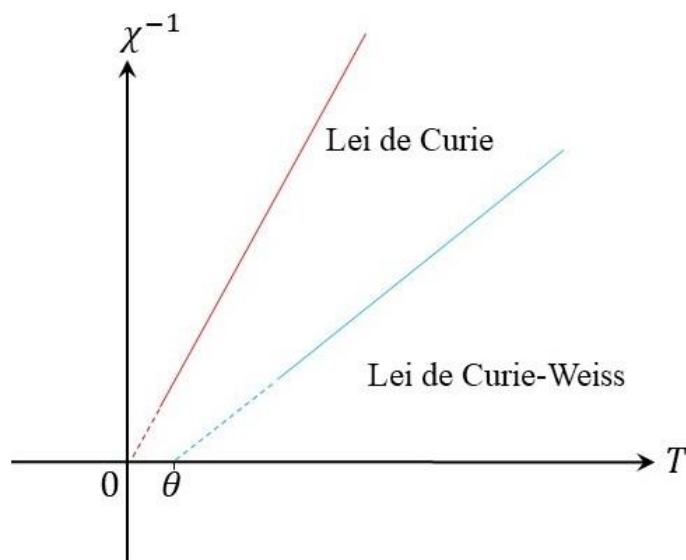


Figura 9 – A representação das curvas $\chi^{-1}(T)$ para um paramagneto segundo a Lei de Curie e para um ferromagneto acima de sua temperatura crítica de acordo com a Lei de Curie-Weiss.

2.2.2. Ferromagnetismo

Diferentemente dos materiais paramagnéticos, que apresentam magnetização macroscópica somente na presença de um campo externo aplicado e que possuem uma configuração de momentos orientados aleatoriamente na ausência dele, os chamados materiais ferromagnéticos (FM) podem apresentar magnetização mesmo na ausência de campo magnético aplicado. Tal espontaneidade acontece devido às interações de troca existentes entre os íons magnéticos presentes neste tipo de sistema, que fazem com que os momentos magnéticos de íons vizinhos acoplem-se de modo a se orientarem na mesma direção e sentido, resultando em uma magnetização não nula. No entanto, a configuração interna da maioria dos materiais FM é tal que os mesmos se dividem em pequenas regiões, os chamados domínios magnéticos, dentro dos quais os momentos em geral têm a mesma orientação, como mostra a Figura 10(a). Assim, existe uma magnetização resultante para cada domínio. Porém, os domínios costumam se orientar em direções distintas, resultando que estes materiais apresentam magnetização total nula na ausência de um campo externo. A magnetização espontânea dos materiais FM aparece abaixo de uma temperatura crítica ou quando um campo magnético externo é aplicado, podendo permanecer quando o campo é removido, a depender das características do material ferromagnético. O processo se inicia à campo nulo, em que cada

domínio magnético apresenta sua magnetização resultante, de maneira que as distintas magnetizações resultam numa magnetização total nula. À medida que um campo magnético é aplicado, esses diferentes domínios tendem a se alinhar favoravelmente ao campo, fazendo com que a magnetização cresça. Quanto mais intenso for o campo, maior será a magnetização total, embora essa magnetização chegue a um valor de saturação M_S . A partir deste estágio em que a magnetização para de crescer porque todos os domínios já se alinharam na mesma direção e mesmo sentido do campo aplicado, como mostrado na Figura 10(b), se o campo magnético for reduzido gradativamente até se tornar nulo novamente, o material FM poderá então exibir sua magnetização espontânea, também chamada de magnetização remanente M_R . Esta é uma de suas principais características, e que o torna diferente dos outros materiais. Isso acontece porque os domínios magnéticos não retornam totalmente à sua configuração inicial, alguns deles conseguem permanecer alinhados durante um tempo prolongado devido, principalmente, às interações de troca existentes entre os momentos magnéticos dos íons presentes neste sistema.

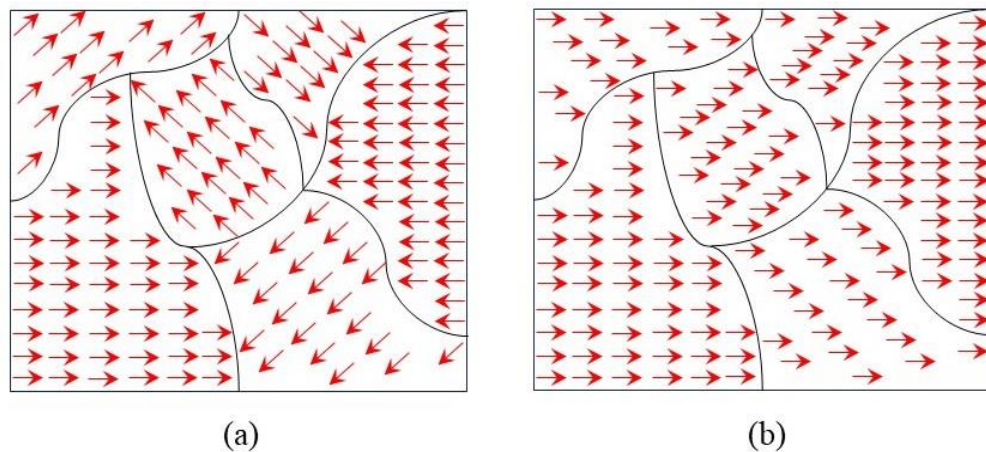


Figura 10 – A orientação dos momentos no interior dos domínios magnéticos (a) na ausência de campo externo e (b) quando um campo forte externo é aplicado.

A magnetização remanescente do material FM pode ser retirada à medida que um campo magnético é aplicado no sentido oposto ao do campo externo usado no início do processo. Este campo que desmagnetiza o material FM é chamado de campo coercivo H_C . Ele faz com que os domínios magnéticos adquiram novamente uma configuração de aleatoriedade. Quando este campo continua aumentando no sentido oposto, os domínios tendem outra vez a se alinhar favoravelmente a ele, resultando novamente em uma magnetização de saturação, de igual valor, mas de sentido contrário à primeira magnetização de saturação.

Este processo repetitivo de magnetizar e desmagnetizar o material FM produz uma curva característica dessa classe de materiais, a chamada curva de histerese magnética, $M(H)$, em que a magnetização do FM é observada em função de um campo magnético variável, como mostra a Figura 11(a). Quando essa histerese apresenta um H_C grande, o material é chamado de FM duro. Por outro lado, quando H_C é pequeno, a curva é estreita e o material é chamado de FM mole⁶⁰.

Outra curva muito importante no estudo de materiais magnéticos é a magnetização em função da temperatura, $M(T)$, mostrada na Figura 11(b). A agitação térmica também interfere nas interações de troca entre os íons magnéticos de um FM, de maneira que o acoplamento pode não se formar dependendo de quão agitados ficam esses íons, fazendo com que seus respectivos momentos magnéticos vibrem e fiquem orientados aleatoriamente, resultando numa magnetização que tende a ser nula à medida que a temperatura aumenta, como em um paramagneto. Isso acontece a partir de uma temperatura específica, chamada de temperatura crítica T_C . Por outro lado, abaixo dessa T_C , a agitação térmica não é suficiente para superar a tendência do ordenamento paralelo entre os momentos magnéticos dos íons, fazendo com que o material tenha ordenamento FM.

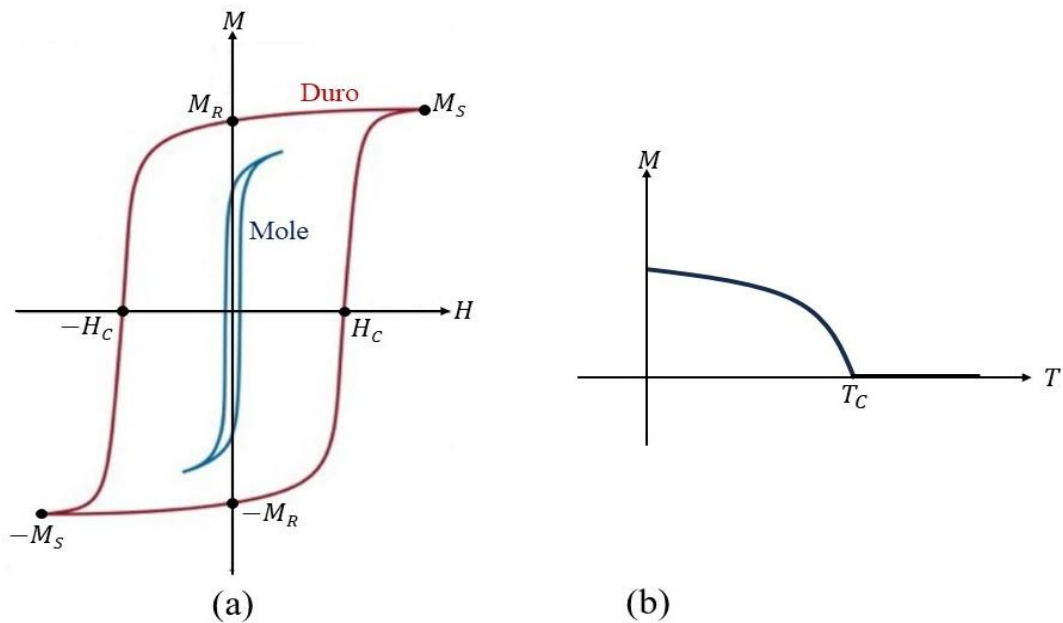


Figura 11 – Representação em (a) das curvas de histerese de um FM duro (vermelha) e de um FM mole (azul) onde estão evidentes as magnetizações de saturação M_S , as magnetizações remanentes M_R e os campos coercivos H_C . (b) da curva de magnetização de um FM em função da temperatura.

2.2.3. Antiferromagnetismo

Dentre os materiais magnéticos conhecidos, destacam-se também os materiais antiferromagnéticos, descritos pela primeira vez em 1932 por Louis Eugène Félix Néel usando a teoria de Campo Médio. Descrição tal que deu a Néel o reconhecimento internacional e contribuiu para que recebesse o prêmio Nobel de Física em 1970 pelos trabalhos fundamentais no antiferromagnetismo (AFM) e ferrimagnetismo (FIM), cujas descobertas levaram à importantes aplicações na física do estado sólido.

As interações entre os íons magnéticos no material AFM são tais que seus momentos se ordenam antiparalelamente, conforme ilustrado na Figura 12(a). Este tipo de acoplamento faz com que o material AFM apresente magnetização resultante nula em baixas temperaturas, uma vez que para cada momento magnético de uma rede existe outro de igual valor na mesma direção, mas no sentido contrário. Mesmo assim, o AFM pode apresentar magnetização não nula com a aplicação de um campo magnético. Isso acontece porque alguns dos íons conseguem se desprender do acoplamento antiparalelo para se alinhar na direção e no sentido do campo. Ainda assim, essa magnetização é pequena em virtude das fortes interações de troca entre os íons, que fazem com que muitos acoplamentos permaneçam formados antiparalelamente. À medida que a temperatura aumenta, o ganho de energia térmica permite que mais íons se desprendam do acoplamento antiparalelo com seus vizinhos e tendam a se alinhar ao campo, fazendo com que a magnetização do sistema aumente. É só a partir de uma temperatura crítica denominada temperatura de Néel T_N , que os íons magnéticos apresentam energia térmica suficiente para se desprenderem completamente da imposição do ordenamento antiparalelo entre as subredes, fazendo com que os momentos do material se comportem como os momentos de um paramagneto.

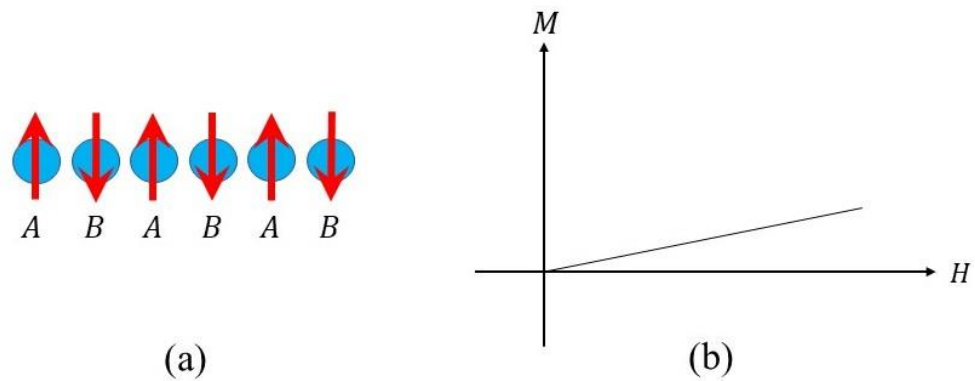


Figura 12 - Representação em (a) do acoplamento antiparalelo dos momentos magnéticos de duas subredes A e B em um material AFM e em (b) da Magnetização em função do campo.

2.2.4. Ferrimagnetismo

Os materiais ferrimagnéticos (FIM) podem ser entendidos como uma combinação de características ferromagnéticas e antiferromagnéticas. Em geral, tais materiais apresentam íons magnéticos distintos que tendem a se acoplar antiparalelamente, semelhante ao que acontece no AFM. Entretanto, como em geral os momentos magnéticos dos íons são diferentes, o acoplamento antiparalelo a partir das interações de troca resulta em uma magnetização resultante não nula, de maneira que abaixo da temperatura crítica suas curvas $M(H)$ e $M(T)$ se assemelham qualitativamente às curvas de magnetização de sistemas ferromagnéticos.

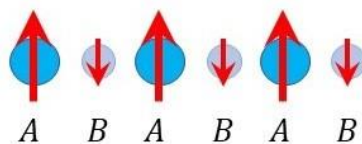


Figura 13 – Representação do acoplamento antiparalelo dos momentos magnéticos de duas subredes A e B em um material FIM.

Nos óxidos de perovskitas duplas o acoplamento ferrimagnético é bastante comum, pois existem nesses sistemas diferentes íons de metais de transição cujos momentos magnéticos podem se alinhar de forma antiparalela, resultando numa magnetização não nula. Na perovskita dupla $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$, por exemplo, a ligação entre o Fe^{3+} e o Mn^{3+} , cujos momentos magnéticos efetivos são, respectivamente, $5,9 \mu_B/f.u.$ e $5,0 \mu_B/f.u.$, é FIM quando o ângulo entre os

momentos é igual a 180° , o que leva a um momento resultante de $0,9 \mu_B/f.u.$, como indica a Figura 14.

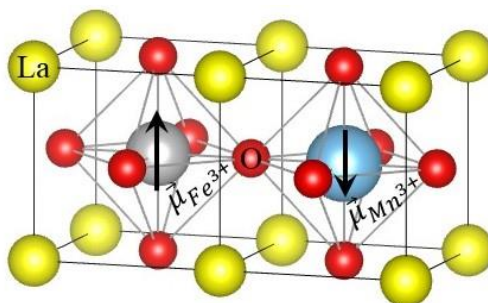


Figura 14 – Representação do acoplamento FIM entre os momentos magnéticos dos íons Fe^{3+} e Mn^{3+} na perovskita dupla $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$.

Assim como acontece com os materiais FM, os compostos FIM também podem apresentar magnetização espontânea. Isso acontece por causa das interações de troca entre momentos magnéticos vizinhos, que contribuem para a formação de regiões de domínios magnéticos onde os acoplamentos são antiparalelos, resultando em regiões de magnetização não nula. No entanto, essas magnetizações não nulas ficam em direções aleatórias, como mostrado na Figura 15(a), o que resulta, inicialmente, em ausência de magnetização no composto. A aplicação de um campo magnético externo faz com que parte dos momentos FIM do material se alinhem paralelamente ao campo, enquanto a outra parte continua antiparalela, em virtude da forte interação de troca entre os momentos vizinhos. Embora o campo continue aumentando, a magnetização para de crescer e atinge um valor de saturação, conforme Figura 15(b). Após esta etapa, o campo magnético pode ser retirado gradativamente para que o material fique com magnetização espontânea. Isso acontece porque os domínios magnéticos não conseguem retornar para a sua configuração inicial, devido aos mecanismos microscópicos de interações de troca entre os momentos, muitas regiões permanecem orientadas na mesma direção e sentido do campo de saturação.

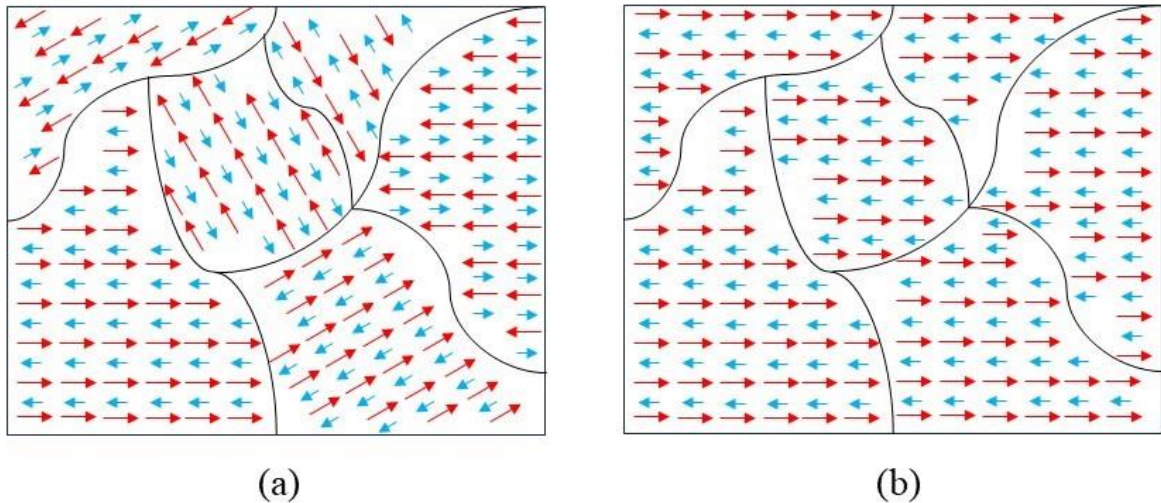


Figura 15 – A orientação dos momentos no interior dos domínios magnéticos (a) na ausência de campo externo e (b) quando um campo forte externo é aplicado

2.3. Interações Magnéticas

2.3.1. Interação de Troca Direta

A teoria de interação de troca entre os momentos de átomos vizinhos vem sendo desenvolvida por vários cientistas desde o início do século XX, com o nascimento da mecânica quântica. Uma contribuição significativa para o entendimento dos mecanismos microscópicos entre os spins foi realizada em 1928 por Werner Heisenberg, um físico alemão que introduziu o conceito de troca no contexto da teoria quântica. Além de Heisenberg, outros cientistas também contribuíram para a compreensão da interação de troca. Destacam-se J. H. Van Vleck e P. A. Dirac, que refinaram a teoria e ajudaram a estabelecer os alicerces da moderna teoria do eletromagnetismo.

No modelo de Heisenberg, a interação entre spins é tratada como uma troca de energia entre elétrons vizinhos, e foi desenvolvido segundo um formalismo com operadores de spin. A formulação da teoria de interação de troca, que dá origem ao famoso Hamiltoniano de Heisenberg, que será escrito ao final desta subseção, inclui a orientação relativa entre os spins. Antes de desenvolver tal formalismo, é interessante para o entendimento da discussão mostrar como estava a teoria antes da contribuição de Heisenberg.

Como ponto de partida, suponha um sistema de dois elétrons com estados de energia não degenerados que apresentem coordenadas de spin σ_1 e σ_2 e estejam localizados próximos um do outro, respectivamente, em \vec{r}_1 e \vec{r}_2 , conforme a Figura 16. Convencionalmente, σ pode ter valores +1 ou -1, tal que a projeção do spin em uma dada direção seja +1/2 ou -1/2, respectivamente.

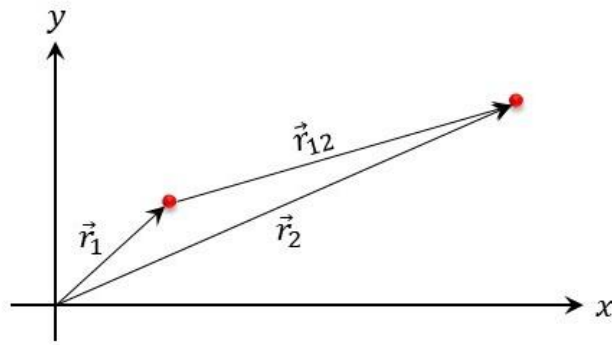


Figura 16 – Sistema de dois elétrons localizados, respectivamente, em \vec{r}_1 com estado orbital $\psi_\alpha(\vec{r}_1)$ e \vec{r}_2 , com estado orbital $\psi_\beta(\vec{r}_2)$.

Partindo da equação de Schrödinger independente do tempo, escrita da seguinte forma:

$$H\Phi(\vec{r}) = E\Phi(\vec{r}) \quad (2-26)$$

tal que H é o Hamiltoniano, Φ a parte espacial da função de onda e E representa a energia. E sabendo que, experimentalmente é observado que as funções de onda total Φ dos elétrons são antissimétricas, pois seguem a estatística de Fermi-Dirac, os únicos estados permitidos devem ser aqueles que permitam a mudança de sinal nas funções de onda quando os elétrons sofrem permutação. Assim, Φ_A que descreve o conjunto deve ser obtida pela combinação linear de uma função espacial ϕ e uma função de spin χ . O que pode ser obtido de duas maneiras diferentes⁵⁷:

$$\Phi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \sigma_1, \sigma_2) = \begin{cases} \phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_A(\sigma_1\sigma_2) \\ \phi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_S(\sigma_1\sigma_2) \end{cases} \quad (2-27)$$

Neste sistema de dois elétrons, existem quatro estados possíveis de spin, que são representados por meio da combinação de spin para cima (do inglês, *spin up*) ou de spin para baixo (*spin down*) da seguinte forma: $|\uparrow\uparrow\rangle$; $|\uparrow\downarrow\rangle$; $|\downarrow\uparrow\rangle$; $|\downarrow\downarrow\rangle$. Assim, as funções de spin χ importantes na equação (2-27) podem ser escritas a partir desses estados como

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (2-28)$$

$$\chi_S = \begin{cases} | \uparrow \uparrow \rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (| \uparrow \downarrow \rangle + | \downarrow \uparrow \rangle) \\ | \downarrow \downarrow \rangle \end{cases} \quad (2-29)$$

Portanto, deve existir para este sistema de dois elétrons com spins $\frac{1}{2}$, uma função antissimétrica de spin total nulo ($S = 0$) e três funções de spin simétricas ($S = 1$). A partir de (2-27), (2-28) e (2-29) conclui-se que

$$\Phi_A = \begin{cases} \phi_S \chi_A \text{ (singleto)} \\ \phi_A \chi_S \text{ (triplete)} \end{cases} \quad (2-30)$$

Para a contribuição orbital da função de onda total Φ_A existem dois orbitais diferentes, estados α e β , que permitem representar a função espacial simétrica

$$\phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_\alpha(\vec{r}_1)\phi_\beta(\vec{r}_2) + \phi_\alpha(\vec{r}_2)\phi_\beta(\vec{r}_1)] \quad (2-31)$$

e a antissimétrica

$$\phi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_\alpha(\vec{r}_1)\phi_\beta(\vec{r}_2) - \phi_\alpha(\vec{r}_2)\phi_\beta(\vec{r}_1)] \quad (2-32)$$

De acordo com (2-30) e (2-32), tem-se que

$$\lim_{\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2} \Phi_A = 0 \quad (2-33)$$

isso mostra que elétrons com spin paralelos não ocupam o mesmo orbital e que estes elétrons tendem a ser distantes um do outro.

Neste sistema, os elétrons interagem por meio do potencial coulombiano representado por

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (2-34)$$

Tal que “ e ” corresponde a carga elementar, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo e r_{12} é a distância entre os elétrons. O potencial $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ pode ser visto como uma perturbação de primeira ordem, de maneira que a energia do sistema seja dada pela soma entre a energia das partículas livres e o termo devido à interação eletrostática entre elas. Portanto, o Hamiltoniano é escrito da seguinte da seguinte forma:

$$H = H_0 + V \quad (2-35).$$

Tomando a média de (2-34), tem-se que

$$\langle V \rangle = \langle \phi | V | \phi \rangle \quad (2-36)$$

De acordo com (2-31) e (2-32), a expressão (2-36) é reescrita como

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} \iint \left\{ [\phi_\alpha^*(\vec{r}_1) \phi_\beta^*(\vec{r}_2) \pm \phi_\alpha^*(\vec{r}_1) \phi_\beta^*(\vec{r}_2)] \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} [\phi_\alpha(\vec{r}_1) \phi_\beta(\vec{r}_2) \pm \phi_\alpha(\vec{r}_2) \phi_\beta(\vec{r}_1)] \right\} d_{r_1}^3 d_{r_2}^3 \quad (2-37)$$

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \left\{ [\phi_\alpha^*(\vec{r}_1) \phi_\beta^*(\vec{r}_2) \pm \phi_\alpha^*(\vec{r}_1) \phi_\beta^*(\vec{r}_2)] \frac{1}{r_{12}} [\phi_\alpha(\vec{r}_1) \phi_\beta(\vec{r}_2) \pm \phi_\alpha(\vec{r}_2) \phi_\beta(\vec{r}_1)] \right\} d_{r_1}^3 d_{r_2}^3 \quad (2-38)$$

$$\begin{aligned} \langle V \rangle = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} & \left\{ \iint \left[\phi_\alpha^*(\vec{r}_1) \phi_\beta^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_\alpha(\vec{r}_1) \phi_\beta(\vec{r}_2) \right] d_{r_1}^3 d_{r_2}^3 \right. \\ & \pm \iint \left[\phi_\alpha^*(\vec{r}_1) \phi_\beta^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_\alpha(\vec{r}_2) \phi_\beta(\vec{r}_1) \right] d_{r_1}^3 d_{r_2}^3 \\ & \pm \iint \left[[\phi_\alpha^*(\vec{r}_2) \phi_\beta^*(\vec{r}_1)] \frac{1}{r_{12}} [\phi_\alpha(\vec{r}_1) \phi_\beta(\vec{r}_2)] \right] d_{r_1}^3 d_{r_2}^3 \\ & \left. + \iint \left[[\phi_\alpha^*(\vec{r}_2) \phi_\beta^*(\vec{r}_1)] \frac{1}{r_{12}} [\phi_\alpha(\vec{r}_2) \phi_\beta(\vec{r}_1)] \right] d_{r_1}^3 d_{r_2}^3 \right\} \quad (2-39) \end{aligned}$$

tomando $\phi_\alpha(\vec{r}_1) \phi_\beta(\vec{r}_2) \equiv c_1$ e $\phi_\alpha(\vec{r}_2) \phi_\beta(\vec{r}_1) \equiv c_2$ é possível reescrever (2-39) como

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\left\langle c_1 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| c_1 \right\rangle + \left\langle c_2 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| c_2 \right\rangle \pm \left\langle c_1 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| c_2 \right\rangle \pm \left\langle c_2 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| c_1 \right\rangle \right) \quad (2-40)$$

Sabendo que as partículas são indistinguíveis, tem-se que

$$\left\langle c_1 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| c_1 \right\rangle = \left\langle c_2 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| c_2 \right\rangle \quad (2-41)$$

e

$$\left\langle c_1 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| c_2 \right\rangle = \left\langle c_2 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| c_1 \right\rangle \quad (2-42)$$

Logo, a partir das considerações (2-41), (2-42) e (2-40), tem-se que

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(2 \left\langle c_1 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| c_1 \right\rangle \pm 2 \left\langle c_1 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| c_2 \right\rangle \right) \quad (2-43)$$

$$\langle V \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\left\langle c_1 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| c_1 \right\rangle \pm \left\langle c_1 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| c_2 \right\rangle \right) \quad (2-44)$$

$$\langle V \rangle = \left\langle c_1 \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \right| c_1 \right\rangle \pm \left\langle c_1 \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \right| c_2 \right\rangle \quad (2-45)$$

$$\langle V \rangle = V_{12} \pm J_{12} \quad (2-46)$$

Este resultado, associado com (2-26) e (2-35) permite escrever a energia total como

$$E = E_0 + V_{12} \pm J_{12} \quad (2-47)$$

Se tomado o sinal positivo em (2-47), que corresponde a parte espacial da função de onda simétrica e, conseqüentemente, a função de spin antissimétrica conforme (2-30), então o estado de mínima energia ou estado fundamental em (2-47) acontecerá para o estado singlete. Por outro lado, se tomado o sinal negativo em (2-47), que corresponde a parte espacial da função de onda antissimétrica e a função de spin simétrica de acordo com (2-30), então o estado fundamental neste último caso será obtido para o estado tripleto.

Como mencionado anteriormente, as energias dos estados dependem da orientação relativa dos spins eletrônicos. O resultado em (2-47) também pode ser obtido pela introdução de um termo na energia que traga consigo a interação eletrostática e essa orientação relativa entre os spins. Nesta formulação que se propõe agora, é suficiente introduzir um termo no Hamiltoniano contendo um fator

$$\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 \quad (2-48)$$

Assim, a conexão entre a parte espacial e a parte de spin imposta pela antissimetria da função de onda total em (2-30) e o fator de orientação relativa acima levarão a um hamiltoniano bastante conhecido e muito importante no entendimento da interação entre spins de átomos vizinhos. Cabe aqui comentar que o movimento entre os elétrons indica a existência desta correlação entre o fator de orientação relativa e a interação eletrostática, uma vez que elétrons de spins paralelos tendem a se distanciarem um do outro e elétrons localizados no mesmo orbital apresentam spins opostos.

O fator da orientação relativa dos spins em (2-48) pode ser escrito da seguinte forma:

$$\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 = \frac{1}{2} [(\vec{s}_1 + \vec{s}_2)^2 - \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_1 - \vec{s}_2 \cdot \vec{s}_2] \quad (2-49)$$

Calculando o valor esperado em ambos os lados da igualdade em (2-49), tem-se que

$$\langle \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 \rangle = \frac{1}{2} [\langle (\vec{s}_1 + \vec{s}_2)^2 \rangle - \langle \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_1 \rangle - \langle \vec{s}_2 \cdot \vec{s}_2 \rangle] \quad (2-50)$$

Sabendo que

$$s_1 = s_2 = \frac{1}{2} \quad (2-51)$$

e que

$$s_1 - s_2 \leq S_{Total} \leq s_1 + s_2 \quad (2-52)$$

$$0 \leq S_{Total} \leq 1 \quad (2-53)$$

tem-se, em unidades de \hbar , que

$$\langle \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_1 \rangle = s_1(s_1 + 1) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) = \frac{3}{4} = \langle \vec{s}_2 \cdot \vec{s}_2 \rangle \quad (2-54)$$

$$\langle (\vec{s}_1 + \vec{s}_2)^2 \rangle = \langle (\vec{S}_T)^2 \rangle = S_T(S_T + 1) = \begin{cases} 0(0 + 1) = 0 & (\text{singleto}) \\ 1(1 + 1) = 2 & (\text{triplete}) \end{cases} \quad (2-55)$$

Portanto, é possível associar o fator de orientação relativa entre os spins em (2-50) às energias em (2-47) da seguinte forma:

$$E_+ = E_0 + V_{1,2} + J_{1,2} \text{ para } \langle \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 \rangle = -\frac{3}{4} \quad (2-56)$$

$$E_- = E_0 + V_{1,2} - J_{1,2} \text{ para } \langle \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 \rangle = +\frac{1}{4} \quad (2-57)$$

Deste modo, os autovalores acima podem ser reescritos como função do fator relativo entre os spins por meio da adição de

$$-2J_{12} \langle \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 \rangle - \frac{3}{2} J_{12} \quad (2-58)$$

na equação (2-56) e de

$$-2J_{12} \langle \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 \rangle + \frac{1}{2} J_{12} \quad (2-59)$$

em (2-57). Tais operações não alteram os autovalores de energia e ainda permitem escrever uma mesma expressão para ambos

$$E_{\pm} = E_0 + V_{12} - \frac{1}{2} J_{1,2} - 2J_{1,2} \langle \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 \rangle \quad (2-60)$$

Esta é uma maneira simples de mostrar a proposta de Heisenberg, que incluiu na energia o termo dependente da orientação relativa entre os spins.

Este resultado obtido aqui para um sistema de dois elétrons localizados em átomos vizinhos e que estão próximos um do outro é muito importante e pode ser generalizado para um sistema com muitos íons, como um sólido cristalino. Nestes sistemas, o termo de interação em (2-60) é descrito por meio do Hamiltoniano de Heisenberg abaixo

$$H = -2J \sum_{i < j} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \quad (2-61)$$

que geralmente é utilizado para descrever diversas propriedades magnéticas nos materiais. Se $J > 0$ o acoplamento é FM e se $J < 0$ o acoplamento é AFM ou FIM. Como mencionado anteriormente, o hamiltoniano inclui interações que acontecem entre spins de primeiros vizinhos, sendo, por este motivo, conhecida na literatura como interação de troca direta. Se, pelo contrário, essa interação entre os íons ocorre por meio de um íon intermediário, então a interação é chamada de troca indireta.

2.3.2. Interação de Troca Indireta

A interação de troca direta discutida acima ocorre quando há uma superposição das funções de onda dos íons magnéticos presentes no sistema. Já em outros materiais, por exemplo, os óxidos de perovskitas, a sobreposição entre os orbitais dos íons magnéticos é improvável, uma vez que tais elementos estão relativamente distantes e existe um íon de oxigênio os separando. Desta forma, as interações entre os íons magnéticos acontecem indiretamente, por meio do íon oxigênio intermediador, daí o nome interação de troca indireta. A depender do estado de oxidação e de spin dos íons envolvidos, a troca indireta pode ser do tipo supertroca ou dupla-troca.

A manganita $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ é um exemplo bastante conhecido em que a dupla troca pode ocorrer. Devido a preferência do La pelo estado de oxidação trivalente e do Ca pelo estado bivalente, a depender das concentrações destes íons o manganês apresentará valência mista, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Desta forma surge o acoplamento $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$, com um elétron ocupando um orbital e_g no Mn^{3+} , enquanto os orbitais e_g do Mn^{4+} ficam vazios [veja Figura 17 (a)]. Esta configuração permite o salto de um dos elétrons do orbital p do íon de oxigênio em direção a um dos orbitais e_g do Mn^{4+} para formar $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^- - \text{Mn}^{3+}$ [veja Figura 17 (b)], concomitante a um salto do elétron que ocupa o orbital e_g para o íon de oxigênio para refazer o emparelhamento de elétrons no oxigênio, e conseqüentemente, formar $\text{Mn}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{3+}$ [veja Figura 17 (c)]. É interessante observar que a interação de dupla troca faz parecer que os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} trocam de posições na estrutura cristalina, mas, o que de fato acontece é uma mudança nos estados de oxidação dos íons em virtude da permutação do elétron e_g .

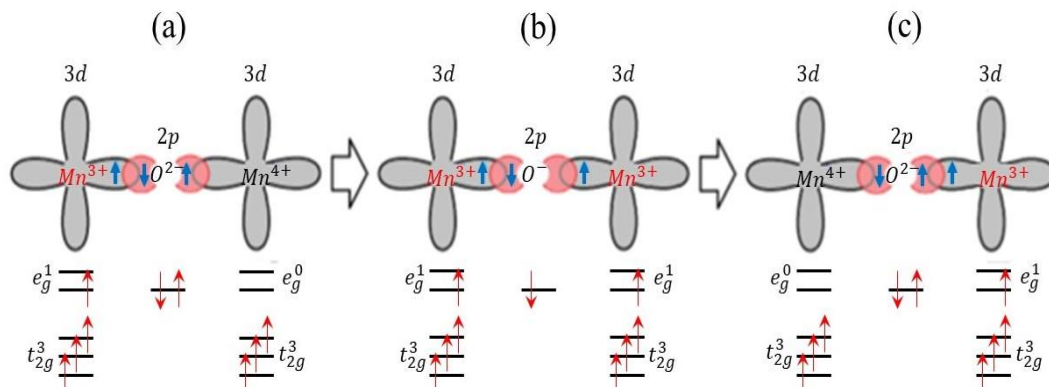


Figura 17 – Representação da interação de dupla troca ferromagnética em $\text{Mn}^{3+}\text{—O}^{2-}\text{—Mn}^{4+}$. Figura modificada⁶¹.

A interação do tipo dupla troca só pode acontecer se no início do processo a configuração entre os spins nos orbitais t_{2g} dos metais for ferromagnética. Este acoplamento FM $\text{Mn}^{3+} t_{2g}\text{—Mn}^{4+} t_{2g}$ possui contribuição energética suficiente para que o elétron do oxigênio salte para o orbital e_g desocupado e fique com *spin up* igual aos demais. Uma outra possibilidade seria os spins nos orbitais t_{2g} apresentarem orientação antiparalela, resultando em um acoplamento AFM $\text{Mn}^{3+} t_{2g}\text{—Mn}^{4+} t_{2g}$, conforme mostrado pela Figura 18. No entanto, neste tipo de configuração não existe contribuição energética para que o elétron do oxigênio salte e inverta seu spin para ficar com *spin down* igual aos demais.

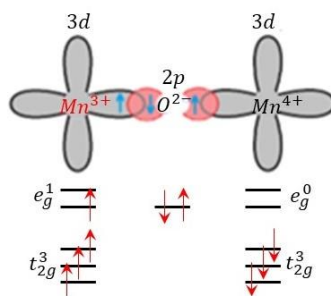


Figura 18 – Ilustração do acoplamento antiferromagnético entre os orbitais t_{2g} , que não permite que a interação de dupla troca aconteça. Figura modificada⁶¹.

Outro mecanismo de interação magnética, que é muito comum em óxidos de perovskita dupla é a supertroca ou, do inglês, como introduzido por J. H. Van Vleck em 1932, *superexchange*. Este é um tipo de interação de troca indireta e de longo alcance entre íons magnéticos vizinhos, que acontece por meio de um íon não magnético localizado entre os dois íons magnéticos. A presença desses íons não magnéticos na vizinhança permite que elétrons dos íons magnéticos ocupem configurações eletrônicas temporárias por meio de uma troca

virtual, que cria um estado eletrônico excitado temporário e leva a uma transferência de spin entre os íons magnéticos.

No caso dos óxidos de perovskitas dupla com metais de transição, a supertroca entre os orbitais d metálicos ocorre através dos orbitais p do oxigênio. Essa interação $d — p — d$ pode se dar por meio de diversas geometrias, que dependendo do grau de hibridização, da ocupação eletrônica e do ângulo de ligação entre os orbitais (semipreenchidos ou vazios), pode ser antiferromagnética ou ferromagnética. A Figura 19(a) mostra que se o ângulo de ligação entre os orbitais semipreenchidos for de 180° , então será energeticamente favorável que os spins nos orbitais t_{2g} (setas do lado de fora dos lobos) se acoplem de forma antiferromagnética e forte. Por outro lado, o acoplamento ferromagnético acontecerá diante de duas circunstâncias: se a ligação ocorrer com ângulo de 180° a partir da superposição entre um orbital e_g semipreenchido e um orbital e_g vazio, conforme a Figura 19(b), ou se o ângulo de ligação entre os orbitais e_g semipreenchidos for de 90° como mostrado na Figura 19(c).

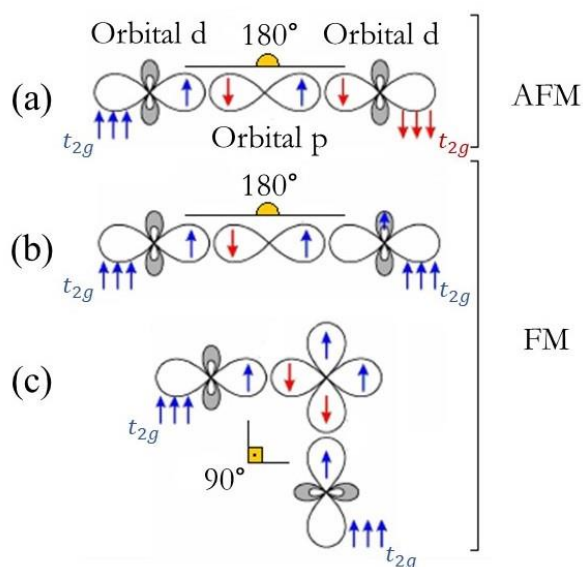


Figura 19 – Ilustração da interação de supertroca $d — p — d$ em óxidos de perovskita dupla com metais de transição. Em consonância com a ocupação dos orbitais e com o ângulo de ligação, o acoplamento pode ser antiferromagnético ou ferromagnético.

As três situações ilustradas acima representam as chamadas regras de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA), que são oriundas de um modelo teórico que prevê que a orientação relativa e a sobreposição dos orbitais determina a intensidade e o tipo de ordenamento magnético. As regras de GKA podem ser obtidas a partir do cálculo da integral de troca correspondente à soma de um termo cinético – que descreve o salto do elétron de um orbital

para outro e tende a favorecer o acoplamento antiferromagnético – e um termo de repulsão entre os elétrons (que tende a favorecer o acoplamento ferromagnético). Essas regras facilitam muito a análise qualitativa da interação de supertroca, pois por meio de um outro caminho, seria necessário utilizar o hamiltoniano do modelo de bandas de Hubbard no formalismo da segunda quantização para verificar o tipo de acoplamento magnético dos materiais.

Como mencionado anteriormente, em óxidos de perovskitas, que são de interesse particular neste trabalho, é muito comum que as ligações entre os íons magnéticos aconteçam por meio das interações de supertroca, uma vez que o íon intermediador é o oxigênio. Através de uma inspeção na literatura, percebe-se que para as perovskitas duplas com Mn e Ru não existe um consenso no que diz respeito aos mecanismos que regem as interações de troca entre os metais de transição. Neste sentido, na tentativa de contribuir para o melhor entendimento das interações de supertroca entre esses íons magnéticos, este projeto de doutorado propõe a investigação das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ com a concentração de x variando no intervalo entre 1.0 e 2.0. De acordo com as regras de GKA, a investigação do ângulo de ligação entre os íons magnéticos intermediados pelo oxigênio e dos estados de oxidação será fundamental para se determinar o tipo de acoplamento magnético presente em cada uma das perovskitas.

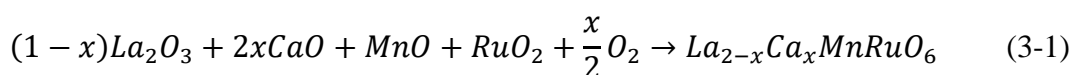
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1. Crescimento das Perovskitas $La_{2-x}Ca_xMnRuO_6$ por Reação de Estado Sólido

As perovskitas $La_{2-x}Ca_xMnRuO_6$ foram sintetizadas pela técnica de reação de estado sólido convencional, em que se mistura quantidades estequiométricas em forma de pó dos elementos que constituem o cristal a ser formado, seguido do aquecimento da mistura em um forno. O tratamento térmico pode ser feito em diferentes atmosferas, por exemplo, Argônio, Oxigênio, vácuo ou até mesmo em ar ambiente. Além disso, a temperatura utilizada durante o aquecimento precisa ser alta o suficiente para garantir que a fase seja formada, mas não pode ser maior que a temperatura de fusão dos elementos.

Durante a síntese costuma-se realizar mais de um aquecimento, de forma que após cada tratamento térmico, o material seja misturado novamente e pastilhado em um formato que facilite medidas posteriores. Este método de síntese é bastante utilizado devido à sua simplicidade e rapidez, além de ser mais econômico que outros métodos de síntese.

Para a formação dos compostos da série $La_{2-x}Ca_xMnRuO_6$ foram utilizados os óxidos precursores MnO , RuO_2 , La_2O_3 e CaO em forma de pó cuja estequiometria segue a equação abaixo



Os precursores do composto foram misturados em um almofariz de ágata até atingir uma coloração homogênea. Em seguida, o pó resultante foi colocado em um cadinho e submetido ao primeiro tratamento térmico que consistia em uma rampa de $300 \text{ }^\circ\text{C/h}$ até atingir $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 36 horas em atmosfera ambiente. Posteriormente, o material foi novamente misturado e, então, aquecido durante 24 horas à temperatura de $1350 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, a amostra foi misturada, prensada em forma de pastilha e aquecida em $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas, como esquematizado na Figura 20. Após os procedimentos, foi obtido um material preto e escuro na forma de um disco com 10 mm de diâmetro.

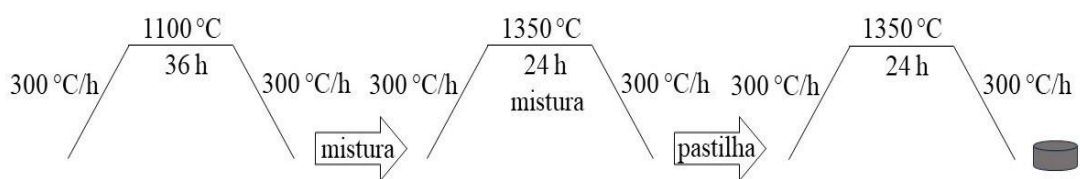


Figura 20 – Representação do processo de síntese das perovskitas $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$.

Através do processo descrito acima, sintetizamos as concentrações $x = 1.0, 1.5, 1.75$ e 2.0 da série de interesse. Não tivemos sucesso nas tentativas de sintetizar a concentração $x = 1.25$. As amostras resultantes apresentaram fase espúria, e/ou alargamentos excessivos nos picos de difração, e/ou variações inconsistentes nas suas propriedades estruturais e magnéticas. Um estudo mais aprofundado seria necessário para compreender as razões da não formação da fase de interesse, com as propriedades esperadas.

3.2. Difração de Raios X

Em 1912, Max von Laue e seus colaboradores Walter Friedrich e Paul Knipping verificaram experimentalmente que os raios X descobertos por Wilhelm Conrad Röntgen em 1895 poderiam sofrer difração quando incidiam sobre uma amostra de NaCl. Além de confirmar a natureza ondulatória dos raios X, eles perceberam que as distâncias interatômicas do cristal permitiam que o fenômeno pudesse acontecer, e que deveriam ser por causa da ordem do comprimento de onda da radiação, aproximadamente 10^{-10} metros, e que em virtude disso os cristais serviam como uma grade ideal para a difração de raios X, de modo que os átomos atuavam como centros espalhadores da onda (veja Figura 21).

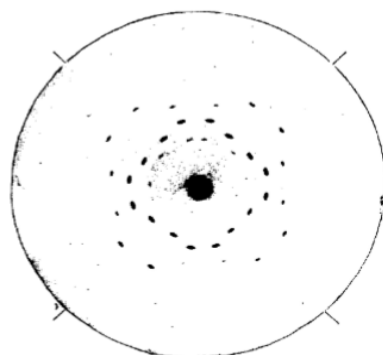


Figura 21 – Diagrama de Laue para uma amostra de ZnS. Figura extraída⁶².

Ao analisar no mesmo ano a construção do diagrama de Laue, William Lawrence Bragg percebeu que os raios X poderiam sofrer um desvio quando incidiam no cristal, e que o padrão das manchas na chapa fotográfica mudava de forma à medida que a placa era afastada do cristal. Se a placa fosse colocada em P_1 , isto é, perto do cristal, as figuras impressas eram praticamente circulares (C_1). Por outro lado, se a chapa fosse colocada a uma distância maior, em P_2 , as figuras tinham a forma de elipses (C_2) (veja Figura 22).

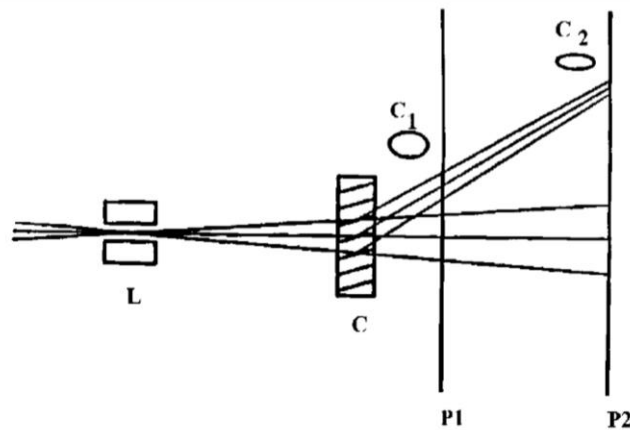


Figura 22 – Representação da difração e reflexão de raios X em uma amostra cristalina. Figura extraída⁶².

O aparecimento das manchas através da difração e a distribuição em padrões que se repetiam, sugeriam que a formação das figuras tinha relação com os caminhos ópticos percorridos e com um processo de composição de ondas. Assim, após sucessivas verificações experimentais e com o desenvolvimento da óptica geométrica, Lawrence Bragg e seu pai Willian Henry Bragg, físicos e matemáticos britânicos, formularam uma equação que descrevia os resultados e fazia previsões de outros, o que levou a expressão a ser chamada de lei de Bragg. Para compreender a lei de Bragg, suponha uma amostra cristalina com três planos igualmente separados por uma distância d , de forma que os átomos sejam centros espalhadores para uma parte dos raios incidentes (veja Figura 23).

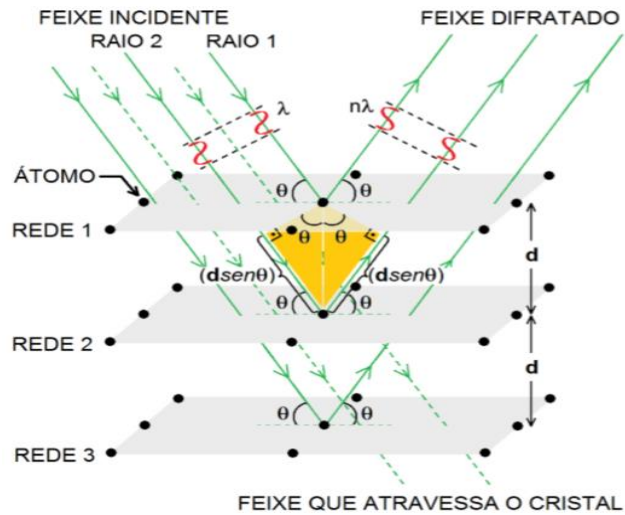


Figura 23 – Ilustração da difração de raios X em um cristal por meio de um conjunto de redes igualmente espaçadas. Figura extraída⁶¹.

Neste contexto, considere que pelo menos dois raios paralelos de um feixe de raios X incidentes atinjam a superfície de cada rede formando um ângulo θ com os planos formados pela rede, de forma que o Raio 1 e o Raio 2 sejam refratados, respectivamente, pela Rede 1 e Rede 2, e com ângulos iguais a θ entre os planos cristalinos. Assim, por meio de uma análise geométrica é possível calcular que a diferença entre os dois caminhos ópticos percorridos pelos raios é igual a $2 \cdot d \cdot \cos(90^\circ - \theta) = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta)$. Segundo a lei de Bragg, para que esses raios difratados formem uma figura de difração com máxima amplitude na chapa é necessário que ocorra uma interferência construtiva entre as duas ondas refratadas, e para que isso aconteça, a diferença entre os caminhos ópticos percorridos deve ser igual a números inteiros n de comprimentos de onda λ do feixe de raios X incidentes. Em suma, a equação de Bragg é então escrita como:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \mid n \in \mathbb{Z}_+^* \quad (3-2)$$

Deste modo, essa expressão permite determinar as distâncias que separam os planos cristalinos, se a priori, é claro, forem conhecidos o comprimento de onda dos raios X incidentes e os ângulos de espalhamento. Ambas as informações geralmente são conhecidas em um difratômetro, instrumento com fonte de raios X e detector, usado para medir padrões de difração e permitir que se obtenha informações importantes da estrutura cristalina dos materiais.



Figura 24 – Fotografia do difratômetro da *Bruker* disponível no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) da UFG.

Para um sistema ortorrômbico, por exemplo, a distância d entre dois planos de átomos adjacentes e paralelos em uma estrutura cristalina é uma função dos índices de Miller (h , k e l) e dos parâmetros de rede (a , b e c) de forma que $d \rightarrow d_{hkl}$ é definida como:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3-3)$$

o que permite limitar as considerações sobre a origem do padrão de difração às características geométricas da célula unitária, de forma que os átomos na unidade funcionam como centros espalhadores dos raios X incidentes e a distribuição espacial ao longo da célula faz com que os raios sejam espalhados com várias fases diferentes. Diante disso, interferências construtivas podem ocorrer e, conseqüentemente, padrões de difração podem ser observados.

A técnica de caracterização estrutural por difração de raios X é frequentemente utilizada em física de materiais, pois além do comprimento de onda dos raios serem da ordem das

distâncias interatômicas, é também um procedimento que fornece parâmetros relevantes sem danificar a estrutura dos sólidos cristalinos. Há pelo menos três tipos de configurações de difração de raios X, a saber, *Rocking Curve*, varredura em φ e Bragg-Brentano (θ - 2θ), sendo esta última a configuração utilizada neste trabalho (veja Figura 25).

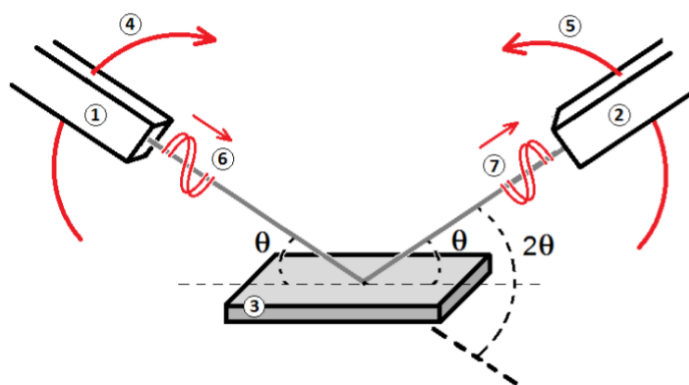


Figura 25 – Representação da difração de raios X na varredura (θ - 2θ). Representado em 1) a fonte emissora; 2) o detector; 3) a plataforma amorfa; 4) e 5) os graus de liberdade da fonte e do detector; 6) e 7) são os raios X incidentes e refratados, respectivamente; θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra e, por último, 2θ é o ângulo de difração entre o feixe refratado e a prolongação do feixe incidente. Figura extraída⁶¹.

Na configuração Bragg-Brentano a amostra é geralmente colocada sobre uma plataforma amorfa que faz um ângulo θ em relação à fonte emissora, em seguida, os padrões de difração são registrados por um detector. Um conjunto de picos, que correspondem à interferência dos feixes refratados pelos planos cristalinos da amostra, são mensurados em função da posição angular 2θ , de modo que existe um pico com largura e altura característica para cada um dos planos. Os dados de DRX obtidos durante a varredura θ - 2θ produzem um difratograma como o da Figura 26, que pode ser comparado com outros dados de DRX disponíveis em bases de dados de estruturas cristalinas, a citar, eXpo 2014, BdEC⁶³, Qual X, X'pert HighScore Plus, de maneira que a comparação com sistemas parecidos na literatura permite ao pesquisador saber se o composto em estudo se cristalizou na estrutura desejada. O pesquisador pode ainda submeter os dados de DRX a métodos matemáticos através de programas, tais como TOPAS, GSAS, GSAS II, Maud, Rietan e FullProf, a fim de obter informações mais detalhadas acerca da estrutura do material, tais como, posições atômicas, fatores de ocupação, fases, concentrações, defeitos, desordem catiônica, tensões, rugosidades,

espessuras, ângulos e parâmetros importantes etc. Este procedimento é chamado de refinamento e consiste numa fase importante da investigação estrutural dos materiais.

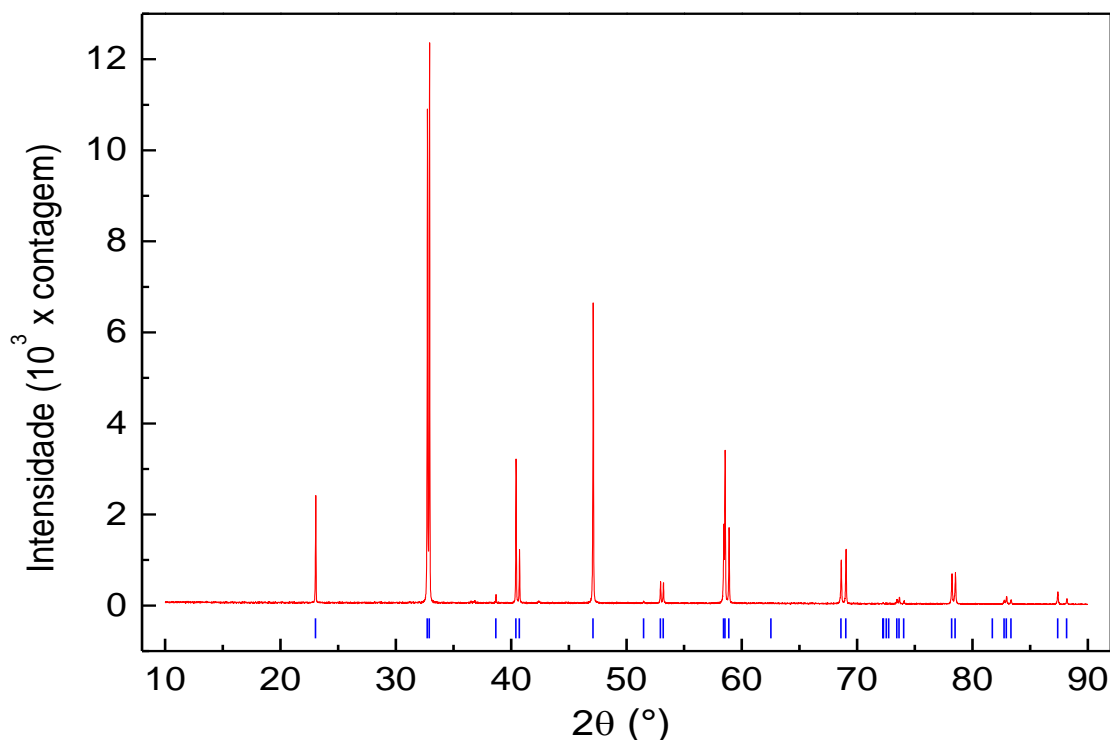


Figura 26 - Difratograma da perovskita dupla $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_6$. A linha vermelha mostra os picos para cada reflexão de Bragg e as linhas verticais azuis representam as reflexões de Bragg para o grupo espacial $R\bar{3}c$. Figura adaptada⁶⁴.

3.2.1. Método de Rietveld

Em 1969, Hugo M. Rietveld desenvolveu um método matemático para refinamento de dados de materiais cristalinos obtidos por difração de nêutrons que, posteriormente, pode ser estendido para difração de raios X de pó. Tal método aproximou os valores calculados de resultados experimentais, tornou as medidas mais confiáveis, diminuiu a perda de informações provenientes da superposição de picos independentes e permitiu extrair o máximo de informações possíveis (quantidade de fases, parâmetros de rede, fatores de ocupação, tensões residuais, orientação preferencial, posições atômicas etc.) contidas nas figuras de difração⁶⁵.

O refinamento Rietveld consiste em ajustar uma curva teórica aos picos do difratograma experimental, a partir do cálculo de minimização quadrática e ponderado das diferenças entre

intensidades observadas $I_{i(obs)}$ e intensidades calculadas $I_{i(cal)}$ em cada ponto i de um padrão de DRX por meio da seguinte expressão:

$$S_i = \sum_i w_i (I_{i(obs)} - I_{i(cal)})^2 \quad (3-4)$$

Em que $w_i = 1 / I_{i(obs)}$ indica o peso de cada iteração. Ao final do refinamento, a diferença entre o padrão calculado e o padrão experimental deve ser a menor possível⁶⁶.

A intensidade observada em cada ponto i tem basicamente duas contribuições, uma parcela de *background* I_{bkg} , que é a chamada radiação de fundo detectada pelo detector, e a parcela de Bragg I_{Bragg} que está relacionada exclusivamente com a estrutura da amostra e com detalhes experimentais. Por outro lado, a intensidade calculada depende de diversos termos, a mencionar, dos índices de Miller $hkl \rightarrow k$, do fator de escala S , do fator de Lorentz polarização L_k , do fator de estrutura F_k , do fator de absorção A_k , da função de perfil ϕ e da posição central $2\theta_k$ dos picos, bem como da função de orientação preferencial P_k , conforme a seguinte expressão

$$I_{i(cal)} = S \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) A_k P_k + I_{i(bkg)} \quad (3-5)$$

O fator de estrutura F_k é uma quantidade matemática fundamental que descreve a distribuição espacial dos elétrons presentes na estrutura cristalina do material, sendo representado como a soma das amplitudes das ondas dispersas pelos elétrons

$$|F_k|^2 = m_k \left| \sum_{n=1}^N \{f_n [e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}]\} e^{-U_n \frac{8\pi^2 \text{sen}^2 \theta}{\lambda^2}} \right|^2 \quad (3-6)$$

onde m_k representa a multiplicidade de algumas famílias de planos que produzem reflexões de Bragg de mesmo valor 2θ , f_n é o chamado fator de forma atômica, que depende da natureza do átomo e de sua posição na célula unitária, e por fim, o termo exponencial representa o fator de temperatura ou fator de Debye-Waller, que está relacionado com a diminuição da intensidade espalhada devido a vibração térmica dos íons.

O fator de Lorentz polarização L_k é um termo multiplicativo que ajusta a intensidade devido a alguns detalhes instrumentais, tais como, geometria, largura do feixe e polarização da luz. Na geometria Bragg-Brentano este fator é dado pela seguinte expressão

$$L_k = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cdot \cos^2 2\theta}{2(1 + \cos^2 2\alpha) \text{sen}^2 \theta \cos \theta} \quad (3-7)$$

em que α é o ângulo de Bragg dos planos do cristal do monocromador.

O termo de orientação preferencial P_k está relacionado com a tendência maior dos cristalitos estarem orientados numa determinada direção em detrimento das outras direções, isso naturalmente afeta as intensidades relativas dos picos. Esta orientação preferencial pode ser induzida mecanicamente nos cristalitos através da compactação da amostra no início do experimento, ou pode até mesmo ser uma característica da amostra que faz com que os cristalitos tenham, por exemplo, formato cilíndrico, sendo neste caso, representado pela função de March-Dollase

$$P_k = (r^2 \cos^2 2\alpha_k + r^{-1} \sin^2 \alpha_k)^{-3/2} \quad (3-8)$$

tal que α_k é o ângulo entre o vetor da direção preferencial do cristalito e o vetor que define o plano dos índices de Miller⁶⁶. Uma outra maneira de modelar a orientação preferencial dos cristalitos é expandir a distribuição das orientações em harmônicos esféricos.

Já a função de forma do pico ou função de perfil ϕ é utilizada para modelar o formato dos picos de Bragg, que está relacionado tanto com a amostra quanto com detalhes experimentais. A depender de como foi realizada a medida, o perfil do pico pode ser modelado por diferentes funções, tais como, Gaussiana, Cauchy, Pearson VII, Voigt e a Pseudo-Voigt, sendo esta última a função utilizada nos refinamentos de Rietveld deste trabalho. A Pseudo-Voigt PV , é uma função usualmente utilizada para um padrão obtido por DRX, sendo constituída por uma combinação linear de uma Lorentziana L e uma Gaussiana G :

$$PV = \eta \cdot L(H_k) + (1 - \eta) \cdot G(H_k) \quad (3-9)$$

Em que η representa o parâmetro de convolução das funções e H_k a largura a meia altura FWHM (ou do inglês, *Full Width at Half Maximum*) dos picos de Bragg, que também é ajustada por meio de uma componente Gaussiana

$$H_k^G = \left(U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W + \frac{Z}{\cos^2 \theta} \right)^{1/2} \quad (3-10)$$

e de uma componente Lorentziana

$$H_k^L = X \cdot \tan \theta + Y \cdot \sec \theta \quad (3-11)$$

De forma que os parâmetros U , V , W , X e Y são refináveis, permitindo deste modo que a assimetria entre os picos seja corrigida^{67,68}.

A intensidade de *background* I_{bkg} de cada ponto i pode ser obtida a partir do ajuste de uma função polinomial, sendo a função deslocada de Chebyshev descrita abaixo uma das mais utilizadas no refinamento de padrões de DRX

$$I_{bkg} = \sum_{n=0}^N a_n \cos(n\theta) (4\theta_i - 1) \quad (3-12)$$

A vantagem de trabalhar com a função deslocada de Chebyshev é a possibilidade de escolher o grau do polinômio, o que permite limitar os parâmetros refináveis, que no caso, são os coeficientes a_n .

A evolução do refinamento pode ser acompanhada por meio de quatro parâmetros de confiança, que não são refináveis, mas sim parâmetros de resposta do programa e que representam a qualidade dos ajustes, são eles⁶⁹:

- O fator de perfil R_p :

$$R_p = \frac{\sum |I_{i(obs)} - I_{i(cal)}|}{\sum |I_{i(obs)}|} \quad (3-13)$$

- O fator de perfil ponderado (do inglês, *weighted profile*) R_{wp}

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i w_i (I_{i(obs)} - I_{i(cal)})^2}{\sum_i w_i I_{i(obs)}^2} \right)^{1/2} \quad (3-14)$$

- O fator esperado R_{exp} :

$$R_{exp} = \left(\frac{N - P}{\sum_i w_i I_{i(obs)}^2} \right)^{1/2} \quad (3-15)$$

Em que N e P são, respectivamente, as quantidades de pontos considerados e de parâmetros refinados.

- O fator de qualidade do ajuste χ^2 :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (3-16)$$

Dos parâmetros descritos acima, um dos mais importantes para indicar a qualidade do refinamento Rietveld é o R_{wp} , uma vez que ele não depende dos valores absolutos das intensidades relativas dos picos. Quanto menor o R_{wp} , melhor é o refinamento. Para sistemas de baixa complexidade, como sistemas cúbicos, em geral um $R_{wp} \leq 0,8$ é considerado bom. Já

para sistemas mais complexos, como sistemas monoclinicos ou triclinicos, um bom resultado é alcançado quando $R_{wp} \leq 0,15$. Com relação aos demais parâmetros, o R_{exp} é o menor valor que teoricamente é possível obter para o R_{wp} , tendo em vista que χ^2 é dado pelo quadrado da razão entre R_{wp} e R_{exp} , se espera que $\chi^2 \geq 1$. A princípio, valores de χ^2 no intervalo entre um e dois representam um bom refinamento⁶⁹.

As propriedades estruturais dos materiais de interesse neste trabalho foram verificadas a partir de dados de difração de raios X obtidos no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) por meio de um difratômetro da *Bruker* modelo *D8 Discover* na configuração Bragg-Brentano varrendo o intervalo angular $10^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ com passo 2θ de $0,01^\circ$. Utilizou-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) acoplado a um monocromador *Johansson* para emissão $K\alpha_1$ operando em 40 kV e 40 mA. A fim de obter informações mais detalhadas acerca da estrutura do material, realizou-se o refinamento Rietveld dos dados de DRX utilizando o programa GSAS⁷⁰ e sua plataforma EXPGUI.

Embora a difração de raios X, acompanhada do refinamento Rietveld (RR) dos dados de DRX, seja importante na caracterização estrutural, tais técnicas não permitem determinar todas as informações possíveis da estrutura cristalina dos materiais. No caso da classe de compostos da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ estudada neste trabalho, DRX e RR não conseguem determinar com precisão, por exemplo, a valência dos metais de transição Mn e Ru presentes na estrutura dos compostos sintetizados. Ambos os elementos são caracterizados por apresentarem estados de oxidação variados, de modo que diversos íons desses elementos podem estar presentes na estrutura dos compostos sintetizados.

Portanto, para que os estados de oxidação tanto do Mn quanto do Ru pudessem ser conhecidos, outra técnica de investigação estrutural teve que ser utilizada; neste caso, a espectroscopia por absorção de raios X foi uma alternativa que permitiu obter tais informações a partir das bordas de absorção de cada elemento, conforme será discutido na seção 3.3 a seguir.

3.3. Absorção de Raios X

A difração de raios X e a espectroscopia de absorção de raios X (em inglês, *X ray absorption spectroscopy*, XAS) são técnicas distintas e foram desenvolvidas em épocas

diferentes da história da ciência. A DRX foi desenvolvida primeiro, como destacado anteriormente na seção 3.2, com os pioneiros Max von Laue e os físicos da família Bragg. Por outro lado, a espectroscopia de absorção de raios X teve início um pouco mais tarde, na década de 1920, com os primeiros trabalhos de Charles Galton Darwin⁷¹ em colaboração com William Lawrence Bragg sobre a absorção de raios X em sólidos. No entanto, o desenvolvimento mais robusto da técnica XAS só ocorreu décadas mais tarde, juntamente com o avanço de aceleradores de partículas do tipo síncrotron. Esses avanços permitiram a geração de um amplo espectro de radiação eletromagnética, incluindo feixes de raios X focalizados (de alto brilho) e com uma intensidade muito maior de fótons emitidos, centenas de milhares de vezes mais intensa que as fontes convencionais de tubos de raios X. Isso proporcionou às medidas uma maior resolução espacial, possibilitando a realização de estudos mais detalhados acerca da estrutura dos materiais. Essa técnica oferece informações valiosas sobre a configuração eletrônica dos átomos em uma substância, auxiliando, por exemplo, pesquisadores na identificação de elementos e de seus estados de oxidação.

A técnica de absorção de raios X consiste em uma fonte capaz de gerar fótons de raios X com energias que variam de dezenas de elétrons-volts (eV) até vários MeV. Esses fótons, ao interagirem com a amostra, podem sofrer diversos fenômenos, como, por exemplo, serem absorvidos, espalhados e transmitidos. O fenômeno da absorção ocorre quando a energia dos fótons é suficiente para excitar elétrons de um nível ocupado para outros níveis que estão desocupados, promovendo saltos que são chamados na literatura de transições eletrônicas. O estudo dessas transições é realizado a partir de espectros de absorção de energia, que podem ser obtidos por diversos modos de detecção, como detecção por transmissão, fluorescência, elétrons Auger, elétrons fotoelétricos e fótons espalhados, como esquematizado na Figura 27.

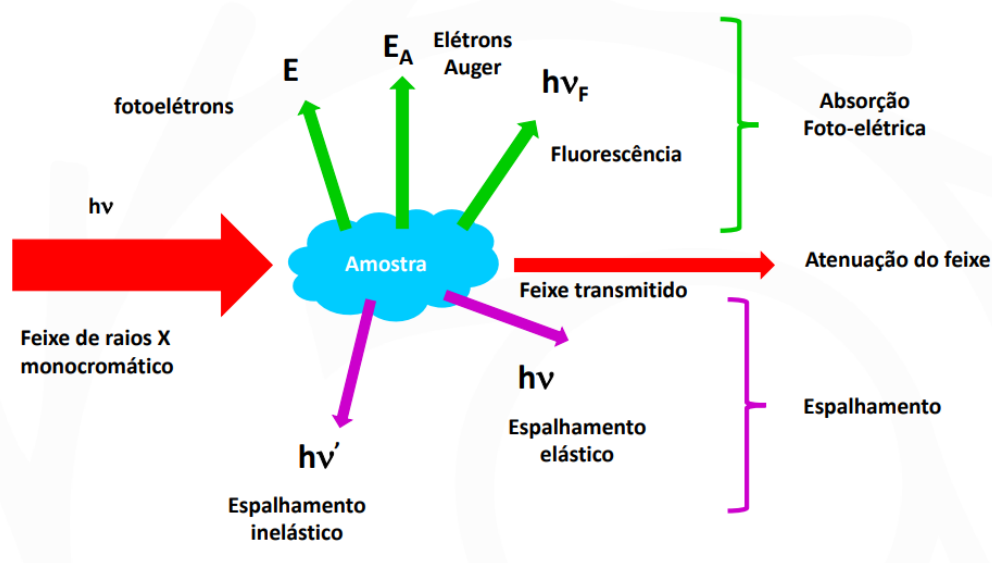


Figura 27 – Representação dos diversos fenômenos que podem acontecer com a interação entre radiação e matéria.

No modo de detecção por transmissão, os raios X de intensidade I_0 são direcionados para a amostra, e a intensidade da radiação transmitida I_t é medida. A expressão que descreve a atenuação da intensidade transmitida é dada por $I_t = I_0 e^{-\mu x}$, em que μ é o coeficiente de absorção linear da substância, e x é a espessura ou caminho óptico através da amostra. A razão entre I_t e I_0 é chamada de transmitância T , e de acordo com a lei de Lambert-Beer, essa transmitância permite calcular a quantidade de raios X absorvidos pela amostra, também chamada de absorvância A , a partir da seguinte expressão:

$$A = -\ln T = \mu x \quad (3-17)$$

A medida da absorvância em diferentes energias permite construir espectros de XAS, gerados por um programa específico capaz de registrar a diferença entre o número de fótons emitidos pela fonte e o número de fótons que atravessam a amostra e chegam aos detectores.

Outro modo de detecção, utilizado nas medidas de XAS deste trabalho, conforme apresentadas na seção 4, ocorre por meio da emissão de elétrons fotoelétricos e elétrons Auger quando raios X são absorvidos pela amostra. Conhecido como *total electron yield* (TEY), este modo se baseia na medição da corrente elétrica total produzida pela ejeção dos elétrons. Quando ejetados, os elétrons tornam-se livres, e no modo TEY, um campo elétrico é utilizado para orientar esses elétrons até um detector, que registra a corrente elétrica resultante. A variação dessa corrente elétrica em função da energia dos raios X incidentes gera um espectro de absorção.

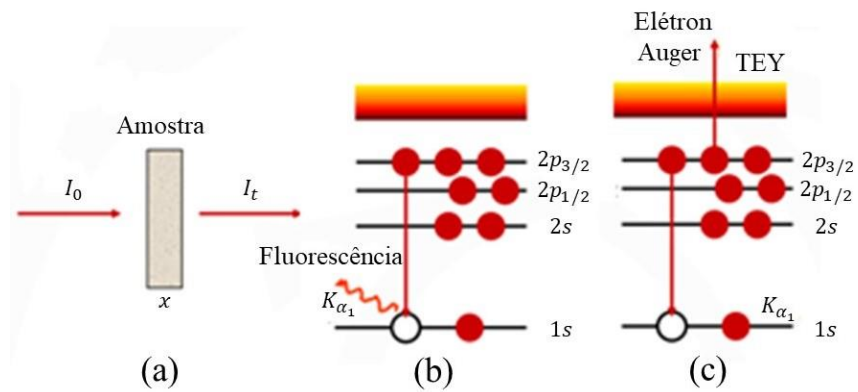


Figura 28 – Representação dos fenômenos de (a) Transmissão (b) Fluorescência e (c) de emissão de Elétrons Auger.

Em um espectro XAS quando a taxa de absorção aumenta rapidamente em uma região de energia, como mostrado na Figura 29(a), ocorre um salto no espectro, e essa região é denominada de borda de absorção. Na espectroscopia, as bordas de absorção recebem nomenclaturas específicas. Por exemplo, quando o elétron do nível $1s$ absorve a energia do fóton incidente e faz uma transição para um nível desocupado, a borda de absorção é chamada de borda K . Por outro lado, a borda de absorção do nível dois ($n = 2$) é conhecida como borda L , e é subdividida em três tipos: L_1 para o elétron excitado do orbital s , L_2 do orbital $p_{1/2}$ e L_3 do orbital $p_{3/2}$. Em seguida, surgem cinco bordas M relacionadas às transições do nível três ($n = 3$) conforme ilustrado na Figura 29(b). Essa nomenclatura segue a ordem alfabética, continuando com as letras N, O, P, Q, e assim por diante, à medida que os níveis aumentam.

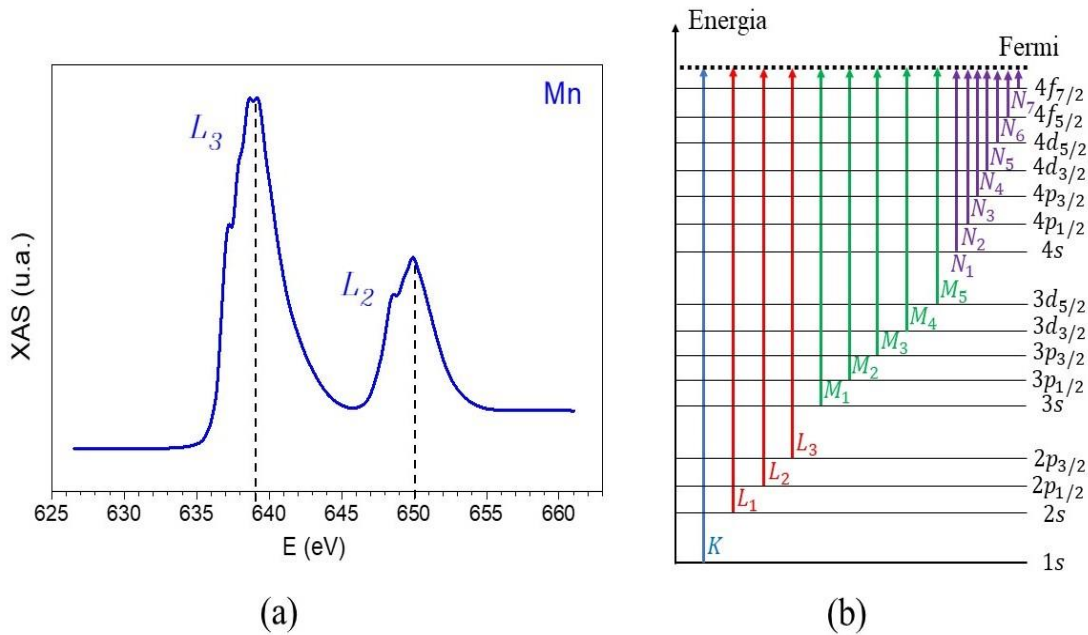


Figura 29 – Representação em (a) do Espectro de Absorção de Raios X nas bordas $L_{2,3}$ do Mn e em (b) das bordas de absorção K , L , M e N de um átomo com $n = 4$.

Medidas de Absorção de Raios X foram realizadas nos compostos da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ estudados neste trabalho no modo TEY, utilizando luz síncrotron do *Diamond Light Source* (DLS), localizado no Reino Unido. A partir do *software* Athena, os espectros das bordas $L_{2,3}$ do Mn e $M_{2,3}$ do Ru obtidos foram normalizados, para efeito de comparação e identificação dos estados de oxidação desses metais de transição. Como mencionado anteriormente, ambos os elementos fazem parte de um grupo cuja característica é apresentar estados de oxidação variados, de maneira que diversos íons desses elementos podem estar presentes na estrutura dos compostos sintetizados.

3.4. Medidas de Magnetização e de Resistividade Elétrica

Após a caracterização estrutural do composto, a fim de investigar as propriedades magnéticas e de transporte eletrônico foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura $M(T)$. Tais medições foram realizadas nos regimes *Zero Field Cooled* (ZFC) – em que a amostra é resfriada a campo zero, e subsequentemente um campo magnético externo é aplicado e sua magnetização é medida conforme a temperatura aumenta – e também no regime *Field Cooled* – em que a amostra é resfriada sob a ação de um campo magnético externo e,

posteriormente, a magnetização é medida conforme a temperatura aumenta. Foram realizadas também medidas de magnetização em função do campo magnético $M(H)$. Tais medidas foram feitas usando um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM, do inglês, *Vibrating Sample Magnetometer*) do equipamento PPMS (*Physical Property Measurement System*®) fabricado pela *Quantum Design*, modelo *DynaCool*.

Desde 1960, quando começou a ser desenvolvida, a técnica VSM se tornou uma das mais utilizadas nas universidades e nos grandes centros de pesquisas para medir propriedades magnéticas macroscópicas de materiais nas diversas formas, a citar, sólidos, pós, líquidos, monocristais e filmes finos⁷². Devido à sua versatilidade e sensibilidade, permite medir pequenas variações de magnetização em uma larga faixa de temperaturas, no caso do equipamento utilizado entre 1,8 K até 400 K, mas podendo atingir uma temperatura mínima de 0,35 K usando ^3He ⁷³. Na técnica, a amostra é geralmente fixada no extremo inferior de uma haste não magnética que vibra em uma frequência definida (em geral abaixo de 40 Hz e com amplitude de poucos milímetros) numa região próxima a bobinas captadoras e com campo magnético ajustável⁷⁴ (veja Figura 30). O campo magnético e a vibração da amostra induzem um pequeno sinal de tensão alternada (AC, do inglês, *Alternating Current*) nas bobinas de detecção, que é amplificado por um amplificador *lock-in*, e posteriormente convertido em momento magnético através de um computador.

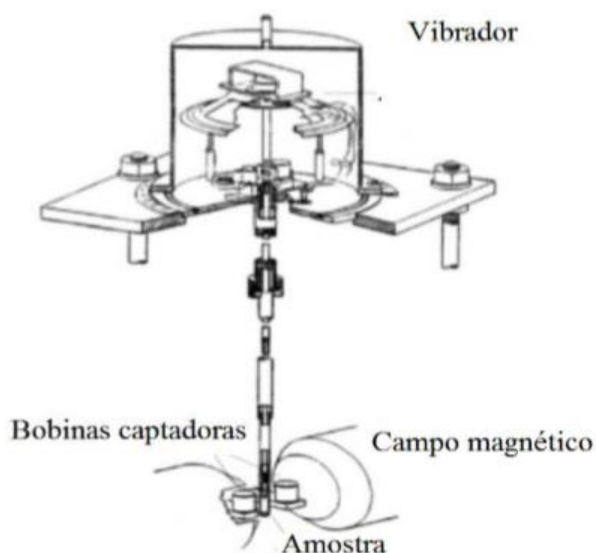


Figura 30 – Representação esquemática do magnetômetro de amostra vibrante.

O princípio de funcionamento do método de VSM encontra-se sustentado pela lei de indução magnética de Faraday, uma vez que a vibração da amostra produz uma variação de

fluxo magnético responsável por gerar uma diferença de potencial induzida nas bobinas de detecção. De acordo com a lei de Faraday, a força eletromotriz induzida (ε) na bobina é dada por:

$$\varepsilon = - \frac{d\Phi_B}{dz} \frac{dz}{dt} \quad (3-18)$$

Tal que Φ_B é o fluxo magnético, z é a posição da amostra no eixo vertical e t é o tempo. Para uma oscilação senoidal, a voltagem nas bobinas captadoras pode ser representada pela seguinte equação

$$\varepsilon = 2\pi f \cdot C \cdot \mu \cdot A \cdot \text{sen}(2\pi f \cdot t) \quad (3-19)$$

tal que f é a frequência de oscilação, C é a constante de acoplamento, μ é o momento magnético da amostra e A representa amplitude de oscilação⁷⁵.

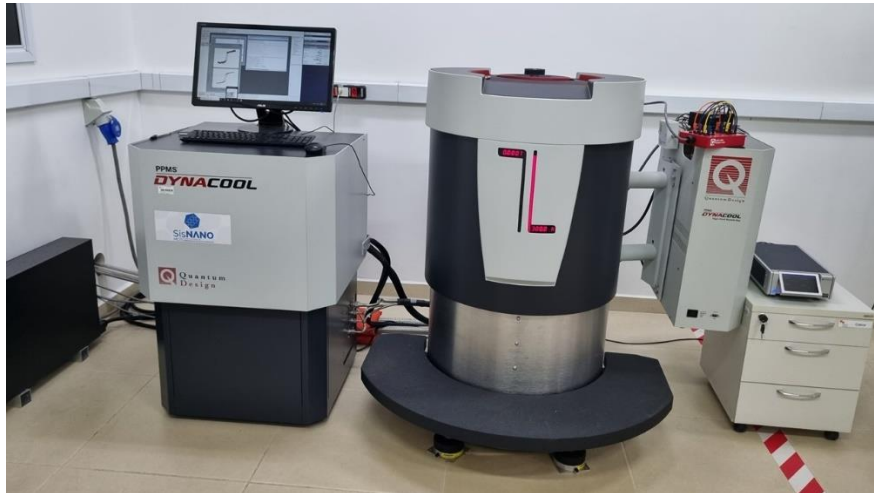


Figura 31 – Fotografia de um equipamento PPMS fabricado pela *Quantum Design*, modelo *DynaCool* disponível no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) no CNPEM.

Foram também realizados experimentos de resistividade elétrica em função da temperatura $\rho(T)$ e do campo $\rho(H)$ usando o método das quatro pontas. Todas as medidas foram feitas usando o equipamento PPMS fabricado pela *Quantum Design*, modelo *DynaCool*.

O aparato experimental que o equipamento PPMS oferece permite que medidas de resistência elétrica em função da temperatura e do campo possam ser realizadas usando o método das quatro pontas. Este método cujo esquema está ilustrado na Figura 32 consiste em inserir quatro fios de platina (Pt) na amostra pastilhada para medir a tensão U quando uma corrente elétrica i atravessa o material, de modo que a resistência elétrica R da amostra pode ser

calculada através da primeira lei de Ohm. Neste trabalho, utilizou-se tinta prata para acoplar os fios de platina nas amostras.

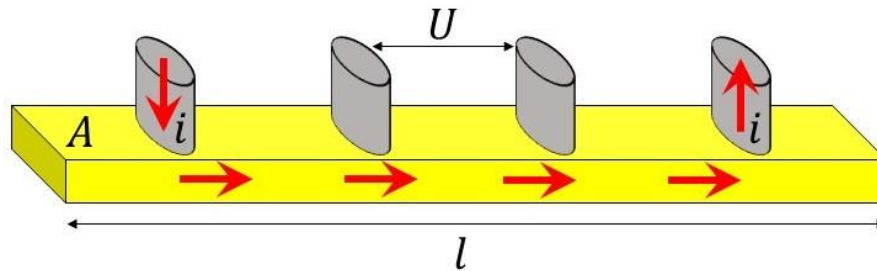


Figura 32 – Ilustração de quatro eletrodos de platina (Pt) inseridos na amostra pastilhada para realização de medidas de resistividade elétrica em função da temperatura $\rho(T)$ e em função do campo $\rho(H)$ no equipamento PPMS.

Sabe-se da 1ª lei de Ohm, que a resistência elétrica é constante e igual a razão entre a ddp entre dois pontos do material e a corrente elétrica i que o atravessa

$$R = \frac{U}{i} \quad (3-20)$$

Por outro lado, sabe-se da 2ª lei de Ohm, que R depende de fatores geométricos da amostra, isto é, da área A e do comprimento l , acompanhados ainda da resistividade elétrica ρ

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (3-21)$$

Portanto, tais leis permitem obter ρ a partir da expressão

$$\rho = \frac{U \cdot A}{i \cdot l} \quad (3-22)$$

Medidas de resistividade elétrica são bastante utilizadas no estudo dos mecanismos de transporte eletrônico e são fundamentais na classificação dos materiais em condutores, isolantes, supercondutores etc. Além disso, permitem estudar casos de magnetorresistência (MR), fenômeno em que a resistência elétrica do material varia em resposta a aplicação de um campo magnético. Se a resistividade elétrica do material aumenta com a aplicação do campo, então a magnetorresistência é dita positiva. Por outro lado, se ρ diminui, então a magnetorresistência é do tipo negativa. A relação entre resistividade elétrica e magnetorresistência pode ser expressa pela equação

$$MR = \frac{\rho(H) - \rho_0}{\rho_0} \quad (3-23)$$

em que ρ_0 representa a resistividade elétrica na ausência de campo. Compreender a relação entre a resistividade elétrica e a magnetorresistência também é essencial para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos nos quais a variação controlada da resistência em resposta a campos magnéticos é utilizada para leitura e armazenamento de dados.

Embora as medidas de magnetização, $M(T)$ e $M(H)$, sejam muito importantes no estudo da resposta magnética dos materiais em diferentes temperaturas e da resposta sob a aplicação de um campo, tais medidas representam um cenário macroscópico que não fornece quantitativamente a contribuição magnética individual de cada íon da estrutura do material. No caso dos compostos da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ estudados neste trabalho, sabe-se que o magnetismo presente em cada um dos compostos sintetizados, evidenciado pelas curvas de magnetização a serem apresentadas na seção 4, só pode estar associado aos íons de metais de transição, pois Mn e Ru são os únicos elementos presentes na estrutura dos materiais que possuem íons com momentos magnéticos intrínsecos devido aos elétrons desemparelhados na camada d .

O que não se sabe, e que não é possível ser descoberto somente com as medidas de magnetização do PPMS, é quanto cada um dos íons desses elementos contribui para a magnetização dos compostos. Logo, para conhecer a contribuição magnética individual de cada íon, foi necessário utilizar outra técnica de investigação. A alternativa encontrada foi o Dicroísmo Circular Magnético de Raios X, técnica que permite, a princípio, estimar os momentos magnéticos de cada íon presente na estrutura dos materiais a partir da diferença de absorção de raios X, diferença esta que depende da orientação relativa dos momentos em relação à polarização dos raios X, como será discutido detalhadamente na seção 3.5 a seguir.

3.5. Dicroísmo Circular Magnético de Raios X

A partir da década de 1980, surgiram as primeiras publicações descrevendo a absorção de raios X pelos elétrons internos de um átomo como sensível à polarização circular dos raios X^{76,77}. Esses trabalhos contribuíram para o desenvolvimento da técnica de Dicroísmo Circular Magnético de Raios X (em inglês, *X ray magnetic circular dichroism*, XMCD), que essencialmente envolve a medida da diferença de absorção de raios X circulares diretos e esquerdos por um material magnético. Essa técnica pode fornecer informações relevantes, como

os valores dos momentos magnéticos orbital e de spin de cada íon magnético presente na estrutura do composto⁷⁸.

A polarização circular refere-se à direção específica de oscilação do campo elétrico e do campo magnético de uma onda eletromagnética. Esses campos oscilam de maneira perpendicular entre si, resultando em uma estrutura de espiral tridimensional com a direção de propagação. Essa polarização da luz pode ocorrer tanto no espectro eletromagnético da luz visível quanto em outras regiões de energia, como os raios X. A polarização circular pode ocorrer através da associação de elementos ópticos específicos, chamados de polarizadores.

O dicroísmo magnético também pode ser investigado utilizando luz linearmente polarizada. Um polarizador linear, ao receber luz visível não polarizada (com campos oscilantes em todas as direções do espaço), pode eliminar direções específicas de oscilação, conforme mostrado na Figura 33(a). Esse dispositivo faz com que o campo elétrico e o campo magnético oscilem em apenas uma direção, sem eliminar a ortogonalidade entre os campos. Posteriormente, um segundo polarizador, geralmente uma placa de cristal, introduz uma diferença de fase de 90° entre as componentes horizontal e vertical da luz polarizada, alterando a orientação da polarização linear para polarização circular.

A polarização de raios X utilizada na técnica de XMCD também é obtida por meio de dispositivos específicos. Em instalações de luz síncrotron, por exemplo, os elétrons acelerados no anel de armazenamento, ao serem desviados por dispositivos chamados de inserções de polarização magnética, produzem radiação X circularmente polarizada. Essa radiação pode ser classificada como circular à direita quando o campo elétrico gira no sentido horário, ou circular à esquerda quando o campo elétrico gira no sentido anti-horário, como mostrado na Figura 33(b).

Ao incidir sobre uma amostra magnética, os raios X polarizados circularmente à direita são absorvidos de maneira diferente dos raios X polarizados circularmente à esquerda. Isso pode ser compreendido em termos das regras de seleção de dipolo de uma transição eletrônica de um estado de caroço para um estado de maior energia. A projeção do momento angular do fóton ao longo da direção de propagação é igual a \hbar e $-\hbar$ para a radiação circularmente polarizada à direita e à esquerda, respectivamente. Em uma transição eletrônica permitida por dipolo ($\Delta l = \pm 1$), o momento angular do fóton incidente é transferido para o elétron absorvente, de modo a obedecer a seguinte relação

$$\Delta m_l = \begin{cases} +1, & \text{Polarização à direita} \\ -1, & \text{Polarização à esquerda} \end{cases} \quad (3-24)$$

Quando um campo magnético é aplicado sobre a amostra, estados finais com diferentes valores do número quântico m_l são divididos pelo termo de interação Zeeman e, portanto, geralmente têm um número de ocupação de elétrons diferente. Logo, dadas as regras de seleção (3-24), a absorção de polarização circular à direita e à esquerda, proporcional ao número de estados finais vazios disponíveis, será diferente. Essa diferença na absorção dos raios X polarizados é conhecida como sinal de XMCD, sendo obtido por meio de um detector capaz de registrar os valores em função da energia. Esse sinal permite gerar os espectros de XMCD em um computador, como mostrado na Figura 33(b).

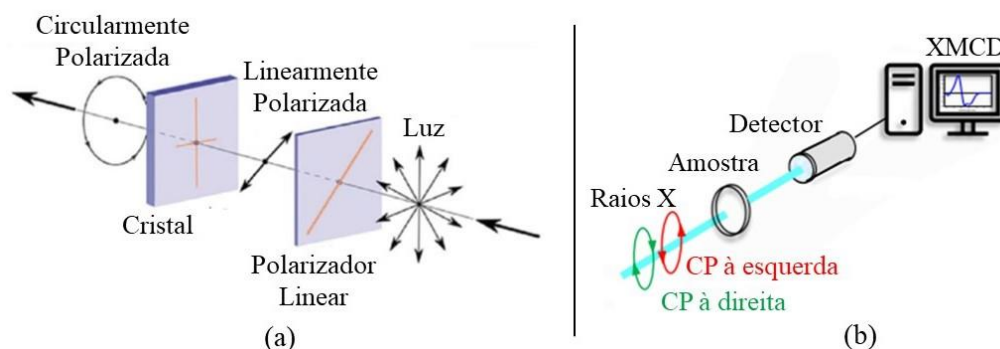


Figura 33 – Ilustração (a) dos dispositivos ópticos usados na polarização circular da luz visível e em (b) da técnica de XMCD.

A análise de espectros de XMCD é um processo que envolve a aplicação de regras magneto-ópticas para extrair informações sobre as propriedades magnéticas dos materiais, como, por exemplo, os momentos magnéticos orbital e de spin de um átomo. Uma das razões que contribuíram para o sucesso dessa técnica na investigação das propriedades magnéticas dos materiais foi a introdução das chamadas regras de soma, as quais estão diretamente relacionadas às integrais do sinal dicróico nas bordas de absorção do átomo absorvente. Devido às implicações das regras de soma, inúmeros estudos têm sido realizados com o objetivo de investigar a validade dessas regras para sistemas magnéticos itinerantes⁷⁹. Na literatura, não há consenso no que diz respeito à precisão dos resultados obtidos a partir das regras de soma, com conclusões variando de muito boa (dentro de uma concordância de 5%) a muito ruim (com discrepâncias de até 50%, ou mais). De acordo com as regras de soma de XMCD para íons que apresentam elétrons desemparelhados na camada $3d$ (muitas vezes chamados de íons $3d$), os momentos magnéticos orbital e de spin podem ser determinados, respectivamente, pelas seguintes equações⁸⁰

$$m_{orb} = -\frac{4 \int_{L_3+L_2} (\mu^+ - \mu^-) dE}{3 \int_{L_3+L_2} (\mu^+ + \mu^-) dE} (10 - n_{3d}) \quad (3-25)$$

$$m_{spin} = -\frac{6 \int_{L_3} (\mu^+ - \mu^-) dE - 4 \int_{L_3+L_2} (\mu^+ - \mu^-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu^+ + \mu^-) dE} \times \frac{(10 - n_{3d})}{1 + \frac{7\langle T_z \rangle}{2\langle S_z \rangle}} \quad (3-26)$$

tal que n_{3d} é o número de ocupação de elétrons no orbital $3d$ do metal de transição específico, $\langle S_z \rangle$ é igual a metade do momento de spin em unidades atômicas de Hartree, e $\langle T_z \rangle$ corresponde ao valor esperado do operador de dipolo magnético \hat{T} ao longo da direção z . O operador \hat{T} é definido pela equação $\hat{T} = 1/2[\hat{S} - 3\hat{r}(\hat{r} \cdot \hat{S})]$, fornecendo, portanto, uma medida da anisotropia do campo dos spins quando a nuvem atômica é distorcida, seja pela interação spin-orbita ou por efeitos do campo cristalino⁸¹. Alguns trabalhos mostram, tanto por meio de cálculos teóricos quanto através de experimentos, que o valor esperado $\langle T_z \rangle$ é geralmente muito pequeno para metais de transição $3d$, podendo, por esse motivo, ser negligenciado em algumas situações para uma boa aproximação^{79,82,83}. Nesse caso, as equações (3-25) e (3-26), que correspondem as regras de soma para sistemas com metais de transição $3d$, podem ser reescritas de modo mais simples e mais compacto⁸⁴

$$m_{orb}[\mu_B/\text{átomo}] = -\frac{4q}{3r} (10 - n_{3d}) \quad (3-27)$$

$$m_{spin}[\mu_B/\text{átomo}] \approx -\frac{6p - 4q}{r} (10 - n_{3d}) \quad (3-28)$$

tal que p , q e r são as integrais

$$p = \int_{L_3} (\mu^+ - \mu^-) dE \quad (3-29)$$

$$q = \int_{L_3+L_2} (\mu^+ - \mu^-) dE \quad (3-30)$$

$$r = \int_{L_3+L_2} (\mu^+ + \mu^-) dE \quad (3-31)$$

Aqui, μ^+ e μ^- correspondem respectivamente às absorções medidas para as orientações paralela e antiparalela da magnetização da amostra e do momento angular do fóton, de modo que a diferença $\mu^+ - \mu^-$ é o sinal XMCD, sendo E a energia dos fótons incidentes. Para efeito de ilustração, espectros representativos de XMCD coletados em um filme fino de Fe são mostrados na Figura 34, juntamente com definições visuais das integrais p , q e r .

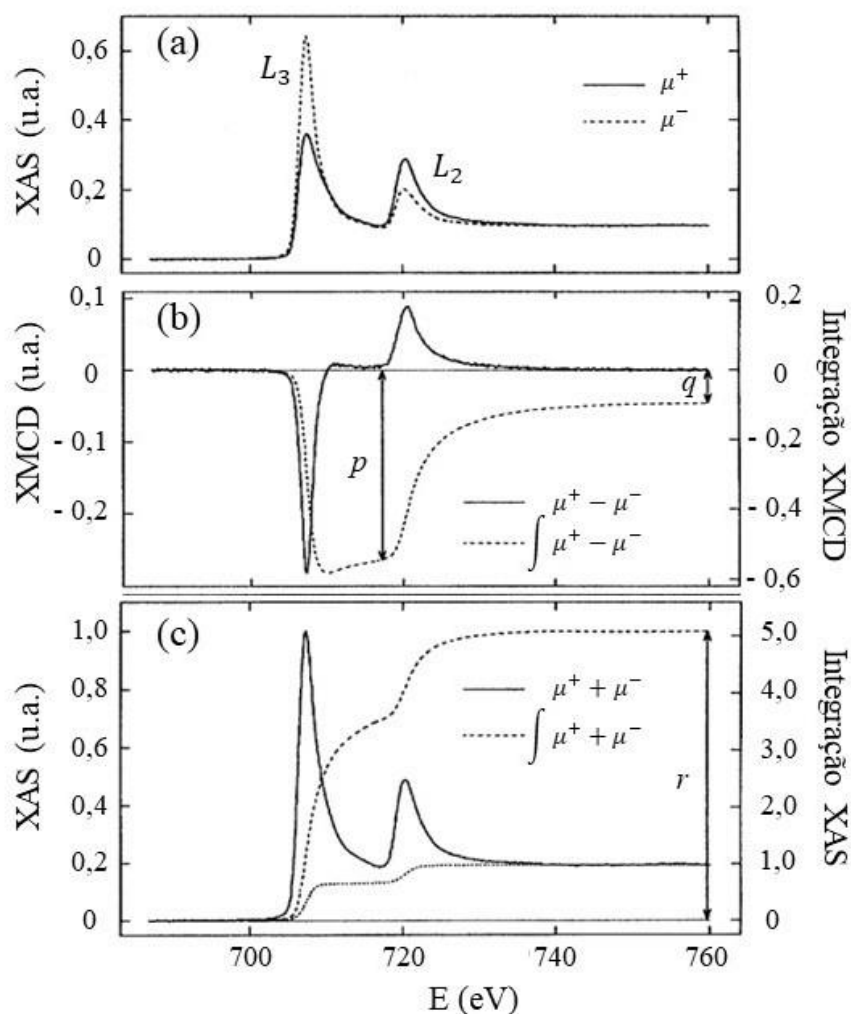


Figura 34 – Representação em (a) das bordas L_3 e L_2 do espectro de absorção do Fe para direções opostas de um campo magnético aplicado. Em (b), apresenta-se o espectro de XMCD (linha sólida) e a correspondente integral (linha tracejada) derivada do espectro de absorção mostrado em (a). As letras “ p ” e “ q ” correspondem ao sinal de XMCD integrado nas bordas L_3 e L_2 , respectivamente. Em (c), é mostrada a soma do espectro de absorção (linha sólida) e o correspondente sinal integrado (linha tracejada) após a subtração dos degraus de absorção (linha pontilhada). A letra “ r ” representa a integral total do sinal ao longo das bordas L_3 e L_2 . Figura modifica⁸⁴.

Medidas de XMCD utilizando luz síncrotron do *Diamond Light Source* (DLS), localizado no Reino Unido, foram realizadas nos compostos da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ estudados neste trabalho utilizando o modo TEY. Os resultados permitiram, por meio das regras de soma, estimar os momentos magnéticos orbital e de spin dos íons de Mn presentes em cada amostra, conforme será discutido na seção 4 a seguir.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização Estrutural

Os compostos da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ com $1.0 \leq x \leq 2.0$ foram sintetizados por reação de estado sólido convencional, conforme discutido na seção 3.1. Posteriormente, para verificar as fases formadas, pedaços de cada amostra foram triturados e moídos para medidas de difração de raios X de pó à temperatura ambiente. A comparação entre os difratogramas obtidos e difratogramas de compostos similares disponíveis nas bases de dados de estruturas cristalinas (BDEC)⁶³ mostrou que as concentrações de interesse ($x = 1.0, 1.5, 1.75$ e 2.0) formam-se em fase única com estrutura de óxido perovskita.

Em seguida, para obter informações mais detalhadas sobre a estrutura de cada material, realizou-se o refinamento Rietveld dos dados de DRX utilizando o programa GSAS⁷⁰ e sua plataforma EXPGUI. A Figura 35 a seguir mostra os resultados gráficos de cada refinamento. Os refinamentos indicaram que todas as concentrações de interesse deste trabalho cristalizam-se com simetria ortorrômbica no grupo espacial $Pnma$, o que era esperado, pois o composto LaCaMnRuO_6 ($x = 1.0$) e similares da literatura, a mencionar, os compostos da série $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$ com $0 \leq y \leq 0.07$, apresentam a mesma simetria estrutural⁸⁵⁻⁸⁷. Apoiado em estudos de sistemas parecidos, é natural esperar que resultados semelhantes se apresentem na série investigada neste trabalho. Os principais parâmetros obtidos a partir do refinamento Rietveld para cada composto estão disponíveis na Tabela 4-1.

Tentativas de variar o parâmetro de ocupação dos íons de oxigênio não melhoraram a qualidade dos refinamentos. Embora esta análise precise ser cuidadosa devido ao fato do oxigênio apresentar baixo fator de espalhamento atômico para a radiação K_α do Cu, tais resultados são consistentes com estudos anteriores de difração de nêutrons e de termogravimetria em perovskitas parecidas à base de Mn e Ru, que revelaram um mínimo ou nenhum desvio das ocupações nos sítios do oxigênios^{86,88-90}. Logo, podemos inferir que nossas amostras apresentam uma estequiometria de O completa ou quase completa.

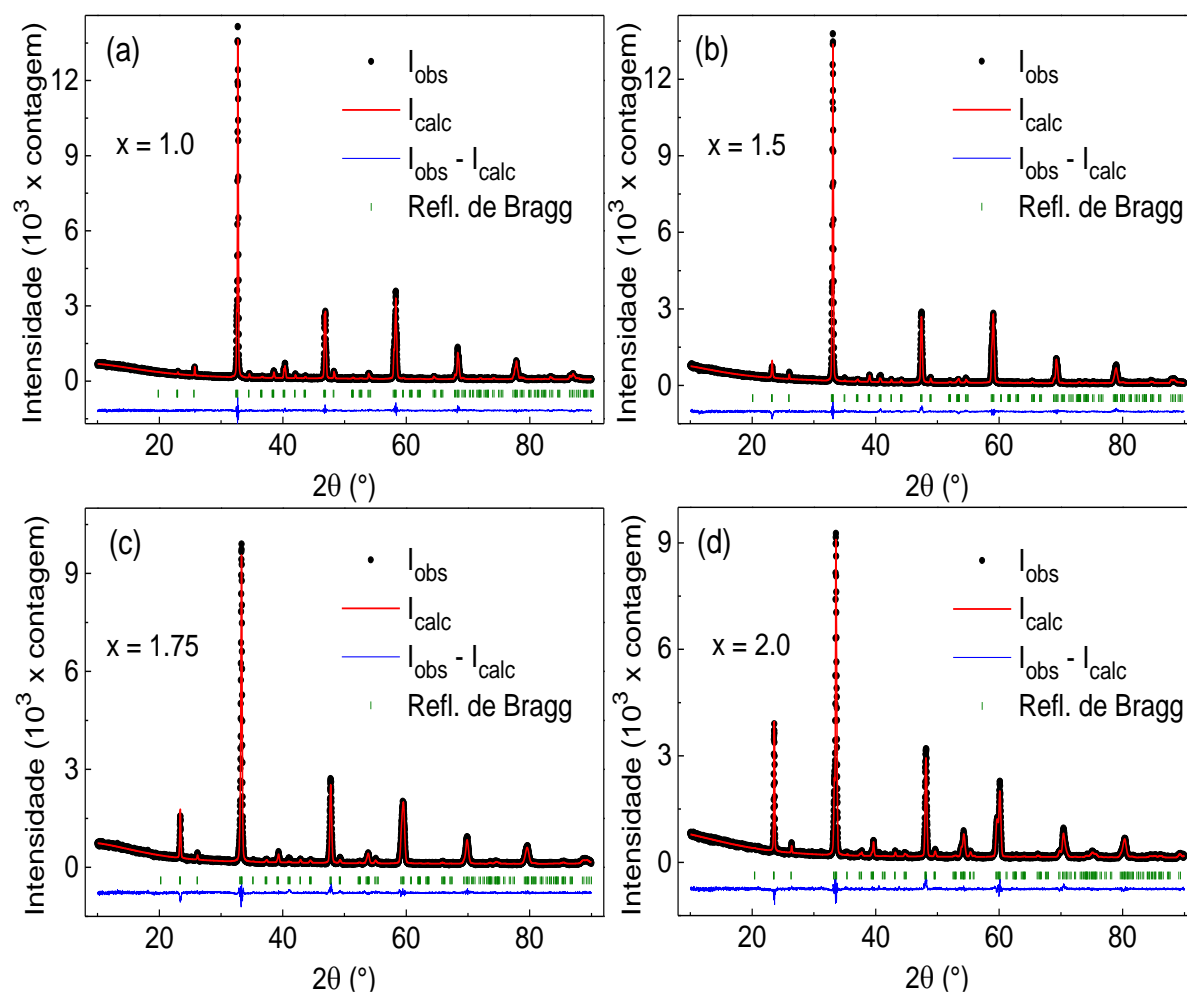


Figura 35 – Difratogramas dos compostos da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$, obtidos à temperatura ambiente. Os pontos em preto representam os resultados experimentais, a linha vermelha exibe o difratograma calculado através do método de Rietveld, enquanto a linha azul mostra a diferença entre as curvas experimental e calculada. As linhas verdes verticais representam as reflexões de Bragg para o grupo espacial $Pnma$.

Tabela 4-1 - Principais parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento Rietveld, em que o número entre parênteses indica a incerteza no último algarismo significativo. As letras “a”, “b” e “c” representam os parâmetros de rede, “V” representa o volume da célula unitária, “B” refere-se aos metais de transição Mn/Ru e “O” representa o oxigênio. As demais letras correspondem aos parâmetros de confiança discutidos na seção 3.2.1.

x	1.0	1.5	1.75	2.0
a (Å)	5.5256(1)	5.4527(1)	5.4189(3)	5.3952(2)
b (Å)	7.7602(1)	7.6660(2)	7.6144(4)	7.5625(2)
c (Å)	5.4872(1)	5.4168(2)	5.3720(3)	5.3291(2)

$V (\text{\AA}^3)$	235.29(1)	226.42(1)	221.66(2)	217.43(1)
$\langle B - O \rangle (\text{\AA})$	1.9830(1)	1.9721(1)	1.9589(1)	1.9481(1)
$\langle B - O - B \rangle (^\circ)$	157.02(1)	154.11(1)	152.94(1)	152.58(1)
R_p	5.6	5.9	6.0	5.8
R_{wp}	7.6	8.4	8.2	7.5
χ^2	1.5	1.9	1.9	1.9

A Figura 36 a seguir mostra uma comparação das reflexões (200) e (121) entre todas as concentrações de interesse, destacando um deslocamento sistemático do pico para ângulos maiores à medida que a concentração de Ca(x) aumenta. Esse comportamento indica uma redução nos parâmetros de rede, confirmada pela diminuição do volume da célula unitária, como evidenciado no *inset* da figura. É relevante salientar que esse efeito era esperado, pois embora os raios iônicos do La^{3+} e do Ca^{2+} sejam similares em coordenação XII, o raio iônico do Ca^{2+} (1.34 Å) é ligeiramente menor que o raio iônico do La^{3+} (1.36 Å)⁹¹. Dessa forma, ao aumentar a concentração de Ca, observa-se uma contração sistemática da rede cristalina.

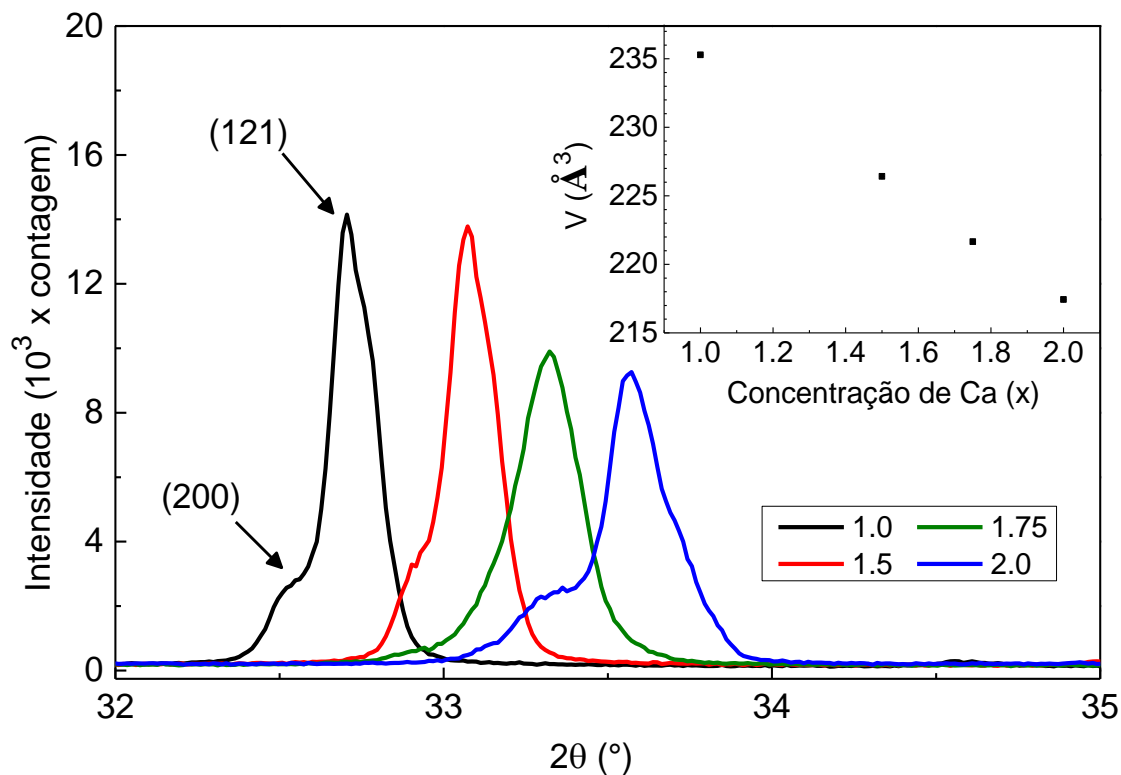


Figura 36 – Reflexões (200) e (121) dos compostos da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ obtidas à temperatura ambiente. O *inset* mostra o volume da célula unitária para cada composto da série.

A contração da rede também se expressa nas reduções do comprimento de ligação médio Mn/Ru — O e do ângulo de ligação médio Mn — O — Ru, conforme evidenciado na Figura 37. No que diz respeito ao ângulo de ligação, sabe-se que a diminuição da célula unitária em perovskitas geralmente é acompanhada de distorções na estrutura. Essas distorções estruturais, por sua vez, afetam as rotações dos octaedros Mn/RuO₆ ao longo de um de seus eixos, o que resulta na formação de ângulos de ligação menores. Esse fenômeno é parte integrante do ajuste estrutural que ocorre para garantir uma maior estabilidade à estrutura da perovskita. Como será visto adiante, a evolução estrutural da série exerce importante influência nas propriedades eletrônicas e magnéticas dos compostos.

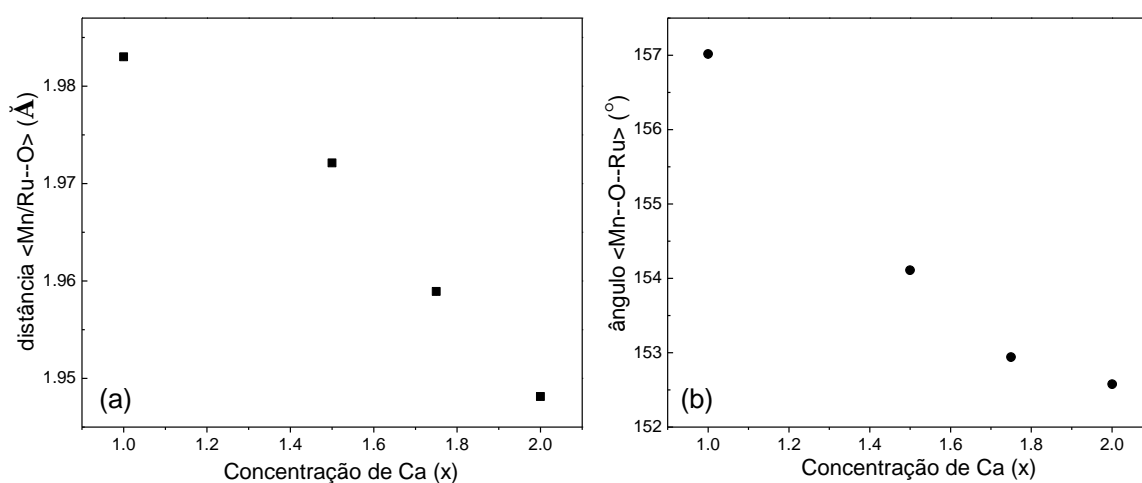


Figura 37 – Evolução do (a) comprimento de ligação Mn/Ru — O e do (b) ângulo de ligação Mn — O — Ru em função da concentração de Ca (x).

4.2. Absorção de Raios X

4.2.1. Investigação dos Estados de Oxidação do Mn e do Ru

A fim de investigar os estados de oxidação dos íons de Mn e Ru presentes nas amostras da série La_{2-x}Ca_xMnRuO₆, foram realizadas no DLS medidas de XAS à temperatura ambiente nas bordas *L*_{2,3} do Mn e *M*_{2,3} do Ru.

A Figura 38(a) a seguir mostra os XAS da borda *M*_{2,3} do Ru obtidos para os compostos de interesse, juntamente com o espectro do padrão RuO₂ utilizado para identificação do íon

tetravalente de Ru. A Figura 38(b) mostra que a borda de absorção L_I do Ca também está presente nos espectros. Apesar da proximidade entre as bordas de absorção L_I do Ca (~450 eV) e M_3 do Ru (465 eV), as figuras mostram que os espectros de todas as concentrações se assemelham ao do RuO_2 , indicando, portanto, que o Ru se apresenta majoritariamente em estado tetravalente em todos os compostos da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$. Isso era esperado no caso do LaCaMnRuO_6 , pois trabalhos reportados na literatura com este composto e em sistemas parecidos, como os compostos da série $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$ com $0 \leq y \leq 0.07$, indicaram somente Ru^{4+} na estrutura dos materiais investigados^{86,87}. Quanto às demais concentrações, $x = 1.5, 1.75$ e 2.0 , a Figura 38(a) sugere que o aumento gradual da concentração de Ca não modifica significativamente o estado de oxidação do Ru na série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$.

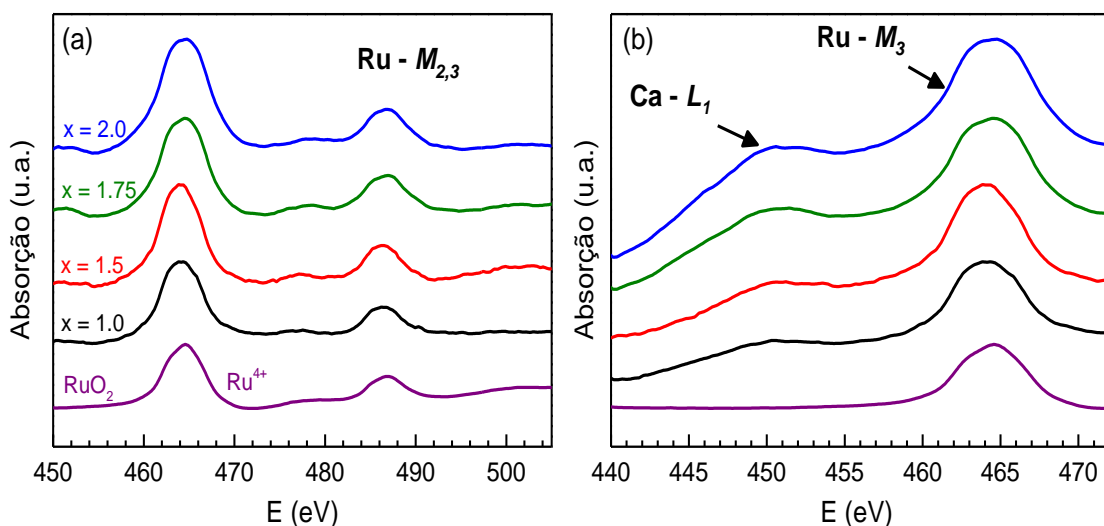


Figura 38 – Espectros XAS da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ e do padrão RuO_2 : (a) nas bordas $M_{2,3}$ do Ru; (b) nas bordas L_I do Ca e M_3 do Ru.

A Figura 39 apresenta os espectros XAS nas bordas $L_{2,3}$ do Mn correspondentes a todas as concentrações, junto aos padrões Mn_2O_3 e CaMnO_3 , utilizados, respectivamente, para identificação dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+} . A figura permite observar semelhança entre os espectros do composto LaCaMnRuO_6 e o do Mn_2O_3 , indicando que o manganês se encontra majoritariamente no estado trivalente neste material, em concordância com estudos anteriores⁸⁶. Este resultado já era esperado a partir do XAS na borda M_3 do Ru, que indicou predominância de Ru^{4+} . Tendo em vista que o La é trivalente e o Ca é bivalente, o Mn deve ser trivalente se assumirmos que o composto seja estequiométrico.

Observa-se também na Figura 39 que à medida que a substituição de La^{3+} por Ca^{2+} aumenta, os “centros de massa” das bordas de absorção se deslocam sistematicamente para

energias mais altas. Geralmente este deslocamento acontece quando o estado de oxidação do íon aumenta. Além disso, ao comparar os espectros XAS das outras concentrações, $x = 1.5$, 1.75 e 2.0 , com o espectro do padrão CaMnO_3 , é possível identificar que à medida que x aumenta, os espectros de absorção vão se tornando cada vez mais parecidos com o do padrão do íon Mn^{4+} . Ambas as observações indicam uma tendência de aumento do estado de oxidação do Mn ao longo da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$, que passaria de Mn^{3+} na concentração $x = 1.0$ para Mn^{4+} na concentração $x = 2.0$. Do ponto de vista da neutralidade de carga, esta variação no estado de oxidação do Mn faz sentido, uma vez que ao substituir La^{3+} por Ca^{2+} , espera-se um aumento no estado de oxidação dos metais de transição e, como visto anteriormente, o Ru se mantém tetravalente ao longo da série.

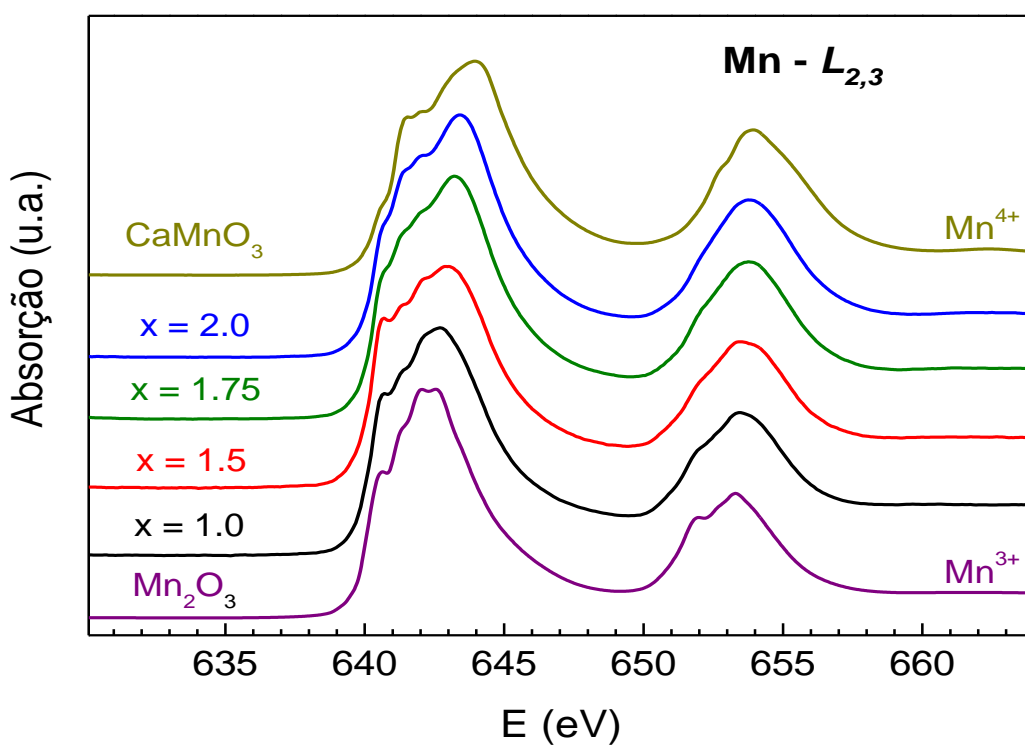


Figura 39 – Espectros XAS que foram obtidos para os padrões Mn_2O_3 e CaMnO_3 , bem como para a série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ nas bordas $L_{2,3}$ do Mn.

4.2.2. Dicroísmo Circular Magnético de Raios X

A fim de investigar as estruturas magnéticas dos íons de Mn e Ru presentes na série de interesse, foram realizadas nas concentrações $x = 1.0$, 1.5 e 2.0 medidas de XMCD à 2 K e com

H = 60 kOe nas bordas $L_{2,3}$ do Mn e $M_{2,3}$ do Ru. A Figura 40 a seguir apresenta os sinais de XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Mn obtidos. Ao comparar os espectros com aqueles de sistemas parecidos, é possível identificar que os sinais de XMCD obtidos são similares aos observados na literatura quando o Mn está inserido em coordenação octaédrica⁹²⁻⁹⁷.

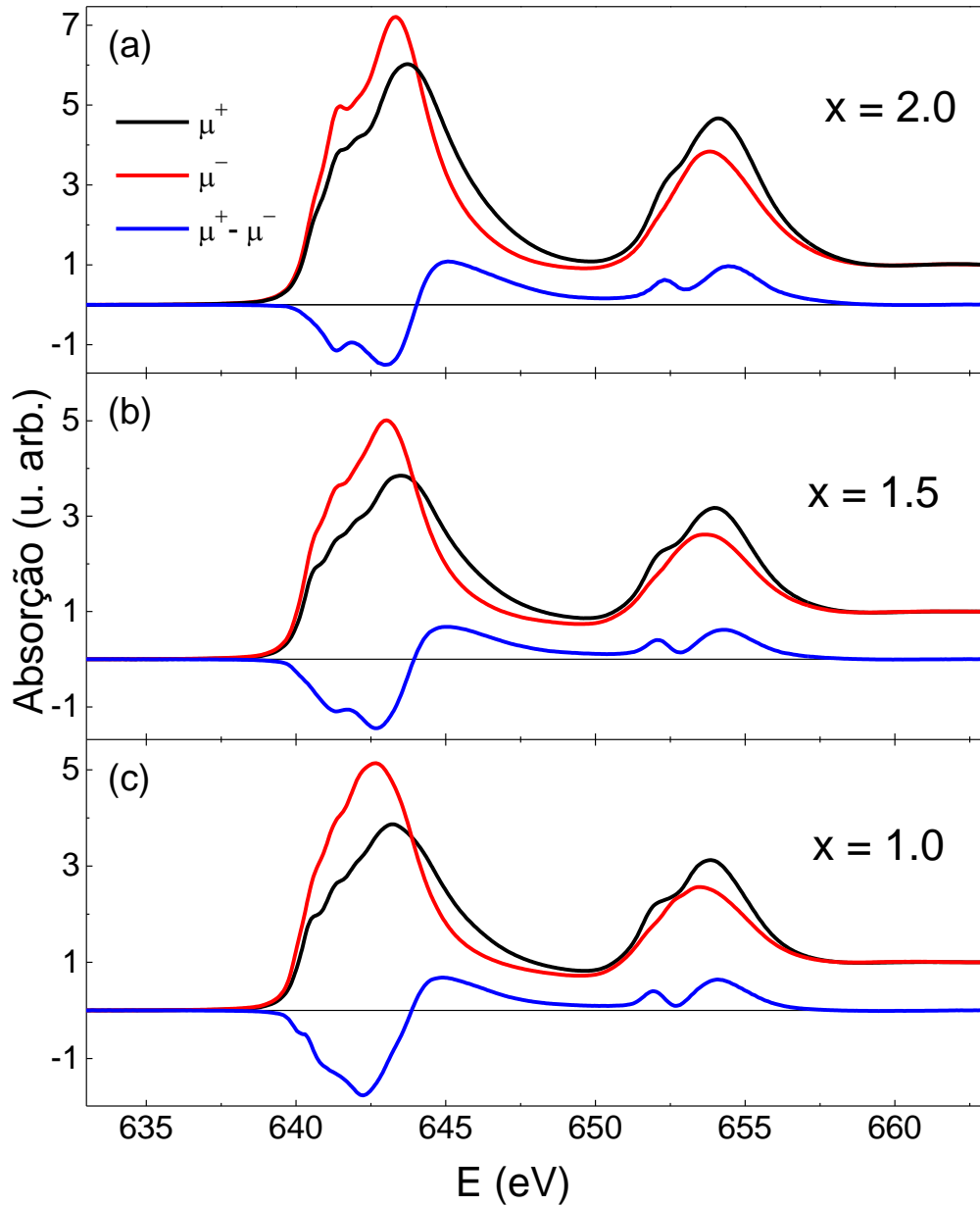


Figura 40 – Espectro XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Mn obtidos à 2 K e com H = 60 kOe.

Para o composto $x = 1.0$, observa-se que a borda L_3 apresenta um vale em ~ 642 eV, com um “ombro” em energia ligeiramente menor, estando de acordo com espectros reportados na literatura para o Mn^{3+} em coordenação octaédrica⁹². À medida que x aumenta, este “ombro” se torna mais pronunciado, de modo que para $x = 2.0$ observa-se dois vales nessa região de energia,

de modo análogo aos espectros para o Mn^{4+} já reportados⁹³. Esses resultados representam indicativos adicionais de que, à medida que a concentração de Ca^{2+} aumenta, o estado de oxidação do Mn passa gradualmente de 3+ para 4+, de modo que a concentração $x = 1.5$ representa uma situação intermediária entre os extremos Mn^{3+} e Mn^{4+} .

Para calcular a contribuição magnética do Mn em cada composto, foram empregadas as regras de soma para determinar os momentos magnéticos orbital e de spin dos íons de Mn. Os valores dos momentos obtidos, assim como as integrais r , p e q discutidas na seção 3.5, estão disponíveis na Tabela 4-2.

Tabela 4-2 – Valores das integrais r , p e q discutidas na seção 3.5, bem como dos momentos magnéticos orbital e de spin dos íons de Mn, obtidos a partir dos cálculos das regras de soma para os espectros de XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Mn.

x	1.0	1.5	2.0
n	4 (Mn^{3+})	3.5 ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$)	3 (Mn^{4+})
$m_{orb} (\mu_B)$	-0.31	-0.19	-0.77
$m_{spin} (\mu_B)$	1.63	1.54	1.30
r	42.79924	52.18281	84.9876
p	-0.83947	-1.29759	2.04569
q	1.64842	1.15065	7.02344

A redução do momento magnético de spin do Mn ao longo da série está, novamente, em conformidade com o aumento do estado de oxidação do Mn. Uma vez que o momento magnético do Mn^{3+} é maior que o do Mn^{4+} , é natural esperar que, na concentração de $x = 2.0$, onde o Mn se encontra majoritariamente no estado tetravalente, o momento magnético apresente o menor valor. Por outro lado, os momentos obtidos são significativamente diferentes dos valores esperados para íons $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Além disso, espera-se que estes íons apresentem momentos orbitais negligíveis, o que está em desacordo com os valores de m_{orb} obtidos. Embora a diminuição do m_{spin} do Mn à medida que x aumenta seja um resultado coerente, realizar regras de soma nas bordas $L_{2,3}$ do Mn tem se mostrado problemático. Alguns estudos questionam o uso das regras de soma calculadas a partir de espectros de XMCD nas bordas $L_{2,3}$ do Mn^{94-96} . Um dos principais motivos apontados para a não confiabilidade do método é a proximidade entre as bordas L_2 e L_3 no espectro de absorção de raios X desse íon. A sobreposição espectral torna desafiador isolar e quantificar separadamente os efeitos de cada

borda, introduzindo incertezas adicionais nos cálculos das integrais r , p e q . No caso particular da série em estudo, um problema adicional é o fato de o estado de oxidação do Mn variar entre os extremos da série, e essas variações influenciam significativamente os resultados. Como discutido na seção 3.5, os momentos dependem do número n de elétrons no orbital d do Mn, e esse número, na série analisada, passa de 4 em $x = 1.0$ para 3 em $x = 2.0$. Além disso, como será mostrado posteriormente, os compostos aqui investigados parecem estar na fronteira de transição entre comportamento isolante e metálico, de modo que não se pode excluir a possibilidade de haver uma considerável delocalização eletrônica neste sistema, o que torna questionável a interpretação iônica que se faz para obter as equações da seção 3.5. Uma transferência significativa de cargas pode, por exemplo, modificar a distribuição de cargas nos átomos de Mn e, com isso, influenciar em suas transições eletrônicas. Portanto, devido a essas complexidades, a interpretação de dados de XMCD a partir das regras de soma nas bordas $L_{2,3}$ do Mn requer uma abordagem cuidadosa e pode envolver considerações adicionais. De qualquer forma, os cálculos aqui realizados tiveram o objetivo de comparar os valores obtidos com aqueles disponíveis na literatura e, principalmente, verificar a evolução da série. Os valores obtidos são similares àqueles já reportados para Mn^{3+}/Mn^{4+} em coordenação octaédrica⁹⁷, e a evolução desses momentos está de acordo com a evolução do estado de oxidação do Mn observada ao longo da série.

A Figura 41 apresenta os sinais de XMCD nas bordas $M_{2,3}$ do Ru obtidos para as concentrações $x = 1.0$, 1.5 e 2.0 da série. Ao comparar os espectros obtidos com resultados de XMCD dos compostos da série $CaMn_{1-x}Ru_xO_3$ reportados na literatura, identifica-se uma semelhança entre os espectros quando o Ru está inserido em coordenação octaédrica⁹⁸. Comparando os gráficos da Figura 40 e da Figura 41, observa-se que os sinais dicróicos do Mn e do Ru são invertidos, ou seja, a borda M_3 é positiva e a M_2 é negativa, enquanto as bordas L_3 e L_2 do Mn são, respectivamente, negativa e positiva. Isso indica que o acoplamento entre estes íons é majoritariamente AFM, resultando, portanto, em comportamento FIM. Conforme discutido nas seções 2.2.3 e 2.2.4, quando dois íons magnéticos estão acoplados AFM, seus momentos magnéticos estão orientados em direções opostas. Isso implica que a absorção dos raios X circularmente polarizados, que interage de maneira seletiva com os momentos magnéticos do material, será diferente para cada íon, resultando em sinais opostos de XMCD, como observado entre os íons de Mn e Ru.

Os fracos sinais dicróicos (~ 0.002 u.a.) observados na Figura 41 podem indicar um baixo momento magnético para os íons Ru^{4+} , associado ao caráter itinerante dos elétrons nas bordas

$M_{2,3}$. No contexto de XMCD, a intensidade do sinal está relacionada à contribuição magnética dos elétrons de um determinado elemento, entre outros fatores. Se os elétrons mais externos de um íon têm caráter itinerante, isso implica que não estão fortemente localizados ao redor desse íon específico, podendo movimentar-se pelo material. Isso pode resultar em uma distribuição mais difusa do momento magnético relacionado a esses elétrons. Portanto, se os momentos magnéticos dos elétrons estiverem distribuídos de maneira difusa e menos alinhada, o sinal de XMCD pode ser mais fraco. Por outro lado, levando em consideração a desordem catiônica no sítio B das perovskitas aqui investigadas, esse sinal fraco também pode estar relacionado à competição entre interações AFM e FM envolvendo os íons de Ru, pois, como se sabe, os espectros dicróticos terão sinais invertidos para os acoplamentos AFM e FM, de modo que, caso ocorra competição de interações envolvendo o Ru, pode-se esperar uma redução do seu sinal de XMCD. Aqui é importante mencionar que cálculos *ab initio* realizados a partir da teoria do funcional de densidade (DFT) para os compostos $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{MnRuO}_6$ ⁹⁹ e $\text{Ca}_2\text{MnRuO}_6$, considerando uma elevada desordem catiônica do Mn e Ru em ambos os casos, indicaram que, embora o acoplamento Mn—Ru seja AFM, os acoplamentos entre Mn—Mn e Ru—Ru primeiros vizinhos são FM, o que estaria de acordo com a competição entre fases discutidas acima (esperamos realizar cálculos similares para as demais concentrações da série em breve). De qualquer forma, a baixa intensidade dos sinais XMCD não permite estimativas quantitativas plausíveis dos momentos orbital e de spin do Ru com base nas regras de soma.

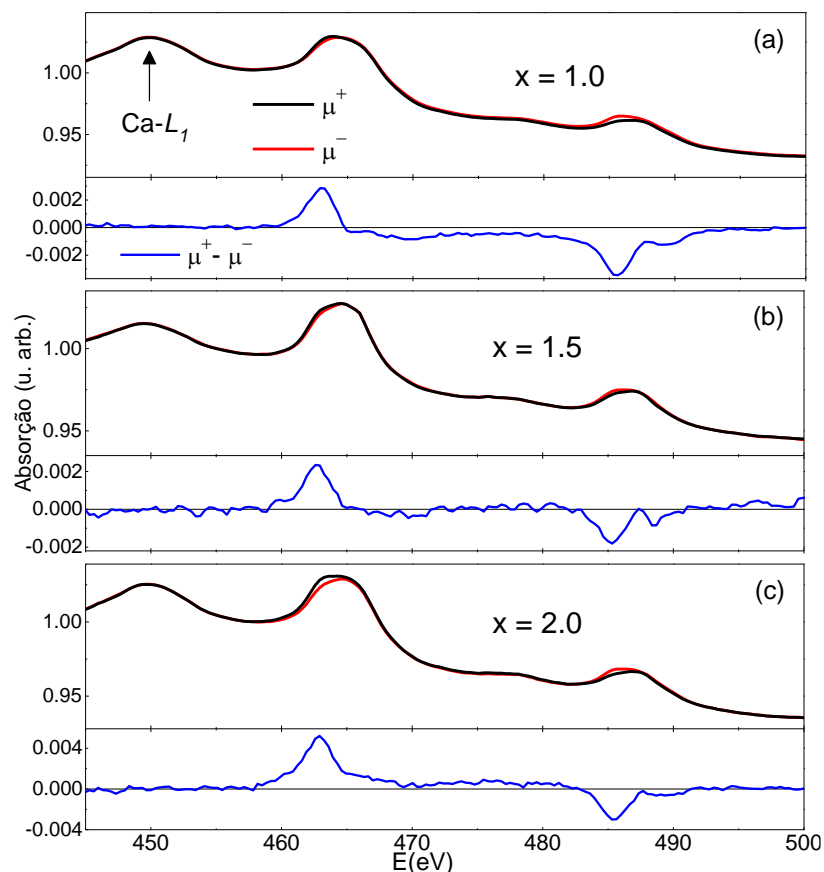


Figura 41 – Espectros XMCD nas bordas $M_{2,3}$ do Ru obtidos à 2 K e com $H = 60$ kOe.

4.3. Magnetometria

4.3.1. Magnetização em Função da Temperatura

Após a caracterização estrutural dos compostos da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$, as propriedades magnéticas das concentrações, $x = 1.0, 1.5, 1.75$ e 2.0 , foram investigadas por meio de medidas de magnetização em função da temperatura, $M(T)$, nos regimes *Zero Field Cooled* (ZFC) e *Field Cooled* (FC). Conforme mostrado na primeira coluna da Figura 42, é possível identificar nas curvas $M(T)$ comportamentos qualitativos típicos de sistemas FM ou FIM. Os valores de magnetização observados em baixas temperaturas estão abaixo daqueles esperados para um sistema FM com presença de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ e Ru^{4+} , indicando, portanto, que o acoplamento AFM entre o Mn e o Ru deve ser predominante nessas amostras, resultando assim no comportamento FIM sugerido pelos resultados de XMCD. A temperatura de ordenamento

magnético de cada composto foi aqui definida como o ponto de inflexão da curva ZFC, obtido a partir do ponto de mínimo da derivada da curva, como mostrado na segunda coluna da Figura 42. Para $x = 1.0$, tem-se $T_C \sim 192$ K, o que é próximo ao valor reportado na literatura para este composto⁸⁶. Para $x = 1.5$, T_C aumenta significativamente para ~ 291 K, estando, portanto, próximo à temperatura ambiente, enquanto que para $x = 1.75$ e $x = 2.0$, as temperaturas de transição diminuem para aproximadamente 269 K e 206 K, respectivamente. Estes resultados serão discutidos detalhadamente ao final da próxima seção, em conjunto com a evolução das propriedades de magnetotransporte da série.

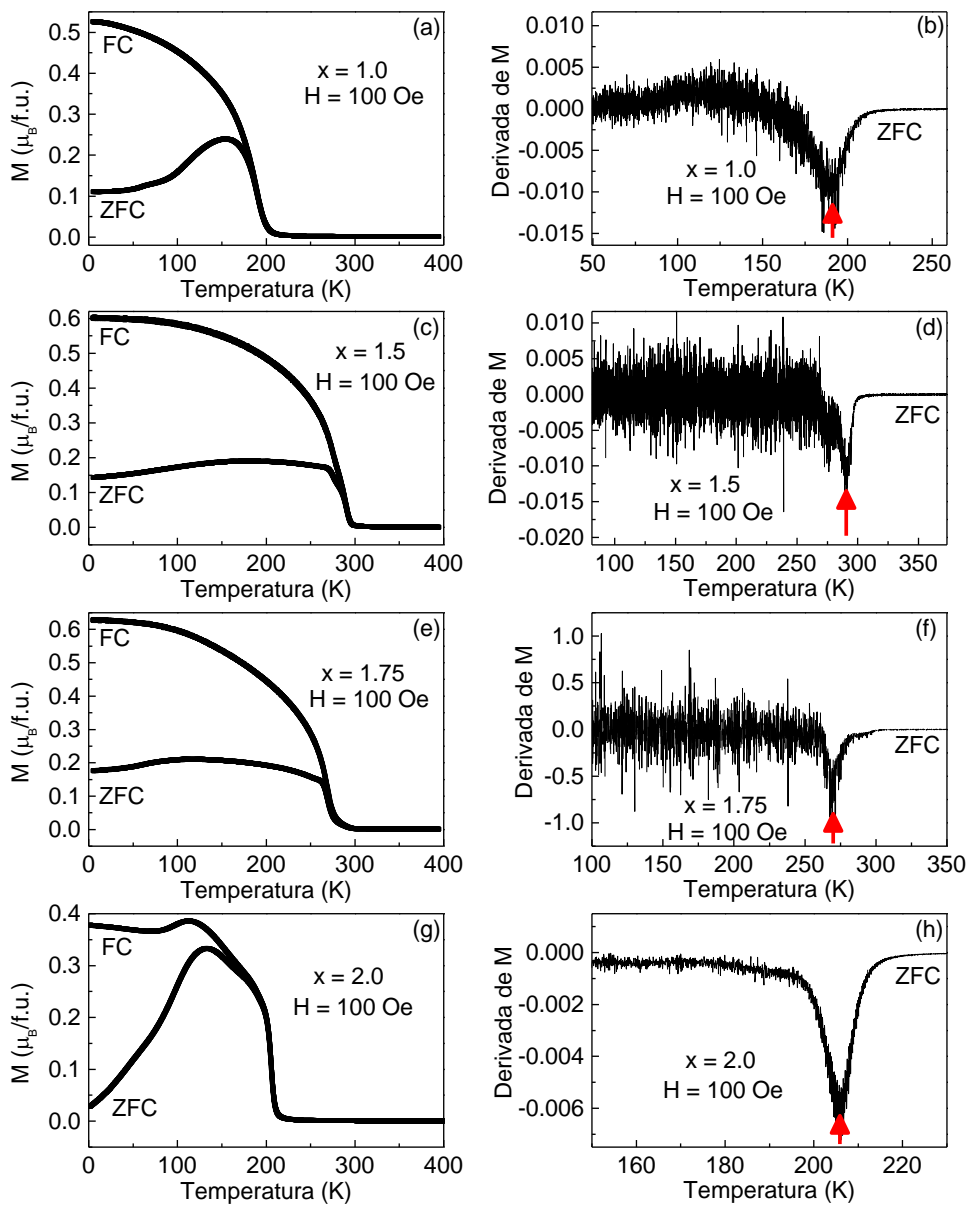


Figura 42 – As curvas $M(T)$ medidas nos modos ZFC e FC, com campo aplicado de 100 Oe, estão apresentadas em (a), (c), (e) e (g), enquanto as derivadas de $M(T)$ no modo ZFC são mostradas em (b),

(d), (f) e (h). Os resultados gráficos correspondem às concentrações $x = 1.0, 1.5, 1.75$ e 2.0 para os compostos da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$.

Conforme demonstrado no Apêndice 6.9, ao realizar o *fitting* linear da inversa da susceptibilidade magnética (χ^{-1}) com a Lei de Curie-Weiss, ou seja, o inverso da equação (2-19), pode-se, por meio dos coeficientes linear e angular da reta, estimar a temperatura de Curie-Weiss (θ_{CW}) e o momento magnético efetivo (μ_{eff}) de cada composto. Os ajustes lineares mostrados na Figura 43 resultaram, respectivamente, nos valores, $\theta_{CW} = +205$ K, $+291$ K, $+273$ K e $+216$ K, os quais estão bastante próximos das temperaturas de transição observadas experimentalmente, como mostra a Figura 44(a). O sinal positivo sugere um comportamento predominantemente FM para todas as amostras. Embora os resultados de DFT sugiram que as interações Mn—Mn e Ru—Ru sejam FM nestes sistemas desordenados, os sinais positivos de θ_{CW} contrastam com o acoplamento AFM entre o Mn e o Ru indicado pelos resultados de XMCD obtidos. Tal ambiguidade entre os resultados $M(T)$ e XMCD já foi observada em perovskitas duplas meio-metálicas⁵² como, por exemplo, no composto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ¹⁰⁰, em que o caráter delocalizado de alguns elétrons de valência dificulta o ajuste da região paramagnética com a lei de CW. Neste material, embora o sinal positivo de θ_{CW} sugerisse predominância de acoplamento FM, experimentos adicionais confirmaram comportamento FIM resultante do acoplamento AFM entre o Fe e o Mo¹⁰¹. Tais semelhanças entre o composto meio-metálico $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ e as perovskitas aqui investigadas indicam a possibilidade de que alguns dos compostos investigados neste trabalho também sejam meio-metálicos, como sugerem cálculos teóricos *ab initio*⁹⁹.

Os momentos magnéticos efetivos extraídos dos ajustes lineares com a lei de CW para as amostras $x = 1.0, 1.5, 1.75$ e 2.0 foram, respectivamente, de $\mu_{eff} = 5.7, 4.8, 4.5$ e $4.3 \mu_B/\text{f.u.}$. Observa-se uma sistemática diminuição do momento à medida que x aumenta, como esperado, pois o momento magnético do Mn^{3+} é maior que o do Mn^{4+} , e conforme os resultados de XAS e XMCD indicam, o estado de oxidação do Mn aumenta gradativamente com a concentração de Ca. Portanto, é natural esperar que o composto LaCaMnRuO_6 apresente o maior μ_{eff} por ter apenas Mn^{3+} em sua estrutura.

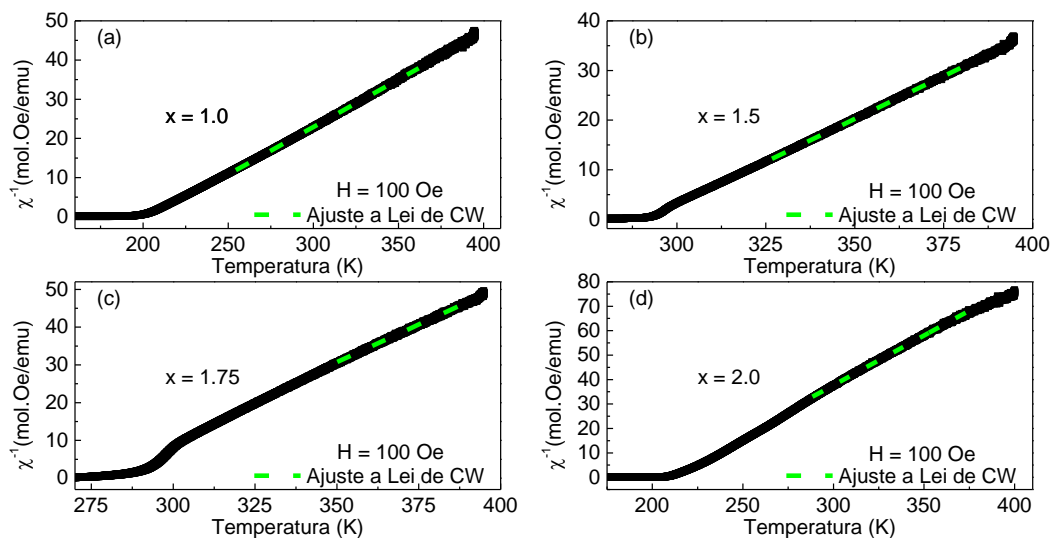


Figura 43 – Inversas das susceptibilidades magnéticas obtidas a partir das curvas ZFC medidas com $H = 100$ Oe. A linha verde tracejada mostra o *fitting* da curva com a Lei de CW [Eq. (2-19)].

Os momentos efetivos obtidos experimentalmente podem ser comparados a valores teóricos calculados, a fim de obter informações sobre a configuração eletrônica e de spin dos íons magnéticos presentes em cada amostra. Para calcular o momento esperado para os compostos da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$, a equação usual para sistemas com íons distintos por fórmula unitária pode ser utilizada^{102–104}

$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2 + \dots + \mu_n^2} \quad | \quad n \in \mathbb{Z}_+^* \quad (4-1)$$

Como anteriormente visto nos resultados de XAS, o Ru na série em estudo é predominantemente tetravalente em todas as concentrações. Assim, a substituição parcial do Ca^{2+} no lugar do La^{3+} força os íons de Mn a assumir valência mista $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, saindo do estado trivalente quando $x = 1.0$, para o estado tetravalente quando $x = 2.0$, a fim de manter a neutralidade de carga de cada composto. Dessa maneira, ao considerar a configuração *High Spin* para o Mn e *Low Spin* para o Ru, a equação (4-1) acima pode ser adequada da seguinte maneira para os compostos de interesse

$$\mu = \sqrt{\mu_{LSRu^{4+}}^2 + (2-x)\mu_{HSMn^{3+}}^2 + (x-1)\mu_{Mn^{4+}}^2} \quad (4-2)$$

Utilizando nos cálculos os momentos individuais $\mu_{LSRu^{4+}} = 2.8 \mu_B/\text{f.u.}$, $\mu_{Mn^{4+}} = 3.9 \mu_B/\text{f.u.}$ e $\mu_{HSMn^{3+}} = 4.9 \mu_B/\text{f.u.}$ obtidos por meio da aproximação de *Spin Only* (SO) que considera apenas a contribuição de spin para o momento magnético de cada íon⁵⁹, o que constitui uma boa aproximação para o Mn, os momentos efetivos teoricamente calculados para $x = 1.0, 1.5, 1.75$

e 2.0 são, respectivamente, iguais a 5.6, 5.2, 5.0 e 4.8 $\mu_B/f.u.$. Certamente, esses valores estimados representam aproximações grosseiras, uma vez que podem existir desvios dos momentos individuais devido a contribuições orbitais, em particular para o Ru^{4+} , que é um íon $4d$, podendo apresentar ainda acoplamento spin-orbita e delocalização eletrônica em sua camada de valência. Não se pode descartar também a possibilidade de existir variações em relação às proporções de Mn^{3+}/Mn^{4+} e Ru^{4+} aqui assumidas.

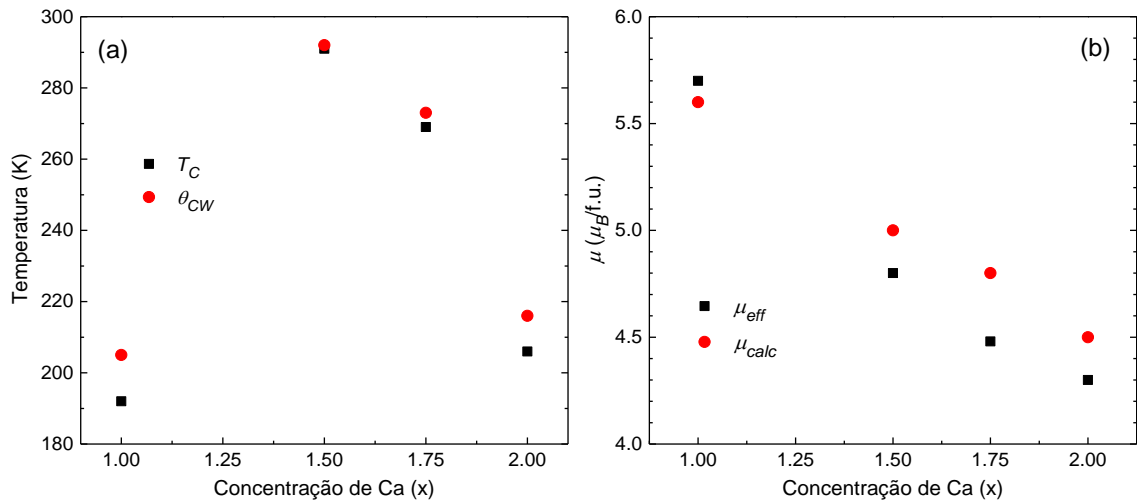


Figura 44 – (a) Temperatura de Curie e Temperatura de Curie-Weiss em função da concentração de Ca (x). (b) Momentos efetivos e calculados em função de x.

Cálculos mais precisos podem ser realizados se, por outro lado, forem utilizados os momentos magnéticos individuais reportados na literatura para o Mn^{3+} ($\sim 5.1 \mu_B/f.u.$), Mn^{4+} ($\sim 3.9 \mu_B/f.u.$) e Ru^{4+} ($\sim 2.2 \mu_B/f.u.$) nos compostos $LaMnO_3$ ¹⁰⁵, $CaMnO_3$ ¹⁰⁶ e $CaRuO_3$ ¹⁰⁷, respectivamente (note que os valores experimentais reportados para o Mn^{3+} e Mn^{4+} em coordenação octaédrica são bastante próximos dos estimados pela aproximação SO, como esperado, enquanto que para o Ru^{4+} observa-se uma variação de $\sim 25\%$). A partir desses valores, os momentos magnéticos obtidos através da equação (4-2) para $x = 1.0, 1.5, 1.75$ e 2.0 são, respectivamente, iguais a 5.6, 5.0, 4.8 e 4.5 $\mu_B/f.u.$, estando agora mais próximos aos valores observados experimentalmente.

Novamente, trata-se de uma aproximação, pois os momentos individuais podem sofrer alterações a depender do campo cristalino. De qualquer forma, para ambos os métodos de cálculo observa-se a diminuição do momento teórico à medida que a concentração de Ca aumenta, em acordo com os resultados experimentais. A Tabela 4-3 a seguir reúne os principais resultados obtidos por meio das curvas de magnetização em função da temperatura, os quais

foram discutidos nesta seção. Foram incluídos também os valores dos campos coercivos obtidos a partir das curvas M(H) que serão apresentadas na seção a seguir.

Tabela 4-3 – Resultados obtidos a partir das curvas M(T) e M(H).

x	1.0	1.5	1.75	2.0
T_C (K)	192	291	269	206
θ_{CW} (K)	205	291	273	216
μ_{eff} ($\mu_B/f.u.$)	5.7	4.8	4.5	4.3
μ_{cal} ($\mu_B/f.u.$)	5.6	5.0	4.8	4.5
M_S ($\mu_B/f.u.$)	3.0	2.8	2.4	2.1
M_R ($\mu_B/f.u.$)	1.5	1.3	1.1	0.7
H_C (kOe)	2.4	1.1	2.0	0.4

4.3.2. Magnetização em Função do Campo Magnético

As curvas M(H) mostradas na Figura 45 indicam comportamento qualitativo típico de sistemas FM ou FIM. Os valores de magnetização de saturação M_s observados nas amostras $x = 1.0, 1.5, 1.75$ e 2.0 são, respectivamente, iguais a $3.0, 2.8, 2.4$ e $2.1 \mu_B/f.u.$. Essa sistemática diminuição de M_s está, mais uma vez, de acordo com o gradual aumento no estado de oxidação do Mn observado nos experimentos de XAS e de M(T). É importante também observar que os valores de magnetização de saturação obtidos são significativamente menores que aqueles esperados para sistemas FM com a presença de Mn^{3+} *High Spin* ($3d^4, S = 4/2$), Mn^{4+} ($3d^3, S = 3/2$) e Ru^{4+} *Low Spin* ($4d^4, S = 2/2$), cujas magnetizações podem ser estimadas por meio da equação [$M_S = g(M_{Mn} + M_{Ru})$], tal que $g \simeq 2$ quando $l = 0$ e $j = s$ na equação (6-38) disponível no Apêndice 6.3. Observa-se ainda que as curvas não apresentam uma saturação completa na região de altos campos. Estes resultados sugerem acoplamento AFM entre os íons de Mn e Ru, resultando em comportamento FIM. Porém, ao fazer um cálculo simples da magnetização do Ru^{4+} subtraída da magnetização do Mn^{3+}/Mn^{4+} , são obtidos valores significativamente menores que os observados experimentalmente. Esses detalhes sugerem uma situação mais complexa no que diz respeito às propriedades magnéticas da série $La_{2-x}Ca_xMnRuO_6$. Aqui, é preciso lembrar novamente que os resultados de difração de raios X indicaram que as amostras aqui investigadas pertencem ao grupo espacial $Pnma$, no qual os íons de Mn e Ru compartilham o mesmo sítio

crystalográfico. Isso significa que não há um ordenamento bem estabelecido desses íons ao longo da rede. Portanto, devido a esta desordem catiônica no sítio do Mn e do Ru, deve existir competição de fases magnéticas nesses materiais. Como já mencionado, resultados preliminares de DFT indicam que os acoplamentos Mn—Mn e Ru—Ru trazidos pela desordem catiônica são FM, de modo que as curvas mostradas na Figura 45 resultariam de uma combinação de contribuições AFM e FM.

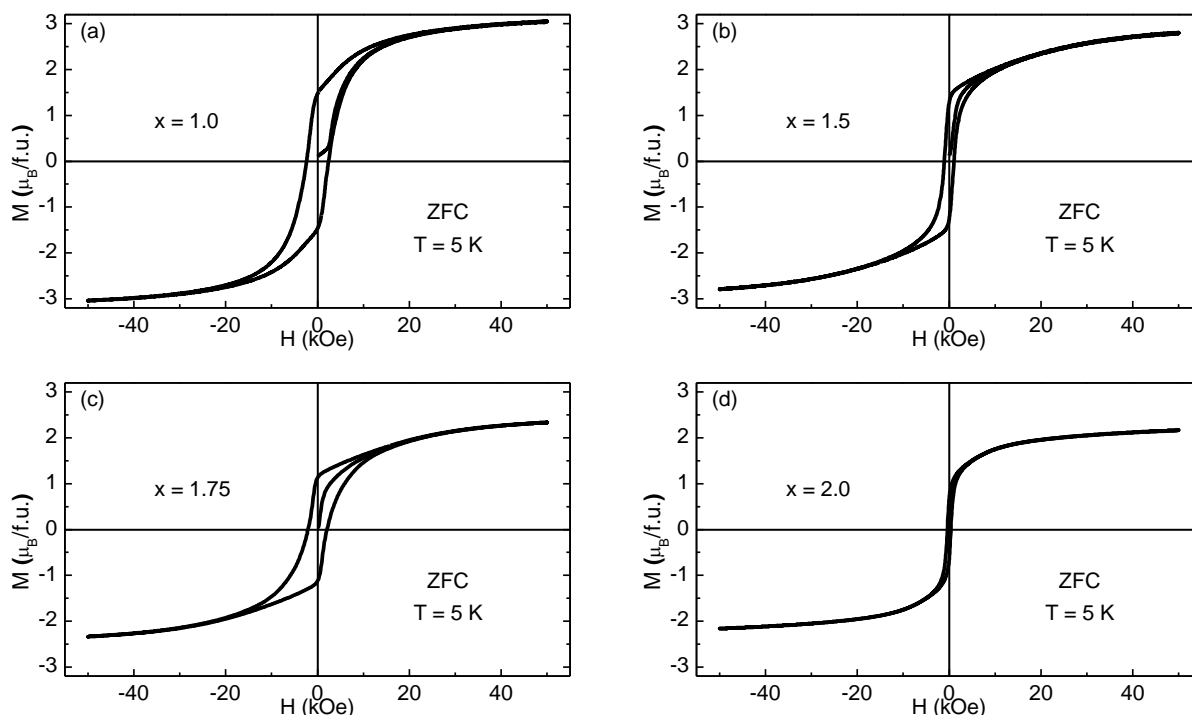


Figura 45 – Curvas $M(H)$ realizadas à 5 K após resfriar as amostras no modo ZFC.

4.4. Resistividade Elétrica: $\rho(T)$ e $\rho(H)$

A Figura 46 mostra as curvas de resistividade elétrica em função da temperatura, $\rho(T)$, medidas em cada composto sob a ação de um campo $H = 50$ kOe e sem campo externo aplicado. As curvas da amostra $x = 1.0$, mostradas na Figura 46(a), apresentam comportamento típico de sistemas semicondutores ou isolantes, com um aumento logarítmico da resistividade à medida que a temperatura diminui, conforme evidenciado pelo *inset* da figura. Em aproximadamente 100 K, a resistividade do material atingiu o limite de detecção do equipamento, de modo que não foi possível verificar o seu comportamento em temperaturas mais baixas. Observa-se também que a magnetorresistência é muito pequena nesse composto. Esses resultados indicam

que a maior distância de ligação Ru/Mn—O dificulta uma hibridização significativa entre os metais de transição mediada pelos oxigênios. Além disso, como será discutido adiante, é provável que o acoplamento entre os íons de Mn primeiros vizinhos, presente devido à desordem catiônica, seja do tipo AFM, dificultando a percolação de um caminho de condução de carga através do material. Dessa forma, nem mesmo a aplicação de campo externo e o ordenamento magnético são suficientes para induzir uma boa condutividade elétrica nesse composto.

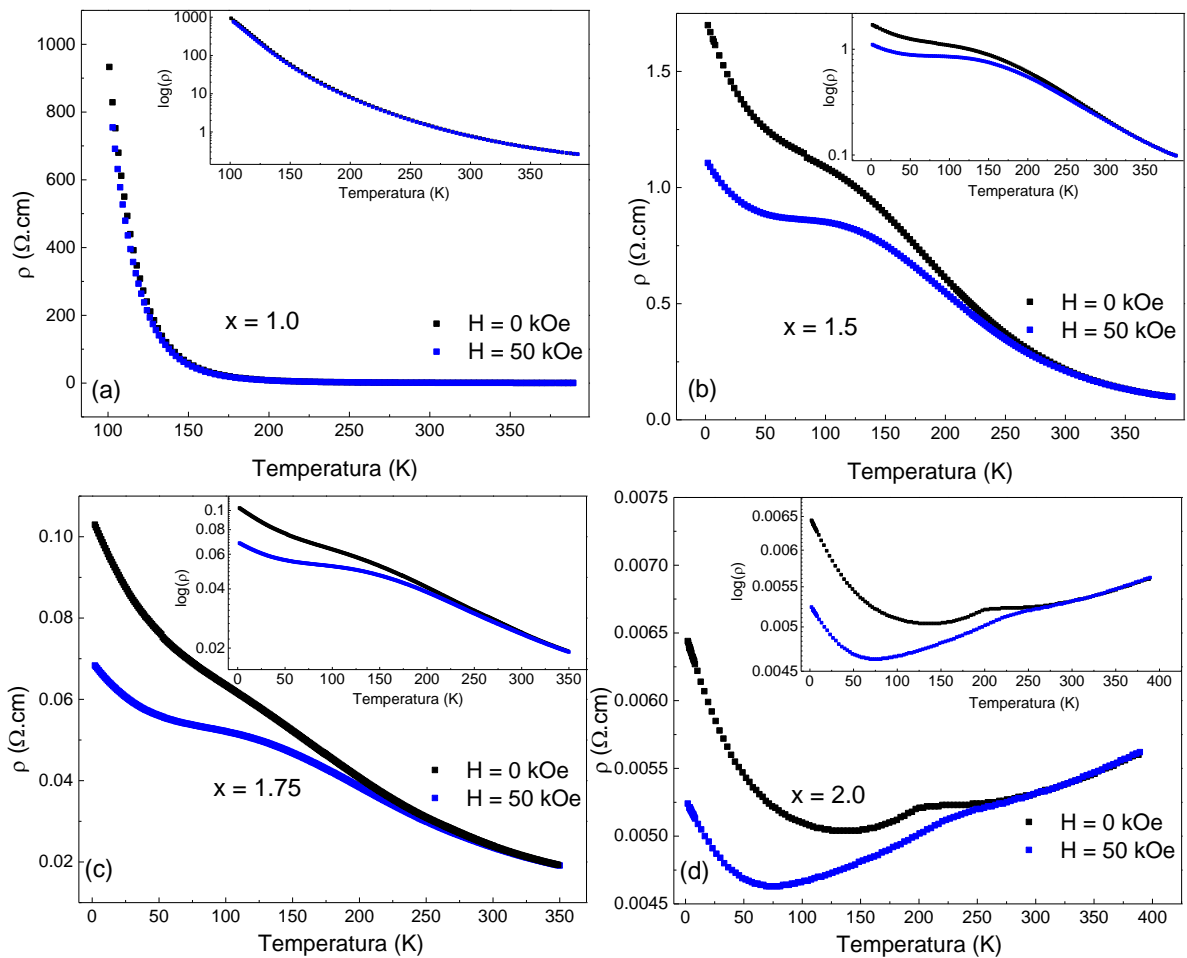


Figura 46 – Representação das curvas $\rho(T)$ para $H = 0$ e 50 kOe das amostras com $x = 1.0, 1.5, 1.75$ e 2.0 da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$. Os *insets* mostram as curvas em escala logarítmica.

Para os compostos $x = 1.5$ e 1.75 , embora se observe um aumento da resistividade elétrica à medida que a temperatura diminui, conforme mostrado pelas Figura 46(b) e (c), tais variações são diversas ordens de grandezas menores que a observada no composto $x = 1.0$. Nota-se também um efeito magnetorresistivo em ambas, que se torna relevante abaixo das temperaturas de ordenamento magnético dos materiais, sugerindo uma forte correlação entre as

propriedades magnéticas e de transporte elétrico nestes sistemas. É importante notar, também, alterações na inclinação das curvas, com um aumento mais acentuado na resistividade em baixas temperaturas. Esses comportamentos são tipicamente encontrados em policristais de perovskitas duplas meio-metálicas que apresentam magnetorresistência de tunelamento intergrão^{52,108}. Nesses sistemas, mesmo que o volume interno dos grãos apresente boa condutividade elétrica, as fronteiras de grãos serão geralmente isolantes pois tipicamente apresentam frustração magnética e um maior percentual de defeitos tais como desordem, vacâncias, etc. Desse modo, a frustração magnética dificulta o estabelecimento de um ordenamento magnético nessas regiões de fronteira.

Nos materiais que apresentam magnetorresistência de tunelamento intergrãos, as paredes de grãos são relativamente estreitas, de maneira que a condução elétrica pode ser estabelecida por tunelamento, a partir do seguinte mecanismo: a aplicação de um campo magnético externo favorece o alinhamento dos spins que inicialmente estavam frustrados na região intergrãos, resultando em uma tendência de ordenamento de longo alcance similar ao do volume interno favorecendo assim o transporte elétrico ao longo do material. Apesar das curvas $\rho(T)$ dos policristais $x = 1.5$ e 1.75 apresentarem um comportamento qualitativo similar ao observado em isolantes e semicondutores, as baixas resistividades observadas ao longo de todo o intervalo de temperatura medido indicam a possibilidade desses materiais serem intrinsecamente metálicos, com suas características isolantes estando relacionadas com as paredes de grãos dos policristais.

As curvas de resistividade elétrica em função da temperatura $\rho(T)$ da amostra $x = 2.0$, mostradas na Figura 46(c), são típicas de sistemas metálicos na região de altas temperaturas, com a resistividade elétrica diminuindo com a temperatura. Novamente, observa-se uma acentuada magnetorresistência, que se manifesta mais claramente abaixo da temperatura de ordenamento magnético do material. Assim como ocorre nas amostras $x = 1.5$ e 1.75 , em temperaturas mais baixas as curvas apresentam uma mudança significativa em sua inclinação, passando a aumentar à medida que a temperatura diminui. Novamente, este é um comportamento típico de sistemas policristalinos meio-metálicos com transporte mediado por tunelamento intergrãos.

Tabela 4-4 – Valores obtidos a partir das curvas $\rho(T)$ e $\rho(H)$.

x	1.0	1.5	1.75	2.0
$\rho(300\text{ K}) (\Omega.\text{cm})$	0.80584	0.21593	0.02384	0.00532
MR(200 K, 90 kOe)	-7.8%	-19.8%	-9.0%	-6.0%
MR(2 K, 90 kOe)	-	-41.2%	-37.8%	-23.6%

Com o objetivo de investigar mais detalhadamente os efeitos magnetorresistivos dos materiais estudados, foram realizadas medições de transporte elétrico em função do campo magnético aplicado em algumas temperaturas fixas. A Figura 47 mostra a evolução da MR em função do campo na temperatura de 200 K para todos os compostos, e à 2 K para as concentrações $x = 1.5, 1.75$ e 2.0 . Para a amostra $x = 1.0$, não foi possível realizar essa investigação à 2 K devido ao fato de a resistência elétrica deste material exceder o limite de detecção do equipamento utilizado nas medições. Observa-se nas curvas à 2 K, em especial nos compostos $x = 1.5$ e 1.75 , uma acentuada variação das MRs na região de baixos campos, seguida de uma variação aproximadamente linear em campos mais altos, comportamento mais uma vez semelhante àquele tipicamente observado em perovskitas duplas meio-metálicas⁵².

Para um campo de 90 kOe, observa-se nos compostos $x = 1.5, 1.75$ e 2.0 magnetorresistências de $\sim 41\%, 38\%$ e 24% , respectivamente, comparáveis aos valores reportados para as perovskitas duplas meio-metálicas mais conhecidas, como, por exemplo, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (MR $\sim -30\%$ em 4.2 K com $H = 70$ kOe)¹¹ e $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ (MR $\sim -25\%$ em 10 K com $H = 60$ kOe)⁵⁰. Portanto, para tais compostos foi realizado à temperatura de 2 K um experimento de ciclagem de campo, com a resistência elétrica sendo medida em cada etapa do processo.

Conforme mostra a Figura 48, tais compostos apresentam o chamado “efeito borboleta”, típico de sistemas meio-metálicos que apresentam magnetorresistência de tunelamento intergrãos. Para efeito de comparação, linhas verticais correspondentes aos campos coercivos observados nas medidas $M(H)$ tomadas para cada composto foram incluídas nos gráficos. Como se nota, a inclinação das curvas $MR(H)$ muda de sinal para valores de campo magnético muito próximos aos campos coercivos dos materiais, indicando que as histereses observadas nas figuras ocorrem devido à coercividade magnética do sistema⁵². Esta relação fica mais clara na Figura 48(d), que compara o campo coercivo de cada amostra com o campo correspondente ao valor máximo de cada curva *butterfly*. Ainda que estas curvas e as $M(H)$ tenham sido tomadas em temperaturas ligeiramente diferentes, a correlação entre os valores é evidente. Sabendo-se

que o H_C de um sistema está associado a movimentos de domínios magnéticos que, muitas vezes, estão diretamente associados aos grãos de um policristal, este resultado representa mais um indicativo de que o efeito MR nestes materiais está diretamente associado aos contornos dos grãos.

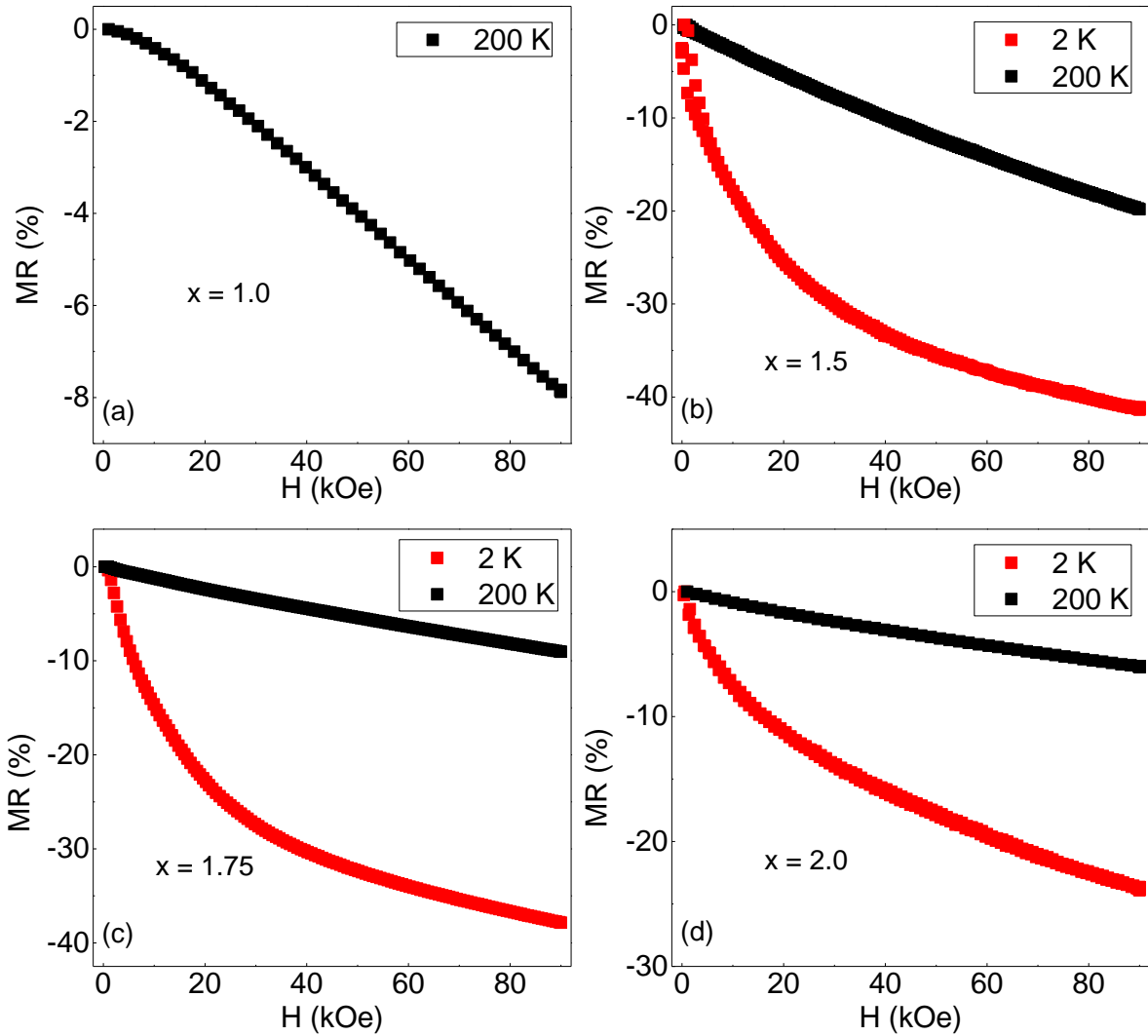


Figura 47 – Representação das curvas $\rho(H)$ para $T = 2\text{ K}$ e 200 K das amostras com $x = 1.0, 1.5, 1.75$ e 2.0 da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$.

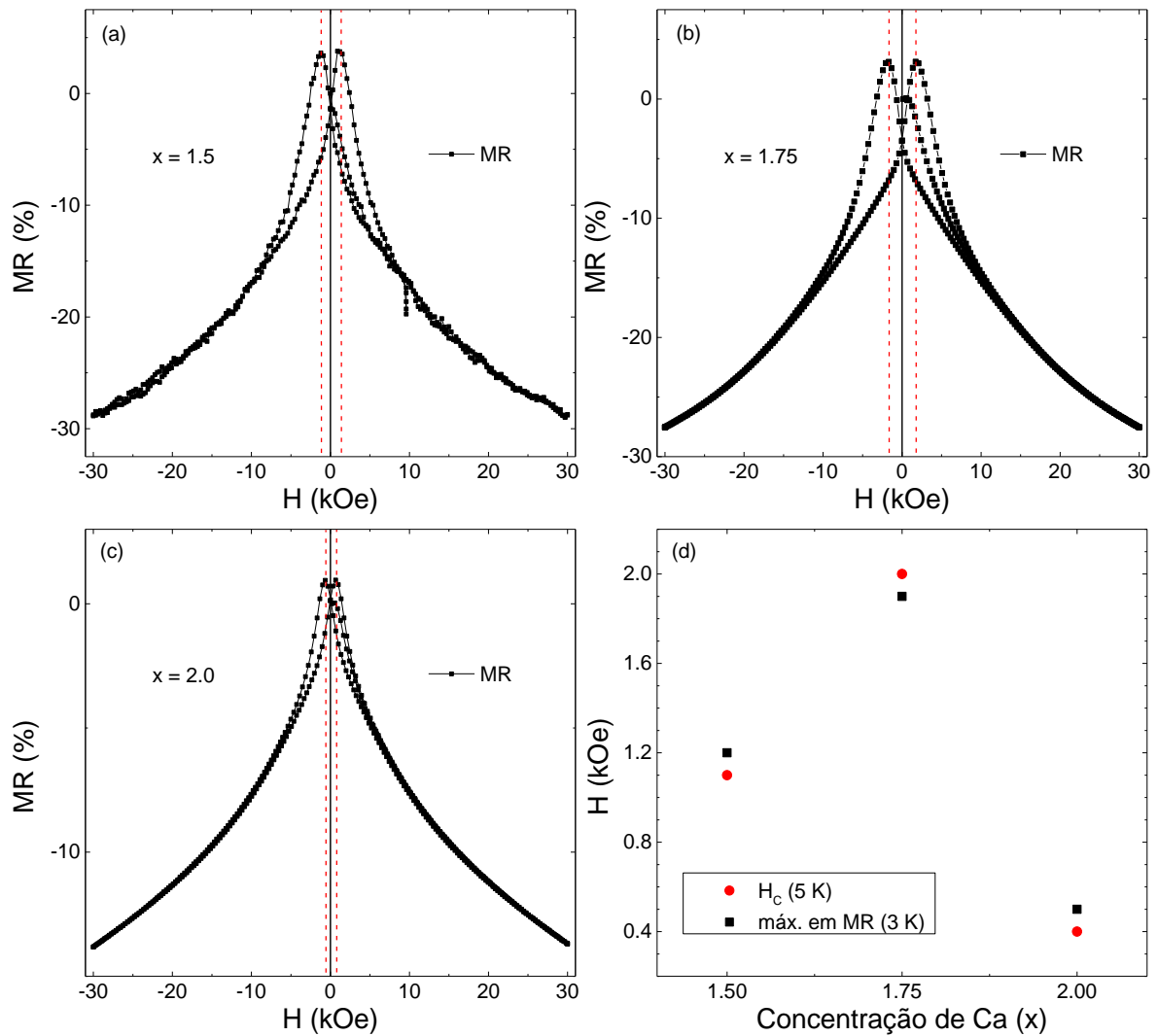


Figura 48 – MR(H) com ciclagem de campo -30 e 30 kOe, medida à 2 K, evidenciando o “efeito borboleta” nos compostos: (a) $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{MnRuO}_6$; (b) $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{1.75}\text{MnRuO}_6$ e (c) $\text{Ca}_{2.0}\text{MnRuO}_6$. As linhas verticais vermelhas tracejadas evidenciam os campos coercivos e os pontos de máximo nas curvas MR(H). (d) Comparação entre o campo coercivo H_c , obtido a partir das curvas M(H) realizadas à 5 K, e os campos referentes aos pontos de máximo das curvas *butterfly*, medidas à 2 K.

4.5. Discussão

Podemos entender as propriedades magnéticas e de transporte elétrico da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ a partir das interações de troca resultantes da hibridização orbital indireta entre os metais de transição presentes na perovskita dupla. Cálculos de DFT reportados para perovskitas duplas contendo íons $3d$ e Ru ou outros íons $4d$ indicam que em geral os estados

dos orbitais t_{2g} do íon $4d$ apresentam energias próximas aos estados t_{2g} e e_g do metal de transição $3d$ também presente no material, enquanto que o intenso efeito do campo cristalino no íon $4d$ leva seus estados e_g para energias muito acima daquelas associadas aos orbitais $3d$ ^{11,50,109}. Desta forma, as interações $\text{Ru } e_g - \text{Mn } e_g$ e $\text{Ru } e_g - \text{Mn } t_{2g}$ são improváveis nos compostos aqui investigados, restando assim as possíveis interações $\text{Ru } t_{2g} - \text{Mn } t_{2g}$ e $\text{Ru } t_{2g} - \text{Mn } e_g$ esquematizadas na Figura 49.

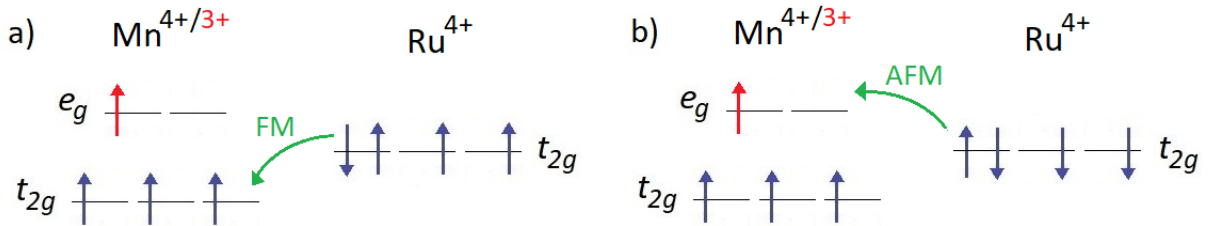


Figura 49 – Diagrama esquemático dos mecanismos de hibridização entre o Ru^{4+} ($4d^4$) e o $\text{Mn}^{3+/4+}$ ($3d^4/3d^3$), em que por simplificação os orbitais p do oxigênio intermediador foram omitidos. A seta vermelha representa um spin adicional no orbital e_g do Mn^{3+} , que está ausente no Mn^{4+} . Em (a) tem-se o salto eletrônico $\text{Ru}^{4+} t_{2g} - \text{Mn}^{3+/4+} t_{2g}$, que resultaria em acoplamento FM entre o Ru e o Mn. (b) tem-se o salto eletrônico $\text{Ru}^{4+} t_{2g} - \text{Mn}^{3+/4+} e_g$, resultando em acoplamento AFM entre os íons.

A partir dos estados de oxidação do Mn ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) e Ru (Ru^{4+}) indicados pelos resultados de XAS e magnetização, conclui-se que a hibridização $\text{Ru } t_{2g} - \text{Mn } t_{2g}$ favorece o acoplamento FM, enquanto que o $\text{Ru } t_{2g} - \text{Mn } e_g$ é preferencialmente AFM. Tendo em vista que resultados de XMCD e magnetometria vistos anteriormente sugerem acoplamento AFM entre os íons de Ru e Mn, podemos concluir que as propriedades eletrônicas e magnéticas dos compostos $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ seriam dominadas pela hibridização $\text{Ru}^{4+} t_{2g} - \text{Mn}^{3+/4+} e_g$ esquematizada na Figura 49(b). É importante mencionar que, embora a ligação $t_{2g} - \text{O } 2p - e_g$ seria a princípio proibida para uma perovskita cúbica ideal por questões de simetria (ou seja, para um ângulo de ligação $\text{Ru} - \text{O} - \text{Mn}$ de 180°), esta hibridização se torna possível em perovskitas distorcidas em que o ângulo de ligação desvia consideravelmente de 180° , como é o caso dos compostos ortorrômbicos aqui investigados.

Portanto, as propriedades de transporte elétrico dos compostos aqui investigados podem ser compreendidas a partir das evoluções eletrônica e estrutural da série. Como os resultados de DRX mostraram, a distância de ligação $\text{Mn/Ru} - \text{O}$ e o ângulo de ligação $\text{Mn} - \text{O} - \text{Ru}$ diminuem à medida que a substituição de La por Ca aumenta, favorecendo assim a hibridização $\text{Ru}^{4+} t_{2g} - \text{Mn}^{3+/4+} e_g$, o que resulta no sistemático aumento da condutividade elétrica com a

concentração de Ca. Além disso, tendo em vista que o salto eletrônico entre os metais de transição envolve os orbitais e_g do Mn, a evolução do estado de oxidação desse íon também contribui para esse aumento na condutividade. Ao passar da configuração Mn^{3+} para a Mn^{4+} , a repulsão coulombiana intra-orbital diminui consideravelmente, resultando na acentuada diminuição da resistividade elétrica observada à medida que a concentração de Ca aumenta.

Com relação a evolução da temperatura de ordenamento magnético observada na seção 4.3.1, além dos parâmetros discutidos acima, devemos considerar também o forte caráter desordenado do sistema em estudo em que, além do acoplamento majoritário Mn—Ru, interações de curto alcance como Mn—Mn também estarão presentes. Os resultados XAS, XMCD e magnetometria indicaram que o composto $x = 1.5$ apresenta valência mista Mn^{3+}/Mn^{4+} , enquanto que nas concentrações $x = 1.0$ e 2.0 temos, respectivamente, Mn^{3+} e Mn^{4+} . De acordo com as regras de Goodenough-Kanamori-Anderson discutidas na seção 2.3.2, a interação de supertroca $Mn^{3+} e_g - Mn^{3+} e_g$ presente no composto $x = 1.0$ é prevista ser AFM. Já para o composto $x = 2.0$, não há elétron ocupando os níveis e_g , de modo que a interação magnética ocorra através da hibridização entre os orbitais t_{2g} semi-preenchidos do Mn^{4+} . Embora a princípio esta interação seja prevista ser relativamente forte para uma perovskita cúbica, ela aqui é desfavorecida pela acentuada distorção estrutural observada para este composto, que apresenta o menor ângulo de ligação da série. Por outro lado, a interação $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ presente no composto $x = 1.5$ é prevista resultar em um forte acoplamento FM induzido pelo mecanismo de dupla-troca, resultando no destacado aumento da T_C deste composto em comparação com as demais concentrações. Comportamento similar já foi estabelecido nas exaustivamente estudadas manganitas, $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A = Ba, Ca, Sr$), em que se observa um destacado aumento na temperatura de ordenamento dos compostos nas concentrações intermediárias das séries, quando o Mn apresenta valência mista e o mecanismo de dupla-troca se faz presente¹¹⁰.

Os resultados discutidos acima, conjuntamente com a acentuada magnetorresistência observada para $x = 1.5$, tornam este composto particularmente interessante em relação às perovskitas duplas meio-metálicas já reportadas. Enquanto que em compostos como o Sr_2FeMoO_6 e Sr_2FeReO_6 a desordem catiônica nos sítios do Fe e Mo/Re leva a uma diminuição da magnetização e da polarização dos portadores de carga devido a presença de interações AFM de curto alcance com $Fe^{2+/3+} - Fe^{2+/3+}$, no caso do composto $La_{0.5}Ca_{1.5}MnRuO_6$ a interação $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ FM não prejudica o ordenamento de longo alcance, tampouco a polarização de spin das cargas pois, como já bem estabelecido para as manganitas, os compostos com valência

mista $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ apresentam polarização de cargas¹¹⁰. Isto resulta na elevada temperatura de ordenamento magnético e no acentuado efeito magnetorresistivo observados para a concentração $x = 1.5$.

A Figura 50 a seguir esquematiza um possível caminho de condução elétrica para um sistema desordenado contendo os íons presentes na série de interesse, a partir da hibridização $\text{Ru}^{4+} t_{2g} - \text{Mn}^{3+/4+} e_g$. Nela, os orbitais p do oxigênio, intermediadores da hibridização entre os orbitais d do Ru e do Mn foram omitidos, por simplicidade. A figura prevê que, caso o acoplamento Ru—Mn seja AFM, enquanto os acoplamentos Mn—Mn e Ru—Ru sejam FM, um caminho de condução de spin polarizado será estabelecido.

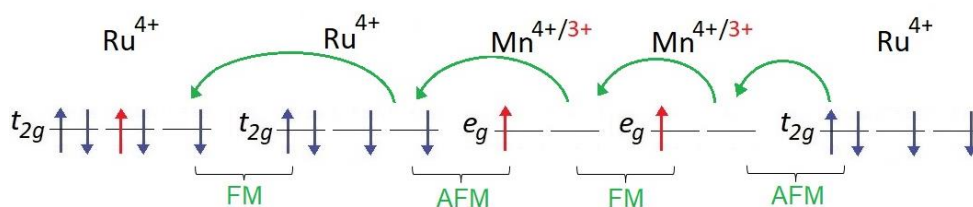


Figura 50 – Diagrama esquemático de um possível caminho de condução eletrônica de spin polarizado resultante das hibridizações entre os metais de transição presentes na série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$, em que por simplificação os orbitais p do oxigênio intermediador foram omitidos. A seta vermelha representa um spin adicional no orbital e_g do Mn^{3+} , que está ausente no Mn^{4+} .

No caso do composto LaCaMnRuO_6 , o acoplamento $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$ induzido pela desordem catiônica é previsto ser AFM, de modo que o caminho de condução proposto na Figura 50 não seria possível, além de dificultar o ordenamento de longo alcance. Somando a isto o fato de este material apresentar a maior distância de ligação Mn/Ru—O, o que resulta em uma menor hibridização inter-orbitais, temos comportamento tipicamente isolante para este material.

Aumentando a concentração de Ca chegaremos ao composto $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{MnRuO}_6$, para o qual a valência mista leva à interação $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$, que é o exemplo canônico de acoplamento FM por mecanismo de dupla-troca. Como a Figura 49 indica, temos neste caso um ordenamento de longo alcance, resultante das interações AFM na ligação Ru—Mn e FM nas ligações Mn—Mn e Ru—Ru, o que possibilita a condução de spin polarizado esquematizada na Figura 50. Desta forma, este composto seria um meio-metálico que apresenta uma elevada T_C . É importante destacar aqui que cálculos *ab initio* de fato sugerem que este composto seja meio-metálico⁹⁹.

Por fim, indo para o extremo da série, no composto $\text{Ca}_2\text{MnRuO}_6$ teremos majoritariamente Mn^{4+} . Embora acoplamento AFM possa ser previsto entre os íons Mn^{4+} primeiros vizinhos, é plausível imaginar que FM possa ser induzido pela presença dos elétrons itinerantes do Ru^{111,112}. Desta forma, o caminho de hibridização proposto na Figura 50 também seria possível para este material. A menor repulsão coulombiana, assim como o menor comprimento de ligação Mn/Ru—O, tornam-no o composto com melhor condutividade elétrica da série. Aqui é importante ressaltar que, embora os resultados de XAS sugiram que o Ru seja predominantemente tetravalente, pequenas concentrações de outros estados de oxidação não podem ser descartadas. Ainda assim, o mecanismo proposto na Figura 49 não seria comprometido.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, amostras policristalinas nas concentrações $x = 1.0, 1.5, 1.75$ e 2.0 da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ foram sintetizadas com êxito através da reação de estado sólido convencional. A estrutura cristalina de cada composto foi caracterizada por difração de raios X de pó. As propriedades eletrônicas, magnéticas e de transporte elétrico dos materiais foram investigadas por meio de experimentos de absorção de raios X, magnetometria e resistividade elétrica.

Todas as concentrações de interesse deste trabalho cristalizam-se com simetria ortorrômbica, no grupo espacial $Pnma$, confirmando a expectativa, já que compostos similares foram previamente relatados na literatura pertencendo a esse grupo espacial. A progressiva substituição dos íons de La^{3+} (1.36 \AA) por Ca^{2+} (1.34 \AA) resultou em uma redução nos parâmetros da rede, associada à diminuição do volume da célula unitária, que passa de 235.29 \AA^3 em $x = 1.0$ para 217.43 \AA^3 em $x = 2.0$. Esta contração da rede leva a reduções do comprimento de ligação Mn/Ru — O e do ângulo de ligação Mn — O — Ru, que ocorrem sistematicamente à medida que a concentração de Ca aumenta, reduzindo de 1.9830 \AA e 157.02° no composto LaCaMnRuO_6 para 1.9481 \AA e 152.58° no composto $\text{Ca}_2\text{MnRuO}_6$. Esses resultados evidenciam a influência das concentrações relativas de Ca e La na estrutura cristalina dos compostos da série em estudo, o que por sua vez afeta consideravelmente as propriedades magnéticas e de transporte destes materiais.

As medidas de absorção de raios X revelaram que em todos os compostos investigados o Ru se apresenta majoritariamente em estado tetravalente, enquanto que o Mn tende a evoluir do estado de oxidação trivalente para tetravalente à medida que a concentração de Ca aumenta, apresentando, portanto, valência mista $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ nos compostos de concentração intermediária $1.0 < x < 2.0$. Tal interpretação é corroborada pelos resultados das medidas $M(T)$ e $M(H)$, que evidenciam ainda um comportamento FIM resultante do acoplamento AFM entre o Mn e o Ru. Este acoplamento AFM também é sugerido pelos espectros de XMCD observados.

As curvas $M(T)$ revelaram ainda que o composto $x = 1.5$ apresenta ordenamento magnético em temperatura próxima à ambiente ($T_C = 291 \text{ K}$), estando, portanto, significativamente acima das temperaturas de ordenamento dos compostos das extremidades $x = 1.0$ e $x = 2.0$ da série, cujos valores são, respectivamente, 192 K e 206 K . Esta grande diferença está, possivelmente, associada à valência mista do Mn no composto $x = 1.5$ pois, diferentemente das interações de supertroca AFM $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{3+}$ e $\text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{4+}$ previstas de

ocorrerem, respectivamente, nos compostos $x = 1.0$ e $x = 2.0$ devido à desordem catiônica, a interação $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ presente em $x = 1.5$ é FM, puxando assim a T_C deste composto para temperaturas mais altas.

Os experimentos de resistividade elétrica evidenciaram uma clara mudança na natureza do transporte elétrico do sistema. Enquanto o composto $x = 1.0$ apresenta comportamento tipicamente isolante, com transporte de cargas sendo, portanto, ativado termicamente, nos compostos com maiores concentrações de Ca é observado um sistemático e acentuado aumento da condutividade elétrica, com os compostos $x = 1.5$, 1.75 e 2.0 apresentando comportamentos típicos de sistemas meio-metálicos. Estes resultados podem ser compreendidos a partir da evolução das propriedades estruturais e eletrônicas da série, em que a hibridização orbital dominante $\text{Ru}^{4+} t_{2g} - \text{Mn}^{3+/4+} e_g$ se intensifica à medida que a distância de ligação Mn/Ru — O e o ângulo de ligação Mn — O — Ru diminuem, a repulsão coulombiana intra-atômica no sítio do Mn também diminui devido à tendência deste íon de passar da configuração trivalente para tetravalente à medida que a concentração de Ca aumenta. Além disto, mas não menos importante, a valência mista do Mn induz acoplamento FM de spin polarizado nos íons de Mn primeiros vizinhos do composto $x = 1.5$, enquanto que para a extremidade $x = 2.0$ o FM entre os íons de Mn pode ser induzido pelos elétrons delocalizados do Ru.

Destaca-se nestes compostos com altas concentrações de Ca o pronunciado efeito magnetorresistivo observado em baixas temperaturas, comparável àqueles reportados para perovskitas duplas meio-metálicas já bem estabelecidas, como $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ e $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$. O que torna os compostos investigados neste trabalho particularmente interessantes é o fato de, contrastando com as perovskitas duplas acima citadas, em que a desordem catiônica nos sítios do Fe e Mo/Re desfavorece o ordenamento magnético de longo alcance e a polarização dos portadores de carga, no caso do sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ a desordem parece não desabilitar o comportamento meio-metálico.

Como perspectivas futuras, pretendemos realizar os experimentos faltantes no composto $x = 1.75$, assim como sintetizar e investigar a concentração $x = 1.25$, a fim de compreender de modo mais completo e detalhado a evolução das propriedades físicas da série de interesse. Planejamos, também, realizar análises detalhadas das propriedades físicas de cada composto através de cálculos de DFT. A médio ou longo prazo, pretendemos realizar experimentos de difração de nêutrons em alguns compostos da série, a fim de verificar as estruturas magnéticas do Mn e do Ru.

6. APÊNDICE

6.1. Produtos Diretamente Relacionados à Tese

1. SILVA, A. G. et al. Near-room-temperature ferrimagnetism and half-metallicity in disordered $\text{Ca}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{MnRuO}_6$. *Physical Review B*, v. 110, n. 14, p. 144415, 2024.
2. SILVA, A. G. et al. The impact of electron doping on the magnetotransport of $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{MnRuO}_6$ half-metallic double perovskites. Artigo em fase avançada de preparação.
3. The influence of crystal structure on the electronic and magnetic properties of $\text{A}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{MnRuO}_6$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$) double-perovskites. Artigo em estágio inicial de preparação.

6.2. Produtos Indiretamente Relacionados à Tese

1. SILVA, Arthur Garcia. Caracterização estrutural e investigação do efeito exchange bias espontâneo na perovskita dupla $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_6$. 2021.
2. SILVA, A. G. et al. Griffiths phase and spontaneous exchange bias in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_6$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 33, n. 6, p. 065804, 2020.
3. Boldrin, M., Silva, A. G., Coutrim, L. T., Jesus, J. R., Macchiutti, C., Bittar, E. M., & Bufaiçal, L. (2020). Tuning the spontaneous exchange bias effect with Ba to Sr partial substitution in $\text{La}_{1.5}(\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x)\text{CoMnO}_6$. *Applied Physics Letters*, 117(21).

6.3. Momento Magnético Total: Diamagnetismo

Seja primeiro a contribuição orbital $\vec{\mu}_L$ para o momento magnético de um átomo definida^{45,57} a partir de uma modelagem semi-clássica como

$$\vec{\mu}_L = i\vec{A} \quad (6-1)$$

tal que A é a área do circuito abaixo

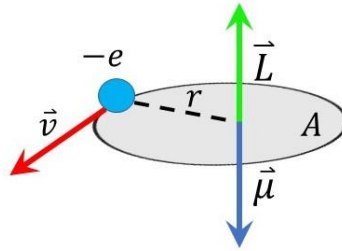


Figura 51 – Representação do movimento de um elétron em uma órbita circular ilustrando o momento angular orbital \vec{L} e o momento magnético orbital $\vec{\mu}_L$.

Sabendo que $A = \pi r^2$, pode-se reescrever o módulo de $\vec{\mu}_L$ como

$$\mu_L = i\pi r^2 \quad (6-2)$$

Uma vez que a corrente elétrica i é

$$i = -\frac{e}{T} \quad (6-3)$$

tal que e é a carga elementar de valor $1,6 \times 10^{-19} C$ e T o período de uma volta completa

$$T = \frac{2\pi r}{v} \quad (6-4)$$

pode-se, a partir dessas equações escrever

$$i = -\frac{ev}{2\pi r} \quad (6-5)$$

Substituindo este resultado na equação (6-2), tem-se que

$$\mu_L = -\frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 = -\frac{evr}{2} \quad (6-6)$$

Uma vez que momento linear $p = mv$, então

$$\mu_L = -\frac{erp}{2m} \quad (6-7)$$

Sabendo ainda que momento angular L é rp , tem-se que

$$\mu_L = -\frac{eL}{2m} \quad (6-8)$$

Por fim, a partir do *magnéton de Bohr* μ_B

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \quad (6-9)$$

tal que $1\mu_B = 9,274 \times 10^{-24} A \cdot m$, a equação (6-8) pode ser reescrita como

$$\vec{\mu}_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \quad (6-10)$$

mostrando que $\vec{\mu}_L$ e \vec{L} têm sempre sentidos contrários no caso de elétrons.

Agora, sabendo da mecânica quântica que a outra contribuição para o momento magnético total $\vec{\mu}_J$ é o momento de spin $\vec{\mu}_S$, e que ele é escrito na famosa equação de Dirac de modo similar a (6-10), mas acompanhado de um fator 2

$$\vec{\mu}_S = -2 \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad (6-11)$$

e que $\vec{\mu}_J$ é a soma entre $\vec{\mu}_L$ e $\vec{\mu}_S$ quando ambos têm mesma direção

$$\mu_J = \mu_L + \mu_S \quad (6-12)$$

pode-se a partir de (6-10) e de (6-11) escrever o momento magnético total do átomo como

$$\mu_J = -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{\vec{L} \cdot \vec{J}}{J} - 2 \frac{\mu_B}{\hbar} \frac{\vec{S} \cdot \vec{J}}{J} \quad (6-13)$$

tal que

$$\frac{\vec{L} \cdot \vec{J}}{J} \quad (6-14)$$

e

$$\frac{\vec{S} \cdot \vec{J}}{J} \quad (6-15)$$

são, respectivamente as projeções de \vec{L} e de \vec{S} sobre o eixo z conforme esquematizado na Figura 52(a).

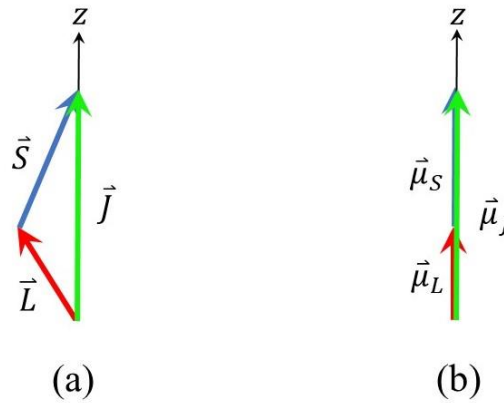


Figura 52 – Representação em (a) da soma de momentos angulares⁴⁵ e em (b) da soma de momentos magnéticos quando ambos têm mesma direção.

A soma de momentos

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (6-16)$$

permite reescrever (6-14) e (6-15), respectivamente, como

$$\frac{\vec{L} \cdot (\vec{L} + \vec{S})}{J} = \frac{\vec{L} \cdot \vec{L} + \vec{L} \cdot \vec{S}}{J} = \frac{L^2 + \vec{L} \cdot \vec{S}}{J} \quad (6-17)$$

$$\frac{\vec{S} \cdot (\vec{L} + \vec{S})}{J} = \frac{\vec{S} \cdot \vec{L} + \vec{S} \cdot \vec{S}}{J} = \frac{S^2 + \vec{S} \cdot \vec{L}}{J} \quad (6-18)$$

Substituindo (6-17) e (6-18) em (6-13), chega-se em

$$\mu_J = -\frac{\mu_B}{\hbar} \left(\frac{L^2 + \vec{L} \cdot \vec{S}}{J} \right) - 2 \frac{\mu_B}{\hbar} \left(\frac{S^2 + \vec{S} \cdot \vec{L}}{J} \right) \quad (6-19)$$

$$\mu_J = -\frac{\mu_B}{\hbar J} (L^2 + 3\vec{L} \cdot \vec{S} + 2S^2) \quad (6-20)$$

tomando o quadrado de (6-16)

$$\vec{J} \cdot \vec{J} = (\vec{L} + \vec{S}) \cdot (\vec{L} + \vec{S}) = \vec{L} \cdot \vec{L} + 2\vec{L} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{S} \quad (6-21)$$

$$J^2 = L^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} + S^2 \quad (6-22)$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2) \quad (6-23)$$

e substituindo (6-23) em (6-20)

$$\mu_J = -\frac{\mu_B}{\hbar J} \left[L^2 + 3 \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2) + 2S^2 \right] \quad (6-24)$$

$$\mu_J = -\frac{\mu_B}{2\hbar J} [2L^2 + 3(J^2 - L^2 - S^2) + 4S^2] \quad (6-25)$$

$$\mu_J = -\frac{\mu_B}{2\hbar J} [2L^2 + 3J^2 - 3L^2 - 3S^2 + 4S^2] \quad (6-26)$$

$$\mu_J = -\frac{\mu_B}{2\hbar J} [3J^2 - L^2 + S^2] \quad (6-27)$$

Sabendo ainda da mecânica quântica que

$$J = \langle \hat{J} \rangle = \langle \psi | \hat{J} | \psi \rangle = \hbar \sqrt{j(j+1)} \quad (6-28)$$

$$J^2 = \langle \hat{J}^2 \rangle = \langle \psi | \hat{J}^2 | \psi \rangle = \hbar^2 j(j+1) \quad (6-29)$$

$$L^2 = \langle \hat{L}^2 \rangle = \langle \psi | \hat{L}^2 | \psi \rangle = \hbar^2 l(l+1) \quad (6-30)$$

$$S^2 = \langle \hat{S}^2 \rangle = \langle \psi | \hat{S}^2 | \psi \rangle = \hbar^2 s(s+1) \quad (6-31)$$

(6-27) pode ser reescrita como

$$\mu_J = -\frac{\mu_B}{2\hbar\sqrt{j(j+1)}} [3\hbar^2 j(j+1) - \hbar^2 l(l+1) + \hbar^2 s(s+1)] \quad (6-32)$$

$$\mu_J = -\frac{\mu_B}{2\sqrt{j(j+1)}} [3j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)] \frac{\sqrt{j(j+1)}}{\sqrt{j(j+1)}} \quad (6-33)$$

$$\mu_J = -\frac{\mu_B}{2} [3j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)] \frac{\sqrt{j(j+1)}}{j(j+1)} \quad (6-34)$$

$$\mu_J = -\mu_B \left[\frac{3j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \right] \sqrt{j(j+1)} \quad (6-35)$$

$$\mu_J = -\mu_B \left[\frac{2j(j+1)}{2j(j+1)} + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \right] \sqrt{j(j+1)} \quad (6-36)$$

$$\mu_J = -\mu_B \left[1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \right] \sqrt{j(j+1)} \quad (6-37)$$

Tomando

$$g = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \quad (6-38)$$

que é conhecido como fator g de Landé, a equação (6-37) pode ser reescrita como

$$\mu_J = -\mu_B g \sqrt{j(j+1)} \quad (6-39)$$

$$\mu_J = -\mu_B g \frac{J}{\hbar} = -\frac{\mu_B}{\hbar} gJ \quad (6-40)$$

A partir desse desenvolvimento matemático, fica mais fácil compreender que o magnetismo presente em alguns átomos é na verdade uma combinação de uma parte magnética orbital com uma parte magnética intrínseca do elétron.

Surge agora, naturalmente, uma pergunta importante. Como este momento magnético total $\vec{\mu}_J$ responde a aplicação de um campo magnético? Para responder a esta pergunta, suponha que um campo magnético variável \vec{B} seja aplicado sobre o circuito elétrico conforme a Figura 53. Sabe-se da lei de Faraday-Lenz que surge na espira uma corrente elétrica induzida cujo campo magnético produzido se opõe a variação do fluxo magnético.

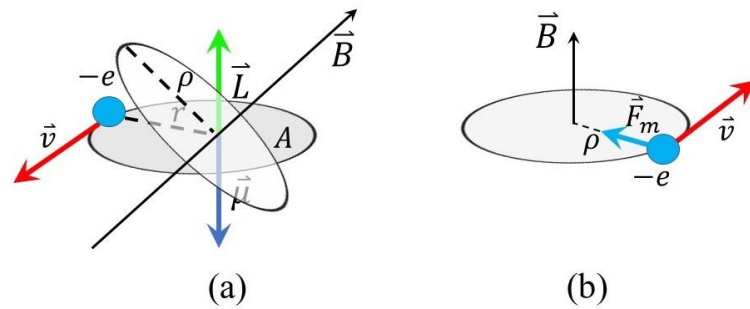


Figura 53 - Representação em (a) de um campo magnético \vec{B} aplicado sobre o circuito elétrico e em (b) da força magnética \vec{F}_m que surge sobre o elétron.

Essa corrente elétrica induzida e a corrente elétrica inicial da equação (6-5) juntas resultam na corrente elétrica total na espira

$$i = -\frac{ev}{2\pi r} + i_{induzida} \quad (6-41)$$

Sabendo que $v = \omega r$, a equação (6-6) pode ser reescrita como $\mu_L = -e\omega r^2/2$. Desta maneira é fácil visualizar que a variação na corrente elétrica produz uma variação no momento magnético orbital igual⁵⁷ a

$$\Delta\mu_L = -\frac{e\rho^2}{2}\Delta\omega \quad (6-42)$$

tal que ρ é a projeção de r no plano perpendicular a \vec{B} . Sabe-se que a força magnética \vec{F}_m sobre um elétron se movimentando com velocidade \vec{v} na presença de um campo magnético \vec{B} é

$$\vec{F}_m = -e\vec{v} \times \vec{B} \quad (6-43)$$

Essa força sobre um elétron orbitando uma espira circular conforme representado na Figura 53(b) é radial e aponta para o centro da trajetória. Percebendo que \vec{F}_m é a única força atuando sobre o elétron, e que, portanto, é a força resultante centrípeta, pode-se a partir da 2ª Lei de Newton escrever

$$F_R = m\omega^2\rho \quad (6-44)$$

Tomando o módulo de (6-43) e igualando com (6-44), chega-se em

$$evB = m\omega^2\rho \quad (6-45)$$

tal que $v = \omega\rho$, essa igualdade pode ainda ser reescrita como

$$e\omega\rho B = m\omega^2\rho \quad (6-46)$$

Considerando agora uma variação de ω em (6-46)

$$\Delta(e\omega\rho B) = \Delta(m\omega^2\rho) \quad (6-47)$$

$$e\rho B\Delta\omega = m\rho\Delta\omega^2 \quad (6-48)$$

$$eB\Delta\omega = 2m\omega\Delta\omega \quad (6-49)$$

$$eB = 2m\omega \quad (6-50)$$

$$\frac{eB}{2m} = \omega \quad (6-51)$$

chega-se na chamada frequência de Larmor, que representa a taxa à qual a direção da velocidade angular do elétron muda devido à ação do campo magnético.

A partir de (6-42) e de (6-51) fica evidente que a variação no momento magnético orbital devido a aplicação de \vec{B} é

$$\Delta\mu_L = -\frac{e\rho^2}{2} \frac{eB}{2m} = -\frac{e^2B}{4m} \rho^2 \quad (6-52)$$

Sabendo ainda que⁵⁷

$$\rho^2 = x^2 + y^2 \quad (6-53)$$

e que

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 = \rho^2 + z^2 \quad (6-54)$$

Pode-se, no caso particular de uma simetria esférica, quando $x^2 = y^2 = z^2$, reescrever (6-53) e (6-54), respectivamente, como

$$\rho^2 = 2x^2 \quad (6-55)$$

$$r^2 = 3x^2 \quad (6-56)$$

o que permite fazer⁵⁷

$$\rho^2 = 2\frac{r^2}{3} \quad (6-57)$$

Substituindo (6-57) em (6-52), fica claro que a variação do momento magnético se torna

$$\Delta\mu_L = -\frac{e^2B}{4m} 2\frac{r^2}{3} = -\frac{e^2B}{6m} r^2 \quad (6-58)$$

Generalizando tal resultado para um átomo com Z elétrons, é visível que a variação do momento fica sendo a soma das variações dos momentos individuais de cada elétron, isto é,

$$\sum_{i=1}^Z \Delta\mu_i = -\frac{e^2B}{6m} \sum_{i=1}^Z r_i^2 \quad (6-59)$$

tal que i corresponde ao i -ésimo elétron. Por fim, para uma quantidade N de átomos ao longo de uma rede, essa variação é finalmente escrita como

$$\Delta\mu_L = N \sum_{i=1}^Z \Delta\mu_i = -\frac{Ne^2B}{6m} \sum_{i=1}^Z r_i^2 \quad (6-60)$$

mostrando que os materiais magnéticos sempre reagem com variações de momento antiparalelas ao campo externo aplicado, reações estas que são responsáveis pelo diamagnetismo nos materiais. Esse tipo de resposta geralmente possui ordem de grandeza muito pequena quando comparada a outras respostas, sendo, portanto, considerada uma espécie de magnetismo fraco.

6.4. Termo Zeeman Orbital: A Origem do Paramagnetismo

A lei do magnetismo

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (6-61)$$

permite escrever

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (6-62)$$

tal que \vec{A} é chamado de potencial vetor magnético. Substituindo (6-62) na lei de Faraday-Lenz

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{d\vec{B}}{dt} \quad (6-63)$$

chega-se em

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{d}{dt}(\vec{\nabla} \times \vec{A}) \quad (6-64)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{d}{dt}(\vec{\nabla} \times \vec{A}) = \vec{0} \quad (6-65)$$

$$\vec{\nabla} \times \left(\vec{E} + \frac{d\vec{A}}{dt} \right) = \vec{0} \quad (6-66)$$

o que permite escrever

$$\vec{E} + \frac{d\vec{A}}{dt} = -\vec{\nabla}\phi \quad (6-67)$$

tal que φ é um potencial escalar. Desta maneira, a força resultante sobre um elétron pode ser escrita como

$$\vec{F} = -e \left(\vec{E} + \frac{d\vec{A}}{dt} \right) = \frac{d\vec{p}}{dt} \quad (6-68)$$

$$-e\vec{E} - e \frac{d\vec{A}}{dt} = \frac{d\vec{p}}{dt} \quad (6-69)$$

$$-e\vec{E} = e \frac{d\vec{A}}{dt} + \frac{d\vec{p}}{dt} \quad (6-70)$$

$$-e\vec{E} = \frac{d}{dt} (\vec{p} + e\vec{A}) \quad (6-71)$$

$$-e\vec{E} = \frac{d\vec{p}^*}{dt} \quad (6-72)$$

tal que

$$\vec{p}^* = \vec{p} + e\vec{A} \quad (6-73)$$

Uma vez que o Hamiltoniano é

$$H = \frac{p^{*2}}{2m} + V \quad (6-74)$$

tal que $\frac{p^{*2}}{2m}$ e V são, respectivamente, o termo cinético e o termo de potencial escalar, pode-se de (6-73) escrever

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} + e\vec{A})^2 + V(r) \quad (6-75)$$

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} + e\vec{A}) \cdot (\vec{p} + e\vec{A}) + V(r) \quad (6-76)$$

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} \cdot \vec{p} + 2e\vec{p} \cdot \vec{A} + e^2 \vec{A} \cdot \vec{A}) + V(r) \quad (6-77)$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) + \frac{e\vec{p} \cdot \vec{A}}{m} + \frac{e^2 A^2}{2m} \quad (6-78)$$

$$H = H_0 + H_1 + H_2 \quad (6-79)$$

tal que

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (6-80)$$

$$H_1 = \frac{e\vec{p} \cdot \vec{A}}{m} \quad (6-81)$$

$$H_2 = \frac{e^2 A^2}{2m} \quad (6-82)$$

Tomando

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r} = -\frac{yB_0}{2} \hat{x} + \frac{xB_0}{2} \hat{y} \quad (6-83)$$

o que a partir de (6-62) mostra que $\vec{B} = B_0 \hat{z}$ (veja demonstração no Apêndice 6.5), pode-se reescrever (6-81) como

$$H_1 = \frac{e}{m} \vec{p} \cdot \left(\frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r} \right) \quad (6-84)$$

$$H_1 = \frac{e}{2m} \vec{p} \cdot (\vec{B} \times \vec{r}) \quad (6-85)$$

Uma vez que a relação

$$\vec{p} \cdot (\vec{B} \times \vec{r}) = \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) = \vec{r} \cdot (\vec{p} \times \vec{B}) \quad (6-86)$$

existe, (6-85) pode ser reescrita da seguinte maneira

$$H_1 = \frac{e}{2m} \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) \quad (6-87)$$

$$H_1 = \frac{e}{2m} \vec{B} \cdot \vec{L} \quad (6-88)$$

De (6-9), a equação (6-88) pode ser reescrita como

$$H_1 = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{B} \cdot \vec{L} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \cdot \vec{B} \quad (6-89)$$

e conforme a equação (6-10), pode-se finalmente escrever

$$H_1 = -\vec{\mu}_L \cdot \vec{B} \quad (6-90)$$

que é chamado de termo Zeeman orbital.

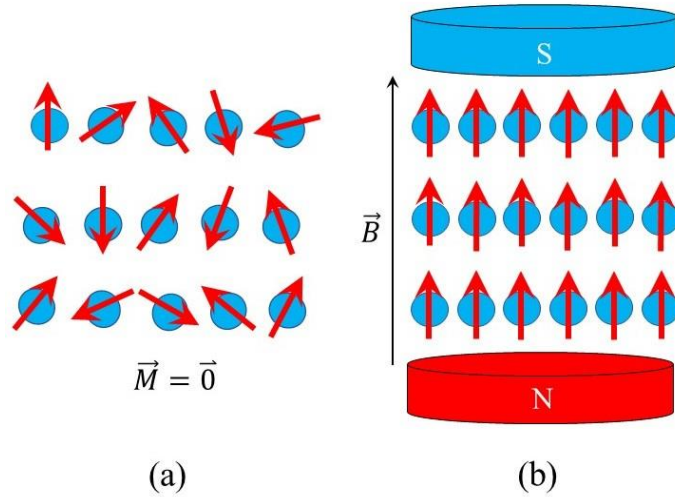


Figura 54 – Representação em (a) das direções aleatórias dos momentos magnéticos na ausência de campo, resultando em magnetização nula, e em (b) do alinhamento dos momentos magnéticos na presença de campo.

Seja $\vec{B} = B\hat{z}$ um campo magnético aplicado sobre o átomo da Figura 53 e tomando o termo Zeeman para o momento total, tem-se que

$$H = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = \left(-\frac{\mu_B}{\hbar} gJ_z \hat{z}\right) \cdot (B\hat{z}) = -\frac{\mu_B}{\hbar} gJ_z B \quad (6-91)$$

uma vez que $J_z = m_j \hbar$, pode-se escrever

$$H = -\frac{\mu_B}{\hbar} g m_j \hbar B = -\mu_B g m_j B = -\mu_j^z B \quad (6-92)$$

tal que

$$\mu_j^z = \mu_B g m_j \quad (6-93)$$

Considerando uma quantidade de átomos da ordem de Avogadro e tomando a média de (6-93), pode-se escrever o valor do momento total na direção z como

$$\langle \mu_j^z \rangle = \mu_B g \sum_{m_j} m_j P(m_j) \quad (6-94)$$

tal que $P(m_j)$ é a probabilidade de se encontrar o j -ésimo estado eletrônico, obtida pela distribuição de probabilidade de Boltzmann

$$P(m_j) = \frac{e^{-\frac{H}{k_B T}}}{\sum_{m_j} e^{-\frac{H}{k_B T}}} \quad (6-95)$$

De (6-94) e (6-95), chega-se em

$$\langle \mu_j^z \rangle = \mu_B g \frac{\sum_{m_j} m_j e^{-\frac{H}{k_B T}}}{\sum_{m_j} e^{-\frac{H}{k_B T}}} \quad (6-96)$$

$$\langle \mu_j^z \rangle = \mu_B g J \frac{\sum_{m_j} m_j e^{-\frac{H}{k_B T}}}{\sum_{m_j} e^{-\frac{H}{k_B T}}} = \mu_B g J \frac{\sum_{m_j} \frac{m_j e^{-\frac{H}{k_B T}}}{J}}{\sum_{m_j} e^{-\frac{H}{k_B T}}} \quad (6-97)$$

De (6-92) e (6-97)

$$\langle \mu_j^z \rangle = \mu_B g J \frac{\sum_{m_j} \frac{m_j e^{-\frac{(-\frac{\mu_B}{\hbar} g m_j \hbar B)}{k_B T}}}{J}}{\sum_{m_j} e^{-\frac{(-\frac{\mu_B}{\hbar} g m_j \hbar B)}{k_B T}}} \quad (6-98)$$

$$\langle \mu_j^z \rangle = \mu_B g J \frac{\sum_{m_j} \frac{m_j e^{\frac{\mu_B g m_j B}{k_B T}}}{J}}{\sum_{m_j} e^{\frac{\mu_B g m_j B}{k_B T}}} = \mu_B g J \frac{\sum_{m_j} \frac{m_j e^{\frac{\mu_B g m_j B J}{k_B T}}}{J}}{\sum_{m_j} e^{\frac{\mu_B g m_j B J}{k_B T}}} \quad (6-99)$$

definindo

$$x = \frac{\mu_B g J B}{k_B T} \quad (6-100)$$

para simplificar a notação, pode-se reescrever (6-99) como

$$\langle \mu_j^z \rangle = \mu_B g J \frac{\sum_{m_j} \frac{m_j}{J} e^{\frac{m_j}{J} x}}{\sum_{m_j} e^{\frac{m_j}{J} x}} = \langle \mu_j^z \rangle = \mu_B g J \frac{\sum_{m_j} \frac{m_j}{J} \left(e^{\frac{x}{J}} \right)^{m_j}}{\sum_{m_j} \left(e^{\frac{x}{J}} \right)^{m_j}} \quad (6-101)$$

Propondo ainda

$$z = e^{\frac{x}{J}} \quad (6-102)$$

como uma economia de notação, pode-se reescrever (6-101)

$$\langle \mu_j^z \rangle = \mu_B g J \frac{\sum_{m_j} \frac{m_j}{J} z^{m_j}}{\sum_{m_j} z^{m_j}} \quad (6-103)$$

Tomando agora uma mudança de variável

$$v = \sum_{m_j} z^{m_j} = \sum_{m_j} \left(e^{\frac{x}{J}} \right)^{m_j} \quad (6-104)$$

tal que

$$\frac{dv}{dx} = \sum_{m_j} \frac{m_j}{J} \left(e^{\frac{x}{J}} \right)^{m_j} \quad (6-105)$$

pode-se a partir das substituições de (6-104) e (6-105) em (6-101) escrever que

$$\langle \mu_j^z \rangle = \frac{\mu_B g J}{v} \frac{dv}{dx} \quad (6-106)$$

Sabendo que $-J \leq m_j \leq J$, pode-se expandir a série em (6-104)

$$v = \sum_{m_j} z^{m_j} = z^{-J} + z^{-J+1} + z^{-J+2} + \dots + z^{J-2} + z^{J-1} + z^J \quad (6-107)$$

$$v = z^{-J}(1 + z^{+1} + z^{+2} + \dots + z^{2J-2} + z^{2J-1} + z^{2J}) \quad (6-108)$$

$$v = z^{-J} S \quad (6-109)$$

tal que

$$S = 1 + z^{+1} + z^{+2} + \dots + z^{2J-2} + z^{2J-1} + z^{2J} \quad (6-110)$$

$$zS = z + z^{+2} + z^{+3} + \dots + z^{2J-1} + z^{2J} + z^{2J+1} = (S - 1) + z^{2J+1} \quad (6-111)$$

$$zS - S = z^{2J+1} - 1 \quad (6-112)$$

$$S(z - 1) = z^{2J+1} - 1 \quad (6-113)$$

$$S = \frac{z^{2J+1} - 1}{(z - 1)} \quad (6-114)$$

logo, de (6-114) é possível reescrever (6-109) como

$$v = z^{-J} \left(\frac{z^{2J+1} - 1}{z - 1} \right) \quad (6-115)$$

$$v = \left(\frac{z^{J+1} - z^{-J}}{z - 1} \right) \quad (6-116)$$

$$v = \frac{1}{z^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{z^{J+1} - z^{-J}}{z^{\frac{1}{2}} - z^{-\frac{1}{2}}} \right) \quad (6-117)$$

$$v = \frac{z^{J+\frac{1}{2}} - z^{-J-\frac{1}{2}}}{z^{\frac{1}{2}} - z^{-\frac{1}{2}}} \quad (6-118)$$

substituindo (6-102) em (6-118), chega-se em

$$v = \frac{\left(e^{\frac{x}{2J}}\right)^{J+\frac{1}{2}} - \left(e^{\frac{x}{2J}}\right)^{-J-\frac{1}{2}}}{\left(e^{\frac{x}{2J}}\right)^{\frac{1}{2}} - \left(e^{\frac{x}{2J}}\right)^{-\frac{1}{2}}} \quad (6-119)$$

$$v = \frac{(e^x)^{1+\frac{1}{2J}} - (e^x)^{-1-\frac{1}{2J}}}{(e^x)^{\frac{1}{2J}} - (e^x)^{-\frac{1}{2J}}} \quad (6-120)$$

$$v = \frac{e^{x(1+\frac{1}{2J})} - e^{-x(1+\frac{1}{2J})}}{e^{\frac{x}{2J}} - e^{-\frac{x}{2J}}} = \frac{2\sinh\left[x\left(1+\frac{1}{2J}\right)\right]}{2\sinh\left(\frac{x}{2J}\right)} = \frac{\sinh\left[x\left(1+\frac{1}{2J}\right)\right]}{\sinh\left(\frac{x}{2J}\right)} \quad (6-121)$$

Tomando a derivada de (6-121)

$$\frac{dv}{dx} = \frac{\sinh\left(\frac{x}{2J}\right)}{\left[\sinh\left(\frac{x}{2J}\right)\right]^2} \frac{d}{dx} \left\{ \sinh\left[x\left(1+\frac{1}{2J}\right)\right] \right\} \quad (6-122)$$

$$- \frac{\sinh\left[x\left(1+\frac{1}{2J}\right)\right]}{\left[\sinh\left(\frac{x}{2J}\right)\right]^2} \frac{d}{dx} \left[\sinh\left(\frac{x}{2J}\right) \right]$$

$$\frac{dv}{dx} = \frac{1}{\sinh\left(\frac{x}{2J}\right)} \frac{d}{dx} \left\{ \sinh\left[x\left(1+\frac{1}{2J}\right)\right] \right\} \quad (6-123)$$

$$- \frac{\sinh\left[x\left(1+\frac{1}{2J}\right)\right]}{\left[\sinh\left(\frac{x}{2J}\right)\right]^2} \frac{d}{dx} \left[\sinh\left(\frac{x}{2J}\right) \right]$$

e usando equação (6-185) do Apêndice 6.6 é possível reescrever (6-123)

$$\frac{dv}{dx} = \frac{1}{\sinh\left(\frac{x}{2J}\right)} \left(1+\frac{1}{2J}\right) \cosh\left[x\left(1+\frac{1}{2J}\right)\right] \quad (6-124)$$

$$- \frac{\sinh\left[x\left(1+\frac{1}{2J}\right)\right]}{\left[\sinh\left(\frac{x}{2J}\right)\right]^2} \left(\frac{1}{2J}\right) \cosh\left(\frac{x}{2J}\right)$$

Multiplicando o primeiro termo de (6-124) por $\frac{\sinh\left[x\left(1+\frac{1}{2J}\right)\right]}{\sinh\left[x\left(1+\frac{1}{2J}\right)\right]}$

$$\begin{aligned} \frac{dv}{dx} = & \frac{\sinh \left[x \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \right]}{\sinh \left[x \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \right] \sinh \left(\frac{x}{2J} \right)} \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \cosh \left[x \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \right] \\ & - \frac{\sinh \left[x \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \right]}{\left[\sinh \left(\frac{x}{2J} \right) \right]^2} \left(\frac{1}{2J} \right) \cosh \left(\frac{x}{2J} \right) \end{aligned} \quad (6-125)$$

Substituindo (6-121) em (6-125), chega-se em

$$\frac{dv}{dx} = v \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \frac{\cosh \left[x \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \right]}{\sinh \left[x \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \right]} - v \left(\frac{1}{2J} \right) \frac{\cosh \left(\frac{x}{2J} \right)}{\sinh \left(\frac{x}{2J} \right)} \quad (6-126)$$

$$\frac{dv}{dx} = v \left\{ \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \frac{\cosh \left[x \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \right]}{\sinh \left[x \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \right]} - \left(\frac{1}{2J} \right) \frac{\cosh \left(\frac{x}{2J} \right)}{\sinh \left(\frac{x}{2J} \right)} \right\} \quad (6-127)$$

$$\frac{1}{v} \frac{dv}{dx} = \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \frac{\cosh \left[x \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \right]}{\sinh \left[x \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \right]} - \left(\frac{1}{2J} \right) \frac{\cosh \left(\frac{x}{2J} \right)}{\sinh \left(\frac{x}{2J} \right)} \quad (6-128)$$

$$\frac{1}{v} \frac{dv}{dx} = \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \coth \left[x \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \right] - \left(\frac{1}{2J} \right) \coth \left(\frac{x}{2J} \right) \quad (6-129)$$

Finalmente substituindo (6-129) em (6-106) escreve-se o momento magnético total como

$$\langle \mu_J^z \rangle = \mu_B g J \left\{ \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \coth \left[x \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \right] - \left(\frac{1}{2J} \right) \coth \left(\frac{x}{2J} \right) \right\} \quad (6-130)$$

$$\langle \mu_J^z \rangle = \mu_B g J B_J(x) \quad (6-131)$$

tal que

$$B_J(x) = \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \coth \left[x \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \right] - \left(\frac{1}{2J} \right) \coth \left(\frac{x}{2J} \right) \quad (6-132)$$

é chamada de função de Brillouin.

Tomando o limite de (6-131) quando $x \ll 1$

$$\lim_{x \ll 1} \langle \mu_J^z \rangle = \mu_B g J \lim_{x \ll 1} B_J(x) \quad (6-133)$$

$$\lim_{x \ll 1} \langle \mu_J^z \rangle = \mu_B g J \left\{ \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \lim_{x \ll 1} \coth \left[x \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \right] - \left(\frac{1}{2J} \right) \lim_{x \ll 1} \coth \left(\frac{x}{2J} \right) \right\} \quad (6-134)$$

e usando o resultado (6-195) no Apêndice 6.8, tem-se que (6-134) é reescrita como

$$\lim_{x \ll 1} \langle \mu_j^z \rangle = \mu_B g J \left\{ \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \left[\frac{1}{x \left(1 + \frac{1}{2J}\right)} + \frac{x \left(1 + \frac{1}{2J}\right)}{3} \right] - \left(\frac{1}{2J}\right) \left[\frac{1}{\frac{x}{2J}} + \frac{\frac{x}{2J}}{3} \right] \right\} \quad (6-135)$$

$$\lim_{x \ll 1} \langle \mu_j^z \rangle = \mu_B g J \left[\frac{1}{x} + \frac{x}{3} \left(1 + \frac{1}{2J}\right)^2 - \frac{1}{x} - \frac{x}{12J^2} \right] \quad (6-136)$$

$$\lim_{x \ll 1} \langle \mu_j^z \rangle = \mu_B g J \left[\frac{x}{3} \left(1 + \frac{1}{J} + \frac{1}{4J^2}\right) - \frac{x}{12J^2} \right] \quad (6-137)$$

$$\lim_{x \ll 1} \langle \mu_j^z \rangle = \mu_B g J \left(\frac{x}{3} + \frac{x}{3J} + \frac{x}{12J^2} - \frac{x}{12J^2} \right) \quad (6-138)$$

$$\lim_{x \ll 1} \langle \mu_j^z \rangle = \mu_B g J \left(\frac{x}{3} + \frac{x}{3J} \right) = \frac{\mu_B g}{3} (J + 1)x \quad (6-139)$$

substituindo (6-100) em (6-139), chega-se em

$$\lim_{x \ll 1} \langle \mu_j^z \rangle = \frac{\mu_B g}{3} (J + 1) \frac{\mu_B g J B}{k_B T} \quad (6-140)$$

$$\lim_{x \ll 1} \langle \mu_j^z \rangle = \frac{\mu_B^2 g^2 B J (J + 1)}{3 k_B T} \quad (6-141)$$

6.5. Potencial Vetor Magnético

Aqui será demonstrado que

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r} = -\frac{yB_0}{2} \hat{x} + \frac{xB_0}{2} \hat{y} \quad (6-142)$$

só pode ser escrito desta forma se $\vec{B} = B_0 \hat{z}$. Tomando $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$, tem-se que

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ -\frac{yB_0}{2} & \frac{xB_0}{2} & 0 \end{vmatrix} \quad (6-143)$$

$$\vec{B} = \left[\frac{\partial}{\partial y} (0) - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{xB_0}{2} \right) \right] \hat{x} + \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(-\frac{yB_0}{2} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (0) \right] \hat{y} + \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{xB_0}{2} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(-\frac{yB_0}{2} \right) \right] \hat{z} \quad (6-144)$$

$$\vec{B} = 0\hat{x} + 0\hat{y} + \left(\frac{B_0}{2} + \frac{B_0}{2} \right) \hat{z} \quad (6-145)$$

$$\vec{B} = B_0 \hat{z} \quad (6-146)$$

Como pretendia-se demonstrar.

6.6. Temperatura de Néel e Temperatura de Curie-Weiss

Os cálculos a seguir têm como objetivo demonstrar como a T_N e a temperatura de Curie-Weiss θ de um AFM podem ser calculadas. Sabendo da seção 2.2.1 que a magnetização é calculada como

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (6-147)$$

e assumindo que a susceptibilidade magnética na região paramagnética seja governada pela Lei de Curie, tem-se que as magnetizações das subredes A e B podem ser reescritas, respectivamente, como

$$\vec{M}_A = \frac{C}{T} \vec{H}_A \quad (6-148)$$

$$\vec{M}_B = \frac{C}{T} \vec{H}_B \quad (6-149)$$

tal que \vec{H}_A e \vec{H}_B são, respectivamente, os campos moleculares da subrede A e da subrede B. Sabendo da Teoria de Campo Médio que esses campos moleculares são, respectivamente,

$$\vec{H}_A = \lambda_{AA} \vec{M}_A + \lambda_{AB} \vec{M}_B + \vec{H}_{ext} \quad (6-150)$$

$$\vec{H}_B = \lambda_{BA} \vec{M}_A + \lambda_{BB} \vec{M}_B + \vec{H}_{ext} \quad (6-151)$$

tal que λ_{AB} e λ_{BA} são os chamados coeficientes de Weiss, que representam o acoplamento entre os momentos da rede A com os momentos da rede B, bem como, λ_{AA} e λ_{BB} , representam o acoplamento entre os momentos de mesma rede.

Pode-se, então de (6-148), (6-149), (6-150) e (6-151) reescrever as magnetizações de cada subrede na região paramagnética como

$$\vec{M}_A = \frac{C}{T} (\lambda_{AA} \vec{M}_A + \lambda_{AB} \vec{M}_B + \vec{H}_{ext}) \quad (6-152)$$

$$\vec{M}_B = \frac{C}{T} (\lambda_{BA} \vec{M}_A + \lambda_{BB} \vec{M}_B + \vec{H}_{ext}) \quad (6-153)$$

Na situação em que $\vec{H}_{ext} = 0$ e sabendo que

$$\lambda_{AA} = \lambda_{BB} \quad (6-154)$$

e

$$\lambda_{AB} = \lambda_{BA} \quad (6-155)$$

as equações (6-152) e (6-153) se transformam em

$$\vec{M}_A = \frac{C}{T_N} (\lambda_{AA} \vec{M}_A + \lambda_{AB} \vec{M}_B) \quad (6-156)$$

$$\vec{M}_B = \frac{C}{T_N} (\lambda_{AB} \vec{M}_A + \lambda_{AA} \vec{M}_B) \quad (6-157)$$

ou ainda na forma matricial como

$$\begin{bmatrix} \vec{M}_A \\ \vec{M}_B \end{bmatrix} = \frac{C}{T_N} \begin{bmatrix} \lambda_{AA} & \lambda_{AB} \\ \lambda_{AB} & \lambda_{AA} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{M}_A \\ \vec{M}_B \end{bmatrix} \quad (6-158)$$

cuja solução é obtida por meio do

$$\det \left[\frac{C}{T_N} \hat{C}_W - \hat{1} \right] = 0 \quad (6-159)$$

tal que

$$\hat{C}_W = \begin{bmatrix} \lambda_{AA} & \lambda_{AB} \\ \lambda_{AB} & \lambda_{AA} \end{bmatrix} \quad (6-160)$$

é a matriz de coeficientes de Weiss e $\hat{1}$ é a matriz identidade. De (6-159) e (6-160) pode-se escrever

$$\det \begin{bmatrix} \frac{C}{T_N} \lambda_{AA} - 1 & \frac{C}{T_N} \lambda_{AB} \\ \frac{C}{T_N} \lambda_{AB} & \frac{C}{T_N} \lambda_{AA} - 1 \end{bmatrix} = 0 \quad (6-161)$$

$$\left(\frac{C}{T_N} \lambda_{AA} - 1 \right)^2 - \left(\frac{C}{T_N} \lambda_{AB} \right)^2 = 0 \quad (6-162)$$

$$\left(\frac{C}{T_N} \lambda_{AA} - 1 \right)^2 = \left(\frac{C}{T_N} \lambda_{AB} \right)^2 \quad (6-163)$$

$$\sqrt{\left(\frac{C}{T_N} \lambda_{AA} - 1 \right)^2} = \sqrt{\left(\frac{C}{T_N} \lambda_{AB} \right)^2} \quad (6-164)$$

$$\frac{C}{T_N} \lambda_{AA} - 1 = \frac{C}{T_N} \lambda_{AB} \quad (6-165)$$

$$\frac{C}{T_N} \lambda_{AA} - \frac{C}{T_N} \lambda_{AB} = 1 \quad (6-166)$$

$$\frac{C}{T_N} (\lambda_{AA} - \lambda_{AB}) = 1 \quad (6-167)$$

$$C(\lambda_{AA} - \lambda_{AB}) = T_N \quad (6-168)$$

Substituindo (2-16) em (6-168), a T_N pode ser reescrita como

$$T_N = \frac{n\mu_0\mu_B^2 g^2 J(J+1)(\lambda_{AA} - \lambda_{AB})}{3k_B} \quad (6-169)$$

ou ainda a partir de (2-17)

$$T_N = \frac{n\mu_0\mu_B^2 \mu_{eff}^2 (\lambda_{AA} - \lambda_{AB})}{3k_B} \quad (6-170)$$

Conforme pretendia-se demonstrar.

De (6-152) e (6-153), a magnetização resultante pode ser reescrita como

$$\vec{M}_R = \frac{C}{T} (\lambda_{AA}\vec{M}_A + \lambda_{AB}\vec{M}_B + \vec{H}_{ext}) + \frac{C}{T} (\lambda_{BA}\vec{M}_A + \lambda_{BB}\vec{M}_B + \vec{H}_{ext}) \quad (6-171)$$

tomando novamente (6-154) e (6-155), a equação acima torna-se

$$\vec{M}_R = \frac{C}{T} (\lambda_{AA}\vec{M}_A + \lambda_{AB}\vec{M}_B + \vec{H}_{ext}) + \frac{C}{T} (\lambda_{AB}\vec{M}_A + \lambda_{AA}\vec{M}_B + \vec{H}_{ext}) \quad (6-172)$$

$$\vec{M}_R = \frac{C}{T} \lambda_{AA}(\vec{M}_A + \vec{M}_B) + \frac{C}{T} \lambda_{AB}(\vec{M}_A + \vec{M}_B) + \frac{2C}{T} \vec{H}_{ext} \quad (6-173)$$

$$\vec{M}_R = \frac{C}{T} \lambda_{AA}\vec{M}_R + \frac{C}{T} \lambda_{AB}\vec{M}_R + \frac{2C}{T} \vec{H}_{ext} \quad (6-174)$$

$$\vec{M}_R = \frac{C}{T} (\lambda_{AA} + \lambda_{AB})\vec{M}_R + \frac{2C}{T} \vec{H}_{ext} \quad (6-175)$$

$$\vec{M}_R - \frac{C}{T} (\lambda_{AA} + \lambda_{AB})\vec{M}_R = \frac{2C}{T} \vec{H}_{ext} \quad (6-176)$$

$$\left[1 - \frac{C}{T} (\lambda_{AA} + \lambda_{AB})\right] \vec{M}_R = \frac{2C}{T} \vec{H}_{ext} \quad (6-177)$$

$$\vec{M}_R = \frac{\frac{2C}{T}}{\left[1 - \frac{C}{T} (\lambda_{AA} + \lambda_{AB})\right]} \vec{H}_{ext} \quad (6-178)$$

$$\vec{M}_R = \frac{2C}{[T - C(\lambda_{AA} + \lambda_{AB})]} \vec{H}_{ext} \quad (6-179)$$

Portanto, é possível perceber que a susceptibilidade de um AFM acima da T_N é

$$\chi = \frac{2C}{[T - C(\lambda_{AA} + \lambda_{AB})]} \quad (6-180)$$

que é a Lei de Curie-Weiss, deixando evidente que

$$\theta = C(\lambda_{AA} + \lambda_{AB}) \quad (6-181)$$

Substituindo (2-16) em (6-181), θ pode ser reescrita como

$$\theta = \frac{n\mu_0\mu_B^2 g^2 J(J+1)(\lambda_{AA} + \lambda_{AB})}{3k_B} \quad (6-182)$$

Conforme pretendia-se demonstrar.

6.7. Derivada de $\sinh(ay)$

Seja a função

$$\sinh(ay) = \frac{e^{ay} - e^{-ay}}{2} = \frac{e^{ay}}{2} - \frac{e^{-ay}}{2} \quad (6-183)$$

logo

$$\begin{aligned} \frac{d}{dy}[\sinh(ay)] &= \frac{d}{dy} \left(\frac{e^{ay}}{2} - \frac{e^{-ay}}{2} \right) = \frac{1}{2} a e^{ay} - (-a) \frac{1}{2} e^{-ay} \\ &= \frac{a e^{ay} + a e^{-ay}}{2} = \frac{a(e^{ay} + e^{-ay})}{2} \end{aligned} \quad (6-184)$$

$$\frac{d}{dy}[\sinh(ay)] = \frac{2a \cosh(ay)}{2} = a \cosh(ay) \quad (6-185)$$

Como pretendia-se demonstrar.

6.8. Limite de $\coth(y)$ para $y \ll 1$

Seja a função

$$\coth(y) = \frac{\cosh(y)}{\sinh(y)} \quad (6-186)$$

logo

$$\coth(y) = \frac{e^y + e^{-y}}{e^y - e^{-y}} \quad (6-187)$$

tomando $y \ll 1$ e sabendo que a expansão em série de Taylor de

$$e^{\pm y} = 1 \pm y + \frac{y^2}{2} \pm \frac{y^3}{6} + \dots + \frac{y^n}{n!} \quad (6-188)$$

podemos a partir de (6-188) reescrever (6-187)

$$\coth(y) = \frac{\left(1 + y + \frac{y^2}{2} + \frac{y^3}{6} + \dots\right) + \left(1 - y + \frac{y^2}{2} - \frac{y^3}{6} + \dots\right)}{\left(1 + y + \frac{y^2}{2} + \frac{y^3}{6} + \dots\right) - \left(1 - y + \frac{y^2}{2} - \frac{y^3}{6} + \dots\right)} \quad (6-189)$$

$$\cotg(y) = \frac{2 + 2\frac{y^2}{2} + O(y^4)}{2y + 2\frac{y^3}{6} + O(y^5)} \quad (6-190)$$

$$\coth(y) = \frac{2\left[1 + \frac{y^2}{2} + O(y^4)\right]}{2y\left[1 + \frac{y^2}{6} + O(y^4)\right]} = \frac{1 + \frac{y^2}{2}}{y\left(1 + \frac{y^2}{6}\right)} = \frac{1 + \frac{y^2}{2}}{y} \left(1 + \frac{y^2}{6}\right)^{-1} \quad (6-191)$$

tal que desprezamos termos de ordem superior a y^2 . Usando a seguinte expansão

$$(1 + x)^n \cong 1 + nx \quad (6-192)$$

podemos reescrever (6-191)

$$\coth(y) = \frac{1 + \frac{y^2}{2}}{y} \left(1 - \frac{y^2}{6}\right) = \left(\frac{1}{y} + \frac{y}{2}\right) \left(1 - \frac{y^2}{6}\right) \quad (6-193)$$

$$\coth(y) = \frac{1}{y} - \frac{y}{6} + \frac{y}{2} - \frac{y^3}{12} \quad (6-194)$$

desprezando o termo de ordem cúbica, podemos reescrever (6-194)

$$\lim_{y \ll 1} \coth(y) = \frac{1}{y} + \frac{y}{3} \quad (6-195)$$

Como pretendia-se demonstrar.

6.9. Ajuste Linear com a Lei de Curie-Weiss

Seja o inverso da lei de Curie-Weiss

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{\theta_{CW}}{C} \quad (6-196)$$

reescrito na forma de uma função do 1º grau

$$y(x) = b \cdot x + a \quad (6-197)$$

tal que $y(x) \rightarrow \chi^{-1}$, $x \rightarrow T$, b representa o coeficiente angular e a o coeficiente linear, cujos valores são obtidos por meio de um *fitting* linear dos dados de (T, χ^{-1}) na região paramagnética dos compostos da série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnRuO}_6$ com $x = 1.0, 1.5, 1.75$ e 2.0 .

Da comparação entre (6-196) e (6-197), tem-se que

$$b = \frac{1}{C} \quad (6-198)$$

e

$$a = -\frac{\theta_{CW}}{C} \quad (6-199)$$

Logo, substituindo (6-198) em (6-199), é possível escrever

$$a = -\theta_{CW} \cdot b \quad (6-200)$$

de maneira que a temperatura de Curie-Weiss θ_{CW} pode ser estimada a partir do negativo da razão entre os coeficientes a e b

$$\theta_{CW} = -\frac{a}{b} \quad (6-201)$$

Como pretendia-se demonstrar.

Como discutido na seção 2.2.1, a constante de Curie C é aproximadamente igual a

$$C \approx \frac{\mu_{eff}^2}{8} \quad (6-202)$$

Logo, da substituição de (6-198) em (6-202), tem-se que o momento magnético efetivo μ_{eff} pode ser calculado como

$$\sqrt{\frac{8}{b}} \approx \mu_{eff} \quad (6-203)$$

Como pretendia-se demonstrar.

7. REFERÊNCIAS

1. Baibich, M. N. *et al.* Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys Rev Lett* **61**, 2472 (1988).
2. Bassalo, J. M. F. COMUNICAÇÕES: AS MAGNETO-RESISTÊNCIAS (MR) E O PRÊMIO NOBEL DE FÍSICA DE 2007. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física* **24**, 424–428 (2007).
3. Dieny, B. *et al.* Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers. *Phys Rev B* **43**, 1297–1300 (1991).
4. Salamon, M. B., Lin, P. & Chun, S. H. Colossal magnetoresistance is a Griffiths singularity. *Phys Rev Lett* **88**, 1972031–1972034 (2002).
5. Lensesen, K.-M. H. *et al.* Giant magnetoresistance and its application in recording heads. *Sens Actuators A Phys* **60**, 90–97 (1997).
6. J.B. Philipp *et al.* Magnetoresistance and magnetic properties of the double perovskites. *Acta Phys Pol A* **105**, 7–26 (2004).
7. Dagotto, E., Hotta, T. & Moreo, A. COLOSSAL MAGNETORESISTANT MATERIALS: THE KEY ROLE OF PHASE SEPARATION. *Phys Rep* **344**, 1–153 (2001).
8. Salamon, M. B. & Jaime, M. The physics of manganites: Structure and transport. *Rev Mod Phys* **73**, 583–628 (2001).
9. Kimura, T. *et al.* Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature* **426**, 55–58 (2003).
10. Bednorz, J. G. & Muller, K. A. *Perovskite-Type Oxides The New Approach to High-T, Superconductivity*.
11. Kobayashi, K.-I., Kimura, T., Sawada, H., Terakura, K. & Tokura, Y. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature* **395**, 677–680 (1998).

12. Coutrim, L. T., Bittar, E. M., Garcia, F. & Bufaiçal, L. Influence of spin glass-like magnetic relaxation on the zero-field-cooled exchange bias effect. *Phys Rev B* **98**, 64426 (2018).
13. Jin, S. *et al.* Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films. *Science (1979)* **264**, 413–415 (1994).
14. Singh, R. S., Medicherla, V. R. R. & Maiti, K. Role of long range ferromagnetic order in the electronic structure of Sr_{1-x}Ca_xRuO₃. *Appl Phys Lett* **91**, 132503 (2007).
15. Maeno, Y. *et al.* Superconductivity in a layered perovskite without copper. *Nature* **372**, 532–534 (1994).
16. Lu, C. L. *et al.* Ru-doping-induced ferromagnetism in charge-ordered La_{0.4}Ca_{0.6}MnO₃. *Phys Rev B* **79**, 245105 (2009).
17. Ricciardo, R. A. *et al.* Structure and Properties of Sr_{1-x}Ca_xMn_{0.5}Ru_{0.5}O₃ Perovskites: Using Chemical Pressure to Control Mn/Ru Mixed Valency. *Chemistry of Materials* **22**, 3369–3382 (2010).
18. Granado, E., Huang, Q., Lynn, J. W., Gopalakrishnan, J. & Ramesha, K. Crystal structures and magnetic order of La_{0.5+δ}A_{0.5-δ}Mn_{0.5+ε}Ru_{0.5-ε}O₃ (A= Ca, Sr, Ba): Possible orbital glass ferromagnetic state. *Phys Rev B* **70**, 214416 (2004).
19. Cao, G. *et al.* Itinerant ferromagnetism to insulating antiferromagnetism: A magnetic and transport study of single crystal SrRu_{1-x}Mn_xO₃ (0 ≤ x < 0.60). *Phys Rev B* **71**, 35104 (2005).
20. Liu, M. F. *et al.* Unusual ferromagnetism enhancement in ferromagnetically optimal manganite La_{0.7-y}Ca_{0.3+y}Mn_{1-y}Ru_yO₃ (0 ≤ y < 0.3): The role of Mn-Ru t_{2g} super-exchange. *Sci Rep* **5**, 9922 (2015).
21. Kawanaka, H., Yokoyama, M., Noguchi, A., Bando, H. & Nishihara, Y. Itinerant electron magnetism in CaRu_{1-x}Mn_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.5). *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 296002 (2009).
22. Coutrim, L. T. *et al.* Compensation temperatures and exchange bias in La_{1.5}Ca_{0.5}CoIrO₆. *Phys Rev B* **93**, 174406 (2016).

23. Bufaiçal, L. *et al.* Training-induced inversion of spontaneous exchange bias field on La_{1.5}Ca_{0.5}CoMnO₆. *J Magn Magn Mater* **433**, 271–277 (2017).
24. Krishna Murthy, J. & Venimadhav, A. Giant zero field cooled spontaneous exchange bias effect in phase separated La_{1.5}Sr_{0.5}CoMnO₆. *Appl Phys Lett* **103**, 252410 (2013).
25. Coutrim, L. T., Bittar, E. M., Baggio-Saitovitch, E. & Bufaiçal, L. The Influence of temperature and applied magnetic field on the exchange bias effect of La_{1.5}Ca_{0.5}CoIrO₆. *J Magn Magn Mater* **428**, 70–72 (2017).
26. He, T. *et al.* Superconductivity in the non-oxide perovskite MgCNi₃. *Nature* **411**, 54–56 (2001).
27. Li, H., Chen, W., Luo, X. & Zheng, Y. Enhanced tunneling magnetoresistance and spin filtering in perovskite magnetic tunnel junctions via oxygen octahedral tilting. *Phys Rev B* **106**, 35126 (2022).
28. Liu, D. & Kelly, T. L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques. *Nat Photonics* **8**, 133–138 (2014).
29. Lin, K. *et al.* Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent. *Nature* **562**, 245–248 (2018).
30. Li, C. *et al.* Ultrafast and broadband photodetectors based on a perovskite/organic bulk heterojunction for large-dynamic-range imaging. *Light Sci Appl* **9**, 31 (2020).
31. Dawson, J. A., Famprakis, T. & Johnston, K. E. Anti-perovskites for solid-state batteries: recent developments, current challenges and future prospects. *Journal of Materials Chemistry A* vol. 9 18746–18772 Preprint at <https://doi.org/10.1039/d1ta03680g> (2021).
32. Huang, X., Ran, Z., He, Z. & Ran, J. Mercury removal over Ce-doped LaCoO₃ supported on CeO₂ at low temperatures from coal combustion flue gas. *Fuel* **346**, 128350 (2023).
33. Yin, Z., Jing, X., Yang, H. & Chen, S. Lossy mode resonance generation with perovskite-coated photonic crystal fiber for sensing applications. *Results Phys* **50**, 106580 (2023).
34. Leng, K. *et al.* Electron tunneling at the molecularly thin 2D perovskite and graphene van der Waals interface. *Nat Commun* **11**, 5483 (2020).

35. Arulraj, A., Ramesha, K., Gopalakrishnan, J. & Rao, C. N. R. Magnetoresistance in the Double Perovskite Sr₂CrMoO₆. *J Solid State Chem* **155**, 233–237 (2000).
36. Kumah, D. P., Ngai, J. H. & Kornblum, L. Epitaxial Oxides on Semiconductors: From Fundamentals to New Devices. *Adv Funct Mater* **30**, 1901597 (2020).
37. Borowski, M. *Perovskites: Structure, Properties, and Uses*. (Nova Science Publishers, 2010).
38. Tilley, R. J. D. *Perovskites: Structure-Property Relationships*. (John Wiley & Sons, 2016).
39. Niu, J. *et al.* Nanosized perovskite-type oxides La_{1-x}Sr_xMO_{3-δ} (M=Co, Mn; x=0, 0.4) for the catalytic removal of ethylacetate. *Catal Today* **126**, 420–429 (2007).
40. Winiarski, M. J., Kozieł, K., Sadecka, K. & Dereń, P. J. The substitution effects on electronic structure of Ba₂MgWO₆ double perovskite oxide. *Solid State Commun* **314–315**, 113936 (2020).
41. Gwon, O., Yoo, S., Shin, J. & Kim, G. Optimization of La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} perovskite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells through the analysis of crystal structure and electrical properties. *Int J Hydrogen Energy* **39**, 20806–20811 (2014).
42. Fabrelli, H., Silva, A. G., Boldrin, M., Bufaiçal, L. & Bittar, E. M. Structural transitions and spontaneous exchange bias in La_{2-x}Ba_xCoMnO₆ series. *J Solid State Chem* **322**, 123944 (2023).
43. Tejuca, L. G. & Fierro, J. L. G. *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides*. (CRC Press, 1992).
44. Vasala, S. & Karppinen, M. A₂B'B''O₆ perovskites: A review. *Progress in Solid State Chemistry* vol. 43 1–36 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2014.08.001> (2015).
45. Coey, J. M. D. *Magnetism and Magnetic Materials*. (Cambridge university press, 2010).
46. Tolentino Coutrim, L. Investigação do efeito exchange bias espontâneo nos óxidos La_{2-x}A_xCoMnO₆, com A = Ba, Ca, Sr. (Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2019).

47. Caytuero Villegas, A. E. Ordenamento Magnético e de carga nos compostos NdNiO₃ e EuNiO₃. (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2006).
48. Depianti, J. B. Estudo de propriedades estruturais e magnéticas em compostos de Ca_{2-x}A_xMnReO₆ com A= Y, Ce. (Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013).
49. Pickett, W. E. & Moodera, J. S. Half metallic magnets. *Phys Today* **54**, 39–44 (2001).
50. Gopalakrishnan, J. *et al.* Metallic and nonmetallic double perovskites: A case study of A₂FeReO₆ (A= Ca, Sr, Ba). *Phys Rev B* **62**, 9538 (2000).
51. Kobayashi, K.-I. *et al.* Intergrain tunneling magnetoresistance in polycrystals of the ordered double perovskite Sr₂FeReO₆. *Phys Rev B* **59**, 11159–11162 (1999).
52. Serrate, D., De Teresa, J. M. & Ibarra, M. R. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature. *Journal of Physics Condensed Matter* **19**, (2007).
53. Tang, Q. & Zhu, X. Half-metallic double perovskite oxides: recent developments and future perspectives. *J Mater Chem C Mater* **10**, 15301–15338 (2022).
54. Saha-Dasgupta, T. Double perovskites with 3d and 4d/5d transition metals: compounds with promises. *Mater Res Express* **7**, 014003 (2020).
55. Navarro, J., Frontera, C., Balcells, L., Martinez, B. & Fontcuberta, J. Raising the Curie temperature in Sr₂FeMoO₆ double perovskites by electron doping. *Phys Rev B* **64**, 092411 (2001).
56. Blasco, J. *et al.* Electron doping effects on Sr₂FeReO₆. *Solid State Sci* **11**, 1535–1541 (2009).
57. Guimarães, A. P. & Oliveira, I. S. Magnetismo e ressonância magnética em sólidos. *São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo* **22** (2009).
58. Hurd, C. M. Varieties of magnetic order in solids. *Contemp Phys* **23**, 469–493 (1982).
59. Ashcroft, N. W. & Mermin, N. D. *Física Do Estado Sólido*. (Cengage Learning, 2011).
60. Callister, W. *Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. (Grupo Gen-LTC, 2000).

61. Sousa, L. L. de L. Estudo da dupla Perovskita $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$ preparada por reação de estado sólido. (Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018).
62. Saitovitch, H. Cem anos da descoberta dos raios-X: caracterização estrutural de sólidos. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **17**, (1995).
63. Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Bases de Estruturas Cristalinas (BdEC). <https://bdec.dotlib.com.br/> (2023).
64. Silva, A. G. *et al.* Griffiths phase and spontaneous exchange bias in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$. *Journal of Physics: Condensed Matter* **33**, 065804 (2020).
65. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J Appl Crystallogr* **2**, 65–71 (1969).
66. Young, R. A. *The Rietveld Method*. vol. 5 (International union of crystallography, 1993).
67. Kaduk, J. A. & Reid, J. Typical values of Rietveld instrument profile coefficients. *Powder Diffr* **26**, 88–93 (2011).
68. McCusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louër, D. & Scardi, P. Rietveld refinement guidelines. *J Appl Crystallogr* **32**, 36–50 (1999).
69. Toby, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffr* **21**, 67–70 (2006).
70. Larson, A. C. & Von Dreele, R. B. Gsas. *Report LAUR 86-748* (1994).
71. Thomson, G. P. Charles Galton Darwin, 1887-1962. Preprint at (1963).
72. Franco, V. & Dodrill, B. *Magnetic Measurement Techniques for Materials Characterization*. (Springer, 2021).
73. Kamenev, K. V, Sanchez-Benitez, J. & Tancharakorn, S. Miniature diamond anvil cell for ^3He insert into quantum design physical property measurement system. *High Press Res* **27**, 189–192 (2007).
74. Cullity, B. D. & Graham, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. (John Wiley & Sons, 2011).
75. Design, Q. Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User's Manual. *Quantum Design* **6325**, (2011).

76. Schütz, G. *et al.* Absorption of circularly polarized x rays in iron. *Phys Rev Lett* **58**, 737 (1987).
77. Chen, C. T., Sette, F., Ma, Y. & Modesti, S. Soft-x-ray magnetic circular dichroism at the L 2, 3 edges of nickel. *Phys Rev B* **42**, 7262 (1990).
78. Cramer, S. P. X-ray magnetic circular dichroism: A primer for chemists. in *ACS symposium series* vol. 858 358–404 (Citeseer, 2003).
79. Wu, R., Wang, D. & Freeman, A. J. Validity and the applicability of magnetic-circular-dichroism sum rules for transition metals. *J Appl Phys* **75**, 5802–5806 (1994).
80. Chen, C. T. *et al.* Experimental confirmation of the X-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt. *Phys Rev Lett* **75**, 152 (1995).
81. Carra, P., Thole, B. T., Altarelli, M. & Wang, X. X-ray circular dichroism and local magnetic fields. *Phys Rev Lett* **70**, 694 (1993).
82. Wu, R., Wang, D. & Freeman, A. J. First principles investigations of MCD spectra and sum rules for 3d transition metal surfaces. *J Magn Magn Mater* **132**, 103–123 (1994).
83. Stöhr, J. & König, H. Determination of spin-and orbital-moment anisotropies in transition metals by angle-dependent X-ray magnetic circular dichroism. *Phys Rev Lett* **75**, 3748 (1995).
84. Chen, C. T. *et al.* Experimental confirmation of the X-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt. *Phys Rev Lett* **75**, 152 (1995).
85. Horikubi, T. & Kamegashira, N. Crystal structure and magnetic properties of $A_0.5La_0.5Mn_0.5Ru_0.5O_3$ (A= Ca, Sr, Ba). *Mater Chem Phys* **65**, 316–319 (2000).
86. Granado, E., Huang, Q., Lynn, J. W., Gopalakrishnan, J. & Ramesha, K. Crystal structures and magnetic order of $La_{0.5+\delta}A_{0.5-\delta}Mn_{0.5+\epsilon}Ru_{0.5-\epsilon}O_3$ (A= Ca, Sr, Ba): Possible orbital glass ferromagnetic state. *Phys Rev B* **70**, 214416 (2004).
87. Lu, C. L. *et al.* Ru-doping-induced ferromagnetism in charge-ordered $La_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$. *Phys Rev B* **79**, 245105 (2009).
88. King, G., Ricciardo, R. A., Soliz, J. R., Woodward, P. M. & Llobet, A. Linking local structure and properties in perovskites containing equal concentrations of manganese and

- ruthenium. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics* **83**, 134123 (2011).
89. Woodward, P. M. *et al.* Electronic, magnetic, and structural properties of Sr₂MnRuO₆ and LaSrMnRuO₆ double perovskites. *Journal of the American Ceramic Society* **91**, 1796–1806 (2008).
 90. Ramesha, K. *et al.* ALaMnBO₆ (A= Ca, Sr, Ba; B= Fe, Ru) double perovskites. *Mater Res Bull* **35**, 559–565 (2000).
 91. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr A* **32**, 751–767 (1976).
 92. Koide, T. *et al.* Close correlation between the magnetic moments, lattice distortions, and hybridization in LaMnO₃ and La_{1-x}Sr_xMnO_{3+δ}: doping-dependent magnetic circular X-ray dichroism study. *Phys Rev Lett* **87**, 246404 (2001).
 93. Burnus, T. *et al.* Local electronic structure and magnetic properties of La_{0.5}Mn_{0.5}O₃ studied by X-ray absorption and magnetic circular dichroism spectroscopy. *Phys Rev B* **77**, 125124 (2008).
 94. Teramura, Y., Tanaka, A. & Jo, T. Effect of Coulomb interaction on the X-ray magnetic circular dichroism spin sum rule in 3d transition elements. *J Physical Soc Japan* **65**, 1053–1055 (1996).
 95. Piamonteze, C., Miedema, P. & De Groot, F. M. F. Accuracy of the spin sum rule in XMCD for the transition-metal L edges from manganese to copper. *Phys Rev B* **80**, 184410 (2009).
 96. López-Mir, L. *et al.* Magnetic anisotropy and valence states in La₂Co_{1-x}Mn_{1+x}O₆ (x≈ 0.23) thin films studied by x-ray absorption spectroscopy techniques. *Phys Rev B* **95**, 224434 (2017).
 97. Kuepper, K. *et al.* The x-ray magnetic circular dichroism spin sum rule for 3d⁴ systems: Mn³⁺ ions in colossal magnetoresistance manganites. *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**, 435602 (2012).
 98. Terai, K. *et al.* X-ray magnetic circular dichroism and photoemission studies of ferromagnetism in CaMn_{1-x}Ru_xO₃ thin films. *Phys Rev B* **77**, 115128 (2008).

99. Silva, A. G. *et al.* Near-room-temperature ferrimagnetism and half-metallicity in disordered Ca_{1.5}La_{0.5}MnRuO₆. *Phys Rev B* **110**, 144415 (2024).
100. Martínez, B., Navarro, J., Balcells, L. & Fontcuberta, J. Electronic transfer in Sr₂FeMoO₆ perovskites. *Journal of Physics: Condensed Matter* **12**, 10515 (2000).
101. Besse, M. *et al.* Experimental evidence of the ferrimagnetic ground state of Sr₂FeMoO₆ probed by X-ray magnetic circular dichroism. *Europhys Lett* **60**, 608 (2002).
102. Taguchi, H. Spin State of Cobalt Ion in Nd(Cr_{1-x}Co_x)O₃. *J Solid State Chem* **122**, 297–302 (1996).
103. Corredor, L. T., Landínez-Téllez, D. A., Pimentel Jr, J., Pureur, P. & Roa-Rojas, J. Magnetic, structural and morphological characterization of Sr₂GdRuO₆ double perovskite. *J. Mod. Phys* **2**, 154–157 (2011).
104. Niebieskikwiat, D. *et al.* High-temperature properties of the Sr₂FeMoO₆ double perovskite: Electrical resistivity, magnetic susceptibility, and ESR. *Phys Rev B* **62**, 3340 (2000).
105. Paraskevopoulos, M. *et al.* Magnetic properties and the phase diagram of La_{1-x}Sr_xMnO₃ for x ≤ 0.2. *Journal of Physics: Condensed Matter* **12**, 3993 (2000).
106. Trokiner, A. *et al.* Magnetic polarons in antiferromagnetic CaMnO_{3-x} (x < 0.01) probed by O 17 NMR. *Phys Rev B* **79**, 214414 (2009).
107. Cao, G., McCall, S., Shepard, M., Crow, J. E. & Guertin, R. P. Thermal, magnetic, and transport properties of single-crystal Sr_{1-x}Ca_xRuO₃ (0 < x < 1.0). *Phys Rev B* **56**, 321 (1997).
108. Serrate, D. *et al.* Large low-field magnetoresistance and TC in polycrystalline (Ba_{0.8}Sr_{0.2})_{2-x}La_xFeMoO₆ double perovskites. *Appl Phys Lett* **80**, 4573–4575 (2002).
109. Halder, A., Nafday, D., Sanyal, P. & Saha-Dasgupta, T. Computer predictions on Rh-based double perovskites with unusual electronic and magnetic properties. *NPJ Quantum Mater* **3**, 17 (2018).
110. Salamon, M. B. & Jaime, M. The physics of manganites: Structure and transport. *Rev Mod Phys* **73**, 583 (2001).

111. Trokiner, A. *et al.* Magnetic polarons in antiferromagnetic CaMnO_{3-x} ($x < 0.01$) probed by O 17 NMR. *Phys Rev B* **79**, 214414 (2009).
112. Wollan, E. O. & Koehler, W. C. Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type Compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$. *Physical Review* **100**, 545 (1955).