



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

CARLOS ALEXANDRE DE SOUZA VIEIRA

**Evolução das propriedades estruturais e magnéticas
induzidas pela substituição parcial de La por Ba na
série de perovskitas duplas $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$**

GOIÂNIA

2026



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA

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

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

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

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

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese Outro*: _____

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

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

2. Nome completo do autor

Carlos Alexandre de Souza Vieira

3. Título do trabalho

Evolução das propriedades estruturais e magnéticas induzidas pela substituição parcial de La por Ba na série de perovskitas duplas $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$

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

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

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

a) consulta ao(a) autor(a) e ao(a) 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 09/04/2026, às 10:25, 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 **Carlos Alexandre De Souza Vieira, Discente**, em 09/04/2026, às 11:46, 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 **6118051** e o código CRC **8E93E09F**.

CARLOS ALEXANDRE DE SOUZA VIEIRA

Evolução das propriedades estruturais e magnéticas induzidas pela substituição parcial de La por Ba na série de perovskitas duplas $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$

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

Área da concentração: Física

Linha de pesquisa: Física dos Materiais

Orientador: Professor Doutor Leandro Félix de Sousa Bufaiçal

GOIÂNIA

2026

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

Vieira, Carlos Alexandre de Souza
Evolução das propriedades estruturais e magnéticas induzidas pela substituição parcial de La por Ba na série de perovskitas duplas $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$ [manuscrito] / Carlos Alexandre de Souza Vieira. - 2026.
LXXVI, 76 f.: 2026

Orientador: Prof. Dr. Leandro Félix de Sousa Bufaiçal
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2026.

1. Irídio. 2. Cobalto. 3. Acoplamento Spin-órbita. 4. Perovskita Dupla.

I. Bufaiçal, Leandro Félix de Sousa, orient. II. Título.

CDU 53



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE FÍSICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 233 da sessão de Defesa de Dissertação de Carlos Alexandre de Souza Vieira, que confere o título de Mestre em Física, na área de concentração em Física.

Aos 16 dias do mês de março de 2026, a partir das 14h00min, por meio de videoconferência, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação intitulada “Evolução das propriedades estruturais e magnéticas induzidas pela substituição parcial de La por Ba na série de perovskitas duplas $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$ ”. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor Leandro Felix de Sousa Bufaiçal (IF/UFG), com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor Doutor Eduardo Matzenbacher Bittar (CBPF), membro titular externo; e Professor Doutor Wesley Bueno Cardoso (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 Dissertação, 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 16 dias do mês de março de 2026.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Felix De Sousa Bufaiçal, Professor do Magistério Superior**, em 16/03/2026, às 16:41, 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 Matzenbacher Bittar, Usuário Externo**, em 16/03/2026, às 16:48, 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 **Wesley Bueno Cardoso, Professor do Magistério Superior**, em 02/04/2026, às 18:30, 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 **5989034** e o código CRC **61DBED8D**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida e pela graça de aprender. Foi Ele quem sustentou cada passo desta caminhada, mesmo quando eu já não acreditava ser capaz de continuar.

Agradeço, com todo o meu coração, à minha família e aos meus amigos, que estiveram ao meu lado oferecendo apoio, incentivo e compreensão ao longo de todo esse percurso. Em especial, dedico este trabalho à minha avó Marli e à minha mãe Luciana. Sem o amor, a dedicação, os sacrifícios e a confiança de vocês, nada disso teria sido possível. Vocês são a base de tudo o que sou e de tudo o que conquistei.

Sou grato à Física por me completar de forma tão plena, por me fascinar e por despertar em mim uma curiosidade constante. A Física me ensinou a olhar além do óbvio e a me encantar, repetidas vezes, com a complexidade e a beleza da natureza.

Sou grato à Universidade Federal de Goiás (UFG) pela oportunidade que me foi concedida, pela formação sólida e pela experiência acadêmica singular. Agradeço aos professores que contribuíram diretamente para minha formação e, de modo especial, ao Programa de Pós-Graduação em Física, pelo suporte institucional, pela confiança em meu trabalho e por me permitir contribuir com a ciência. Estendo também meus agradecimentos ao Grupo de Física de Materiais, por todo o apoio ao longo da pesquisa, e ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), pela parceria na realização dos experimentos.

Registro meus sinceros agradecimentos ao meu orientador, Professor Doutor Leandro Félix de Sousa Bufaiçal. Sem o senhor, este sonho não poderia ter se concretizado. Em meio a tantas intercorrências e desafios acadêmicos, o senhor me acolheu, ensinou, confiou em mim e, juntos, pudemos realizar este trabalho rico em resultados. Agradeço por ir muito além de seu papel, por ser um mentor, um grande educador e, em muitos momentos, uma figura paterna. Jamais me esquecerei de tudo o que fez por mim e serei eternamente grato.

A caminhada até aqui não foi fácil. Conciliar o mestrado com o trabalho foi extremamente cansativo e desafiador. Pensei em desistir inúmeras vezes, senti-me insuficiente do começo ao fim e, por diversas vezes, acreditei que não seria capaz. Ainda assim, conseguir chegar até aqui representa uma grande vitória. Agradeço a todos que contribuíram para essa trajetória e agradeço a mim mesmo por não ter desistido.

Obrigado!

RESUMO

Os óxidos à base de irídio têm despertado grande interesse recentemente devido à física não convencional que pode emergir do forte acoplamento spin-órbita presente em íons $5d$. Neste trabalho, exploramos o acoplamento entre Ir e Co nas perovskitas-duplas $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$ ($x = 0, 0.5$ e 1.0), onde as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas da série foram investigadas por meio de difração de raios X (DRX) de pó e magnetometria. O refinamento da estrutura cristalina de cada composto, realizado a partir dos padrões de DRX obtidos, indicou que os compostos $\text{La}_2\text{CoIrO}_6$ ($x = 0$) e $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoIrO}_6$ ($x = 0.5$) se apresentam em simetria monoclinica, no grupo espacial $P2_1/n$, enquanto que o composto LaBaCoIrO_6 ($x = 1.0$) se forma em simetria triclinica, no grupo espacial $I-1$. Tal evolução estrutural é acompanhada do aumento sistemático do volume da célula unitária e do ângulo de ligação Co—O—Ir, como esperado, uma vez que o raio iônico do íon substituinte Ba^{2+} é significativamente maior que o do La^{3+} . Além das variações estruturais, a substituição química desempenha um papel fundamental na modulação dos estados de oxidação dos íons de metais de transição presentes no sistema, influenciando diretamente as interações de troca magnética estabelecidas entre eles. Dessa forma, a evolução das propriedades magnéticas ao longo da série pode ser compreendida à luz das mudanças eletrônicas induzidas pela dopagem, as quais afetam o acoplamento entre os íons de Co e Ir e, conseqüentemente, o tipo de ordenamento magnético estabilizado em cada composição.

Palavras-chave: Irídio; Cobalto; Acoplamento spin-órbita; Perovskita dupla.

ABSTRACT

Iridium-based oxides have recently attracted significant interest due to the unconventional physics that may arise from the strong spin-orbit coupling present in $5d$ ions. In this work, we explore the coupling between Ir and Co in the $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$ double-perovskites ($x = 0, 0.5, \text{ and } 1.0$), where the structural, electronic, and magnetic properties of the series are investigated through powder X-ray diffraction (XRD) and magnetometry. The Rietveld refinement of the crystal structures, performed through the XRD patterns, have shown that the $\text{La}_2\text{CoIrO}_6$ ($x = 0$) and $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoIrO}_6$ ($x = 0.5$) compounds form in monoclinic structure, space group $P2_1/n$, while LaBaCoIrO_6 ($x = 1.0$) belong to the triclinic $I-1$ space group. Such structural evolution is accompanied by a systematic increase of the unit cell volume and the Co—O—Ir bond length, as expected, since the Ba^{2+} ionic radius is significantly larger than that of La^{3+} . In addition to structural variations, chemical substitution plays a fundamental role in modulating the oxidation states of transition metal ions present in the system, directly influencing the magnetic exchange interactions established between them. Therefore, the evolution of magnetic properties along the series can be understood in light of the electronic changes induced by doping, which affect the coupling between Co and Ir ions and, consequently, the type of magnetic ordering stabilized in each composition.

Keywords: Iridium; Cobalt; Spin-orbit coupling; Double perovskite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: (a) Estrutura perovskita simples cúbica ideal. (b) Estrutura perovskita-dupla. Adaptadas das Referências [23,24].	15
Figura 2.2: As orientações espaciais possíveis dos orbitais d de um metal de transição no interior de um octaedro. Figura extraída da referência [25].	17
Figura 2.3: A divisão dos orbitais d em e_g e t_{2g} , em simetria octaédrica. Figura extraída da referência [26].	18
Figura 2.4: Ilustração das Configurações HS (esquerda) e LS (direita) para o íon Co^{3+} ...	19
Figura 2.5: Curva do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) de um material diamagnético em função da temperatura. Figura extraída da referência [27].	21
Figura 2.6: Comportamento típico de uma curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura e sua inversa para um paramagneto. Figura extraída da referência [28]	23
Figura 2.7: Variação em relação à temperatura do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) de um material paramagnético (lei de Curie) e de um material ferromagnético acima da temperatura de ordem magnética. Figura extraída da referência [27]	23
Figura 2.8: Dependência da magnetização \mathbf{M} e do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) conforme o aumento da temperatura e, também, a representação esquemática do ferromagnetismo. Figura modificada da referência [27].	25
Figura 2.9: Figura ilustrativa esquematizando domínios magnéticos em um material ferromagnético. Extraída da referência [28]	25
Figura 2.10: Gráfico típico de uma medida $\mathbf{M} \times \mathbf{H}$ em um ferromagnético	26
Figura 2.11: Representação em uma dimensão mostrando como os momentos de dipolo magnético se organizam devido à interação de troca em um material com comportamento antiferromagnético	26
Figura 2.12: Representação esquemática da variação em relação à temperatura da magnetização das duas sub-redes em um material antiferromagnético, e também da variação do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$); representação esquemática do antiferromagnetismo, com exemplos de materiais antiferromagnéticos. Figura modificada da referência [27]	27
Figura 2.13: Representação em uma dimensão mostrando como os momentos de dipolo magnético se organizam devido à interação de troca em um material com comportamento ferrimagnético	28
Figura 2.14: Representação esquemática da variação da magnetização em função da temperatura de um material ferrimagnético, e do inverso da suscetibilidade. Figura modificada da referência [27]	28
Figura 2.15: Dependência da susceptibilidade χ para diferentes valores de campo molecular H_m levando em consideração uma constante de Curie C fixa. Adaptada de [28]	31

Figura 2.16: Transformações do estado fundamental devido ao SOC em sistemas atômicos com configuração eletrônica d^4 sob coordenação octaédrica ideal, conforme as diferentes escalas de energia envolvidas. Adaptada da referência [34].....	32
Figura 2.17: Modelo da molécula de hidrogênio. Prótons em r_a e r_b . Elétrons em r_1 e r_2 . Extraída da referência [29].	34
Figura 2.18: Esquema da interação de Supertroca entre os elétrons d intermediados pelo orbital p . Extraída da referência [29]	38
Figura 2.19: Representação da relação entre o ângulo de ligação e a ocupação eletrônica, destacando como esses fatores influenciam a interação de supertroca mediada pelos orbitais p entre elétrons do tipo d . Extraída da referência [29].	39
Figura 2.20: Representação esquemática mostrando o acoplamento antiferromagnético entre dois orbitais d parcialmente ocupados, com a interação mediada por um orbital p . Extraída da referência [29]	40
Figura 2.21: Ilustração esquemática representando o acoplamento ferromagnético entre dois orbitais d semipreenchidos, dispostos em um ângulo de 90° , com a interação mediada por um orbital p . Extraída da referência [29].	41
Figura 2.22: Ilustração esquemática representando o acoplamento ferromagnético entre orbitais do tipo d , parcialmente preenchidos e desocupados, com a mediação de um orbital p . Extraída da referência [29].	41
Figura 2.23: Representação das reflexões de ondas em uma rede cristalina ao longo de um conjunto de planos paralelos. Extraída da referência [29].	43
Figura 3.1: Processo de síntese e pastilhamento da amostra $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$	46
Figura 3.2: Diagrama esquemático de amostras vibrantes.	52
Figura 4.1: Difratogramas dos compostos $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$, obtidos à temperatura ambiente. Os pontos em preto representam os resultados experimentais, a linha vermelha mostra 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 $P2_1/n$ em $x = 0$ e $x = 0.5$, e para o grupo espacial $I-1$ em $x = 1.0$	54
Figura 4.2: Visão ampliada de regiões dos difratogramas dos compostos $x = 0.5$ e $x = 1.0$. As barras verticais representam as reflexões de Bragg esperadas para os grupos espaciais $P2_1/n$ e $I-1$	55
Figura 4.3: (a) Comparação das posições das reflexões de Bragg $\{112\}$ e $\{200\}$ nos compostos da série $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$. O <i>inset</i> mostra a evolução do volume da célula unitária. (b) Evolução do ângulo de ligação Co—O—Ir em função da concentração de Ba (x).	57
Figura 4.4: Desordem catiônica nos sítios do Co e Ir em função da concentração de Ba.	59

Figura 4.5: (a) Curvas ZFC-FCW de magnetização em função da temperatura do composto $x = 0$, medidas com campo magnético $H = 1000$ Oe. O *inset* mostra a derivada primeira da curva ZFC, evidenciando a temperatura de ordenamento magnético do material. (b) inversa da susceptibilidade magnética obtida a partir da curva ZFC, onde a linha vermelha corresponde ao ajuste da região PM com a Lei de CW.61

Figura 4.6: (a) Curvas ZFC-FCW de magnetização em função da temperatura do composto $x = 0.5$, medidas com campo magnético $H = 1000$ Oe. O *inset* mostra a derivada primeira da curva ZFC, evidenciando a temperatura de ordenamento magnético do material. (b) inversa da susceptibilidade magnética obtida a partir da curva ZFC, onde a linha preta corresponde ao ajuste da região PM com a Lei de CW62

Figura 4.7: (a) Curvas ZFC-FCW de magnetização em função da temperatura do composto $x = 1.0$, medidas com campo magnético $H = 1000$ Oe. O *inset* mostra a região de baixas temperaturas das curvas, evidenciando uma anomalia em aproximadamente 26 K. (b) inversa da susceptibilidade magnética obtida a partir da curva ZFC, onde a linha preta corresponde ao ajuste da região PM com a Lei de CW62

Figura 4.8: Curvas de magnetização em função do campo magnético, medidas à 5 K, nos compostos $x = 0, 0.5$ e 1.0 . O *inset* apresenta uma visão ampliada da região de baixos campos, evidenciando os campos coercivos.....65

Figura 4.9: (a) Curvas ZFC-FCW de magnetização em função da temperatura medidas com campo $H = 1000$ Oe, no composto LaCaCoIrO_6 . (b) Curva de magnetização em função do campo magnético no composto LaCaCoIrO_6 . Figuras adaptadas da referência [26].....66

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Parâmetros de rede e de qualidade dos refinamentos obtidos para os compostos $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$ ($x = 0, 0.5, 1.0$). Os números entre parênteses representam os desvios no último algarismo significativo para cada valor apresentado.....55

Tabela 4.2: Principais ângulos e distâncias de ligação obtidos através do refinamento Rietveld. Os números entre parênteses representam os desvios no último algarismo significativo para cada valor apresentado56

Tabela 4.3: Principais parâmetros extraídos das curvas de magnetização em função da temperatura e de magnetização em função do campo magnético63

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1. Estrutura de Perovskita Dupla	15
2.2. Orbitais d em Complexos Octaédricos	17
2.3. Propriedades Magnéticas da Matéria	19
2.3.1. Diamagnetismo	21
2.3.2. Paramagnetismo.....	22
2.3.3. Ferromagnetismo	24
2.3.4. Antiferromagnetismo	26
2.3.5. Ferrimagnetismo	27
2.3.6. Lei de Curie Weiss.....	29
2.4. Acoplamento Spin-Órbita	31
2.5. Acoplamento Magnético	33
2.5.1. O Acoplamento entre Dois Spins.....	33
2.5.2. Interações Magnéticas de Troca.....	37
2.5.2.1. Interação Magnética de Supertroca	37
2.5.3. Regras de Goodenough-Kanamori-Anderson.....	40
2.6. Difração de Raios X.....	42
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	44
3.1. Crescimento de Policristais por Reação de Estado Sólido	44
3.2. Difração de Raios X de Pó.....	46
3.3. Método de Rietveld.....	48
3.4. Medidas de Magnetização	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1. Síntese e Caracterização Estrutural	53
4.2. Magnetometria.....	60
5. CONCLUSÕES PARCIAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	68
6. APÊNDICE.....	70
6.1. Produtos Diretamente Relacionados à Dissertação	70

6.2. As Regras de Hund	71
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1. INTRODUÇÃO

Os chamados materiais magnéticos são de grande interesse acadêmico e também da indústria tecnológica, pois estão presentes em diversos dispositivos eletrônicos utilizados no nosso cotidiano. Nesta classe de materiais, os óxidos constituídos por íons de metais de transição se destacam por costumemente apresentarem interessantes propriedades físicas, tais como supercondutividade [1], multiferroicidade [2] e magnetorresistência colossal [3], entre outras.

No contexto dos óxidos de metais de transição, a estrutura perovskita, de fórmula geral ABO_3 (A = terra-rara/alcalino terroso, B = metal de transição), se caracteriza por suas flexibilidades estrutural e composicional, permitindo a acomodação de diversos íons em seus sítios A e B . Uma variante da estrutura perovskita simples é obtida quando o sítio B é ocupado por dois metais de transição distintos, levando à chamada perovskita-dupla (PD) com fórmula geral $A_2BB'O_6$ [4], em que as interações entre os metais de transição B e B' costumam resultar em materiais com propriedades magnéticas aplicáveis em novas tecnologias spintrônicas, tais como o comportamento meio-metálico [5] e o efeito *Exchange Bias* - fenômeno magnético que ocorre quando dois materiais com comportamentos diferentes estão em contato atômico: um ferromagnético e um antiferromagnético [6].

Geralmente, as propriedades físicas de maior interesse científico são observadas em PDs que apresentam uma combinação de metais de transição $3d$ e $4d/5d$ [7]. Nesta conjuntura, a ampla multiplicidade de valências do irídio, que o leva a ser encontrado como Ir^{3+} , Ir^{4+} , Ir^{5+} ou mesmo Ir^{6+} e, principalmente, o seu caráter $5d$, tornam esse elemento particularmente interessante para ser explorado. Em estruturas com coordenação octaédrica de oxigênios a peculiar competição entre os efeitos de campo cristalino, o acoplamento spin-órbita e a repulsão coulombiana intra-orbital levam a uma quebra da degenerescência dos orbitais t_{2g} , que se divide em um duplete de mais alta energia $j = 1/2$ e um quadruplete de mais baixa energia $j = 3/2$ [8]. Disto resultam fenômenos magnéticos exóticos, muitos dos quais ainda não são bem compreendidos, tais como o comportamento de isolante de Mott [9] e o magnetismo excitônico [10].

As perovskitas à base de cobalto também costumam apresentar interessantes fenômenos físicos. Isto porque, quando em coordenação octaédrica, os efeitos de campo

cristalino e a repulsão coulombiana intra-orbital possuem a mesma magnitude no Co, de modo que este elemento pode ser observado em configurações de spin alto (do inglês, *high spin* – HS), spin baixo (*low spin* – LS) ou mesmo de spin intermediário (*intermediate spin* – IS) [11,12].

Do exposto, é de se esperar que a combinação de íons de Co e Ir em PDs resulte em intrigantes fenômenos físicos. J. Song *et al.*, por exemplo, mostraram que o composto $\text{La}_2\text{CoIrO}_6$ apresenta efeito magnetodielétrico em baixas temperaturas, que foi associado a um possível acoplamento ferromagnético (FM) entre o Co^{2+} e o Ir^{4+} [13]. Por outro lado, S. Lee *et al.* e M-C. Lee *et al.*, através de experimentos de difração de nêutrons e espectroscopia de absorção de raios X, encontraram evidências de comportamento ferrimagnético (FIM) resultante do acoplamento antiferromagnético (AFM) entre os metais de transição [14,15]. Estas interpretações contrastantes deixam claro que ainda não há consenso da comunidade científica a respeito da natureza das interações magnéticas entre o Ir e o Co.

Resultados interessantes também são obtidos quando o La presente no composto $\text{La}_2\text{CoIrO}_6$ é parcialmente substituído por um íon alcalino terroso. L. Coutrim *et al.* [16] e L. Bufaiçal *et al.* [17] observaram que a substituição de 25% do La^{3+} por Ca^{2+} leva, inicialmente, ao aumento da valência formal do Co, a fim de manter a neutralidade de carga do sistema. Para maiores concentrações de Ca^{2+} , o estado de oxidação do Ir passa a ser afetado, com o composto LaCaCoIrO_6 apresentando os estados Co^{2+} e Ir^{5+} . Esta série $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CoIrO}_6$ se mantém com a mesma simetria monoclinica do composto não dopado $\text{La}_2\text{CoIrO}_6$, pois o raio iônico do Ca^{2+} é similar ao do La^{3+} em coordenação XII (respectivamente 1.34 Å e 1.36 Å) [18]. Ainda assim, alterações estruturais acontecem com a substituição, já que as alterações nos estados de valência levam a variações no grau de ordenamento dos íons de Co e Ir ao longo da rede, o que por sua vez afeta as propriedades magnéticas do sistema.

Já para o caso da substituição de La^{3+} por Sr^{2+} , poderia se esperar alterações estruturais mais significativas, uma vez que o raio iônico do Sr é maior que o do Ca em coordenação XII (1.44 Å) [18]. Porém, N. Narayanan *et al.* reportaram que a série $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoIrO}_6$ também se mantém com simetria monoclinica, no grupo espacial $P2_1/n$, mesmo com uma taxa de 50% de ocupação do Sr no sítio A [19].

Portanto, para verificar como variações estruturais significativas afetam as interações magnéticas entre o Co e o Ir nas PDs, deve-se utilizar íons substituintes cujo raio iônico difira ainda mais do La^{3+} que o Ca^{2+} e o Sr^{2+} . Neste trabalho, propomos a síntese e o estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas da série $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$ ($x = 0, 0.5, 1.0$), de modo que a diferença significativa entre os raios iônicos do Ba^{2+} (1.61 Å) e do La^{3+} [18] possa, finalmente, gerar maiores variações de simetria estrutural.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, serão abordados alguns conceitos fundamentais para a compreensão das propriedades físicas do sistema investigado. Inicialmente, serão apresentados os aspectos teóricos essenciais à análise das características exibidas por compostos com estrutura do tipo perovskita dupla. Na sequência, serão discutidas as principais interações magnéticas.

2.1. Estrutura de Perovskita Dupla

A estrutura de perovskita dupla (PD) pode ser compreendida como uma modificação organizada da estrutura de perovskita simples, sendo, portanto, uma superestrutura derivada dela. Para entender sua formação, é necessário primeiramente compreender a estrutura fundamental da perovskita simples.

A perovskita, descoberta como mineral por Gustav Rose em 1839 e nomeada em homenagem a Lev Perovski, apresenta fórmula química geral do tipo ABX_3 . Nessa estrutura, os íons A e B são cátions, sendo A normalmente maior que B, enquanto X é um ânion, geralmente o oxigênio, formando assim óxidos com fórmula ABO_3 . A Figura 2.1(a) ilustra esta estrutura.

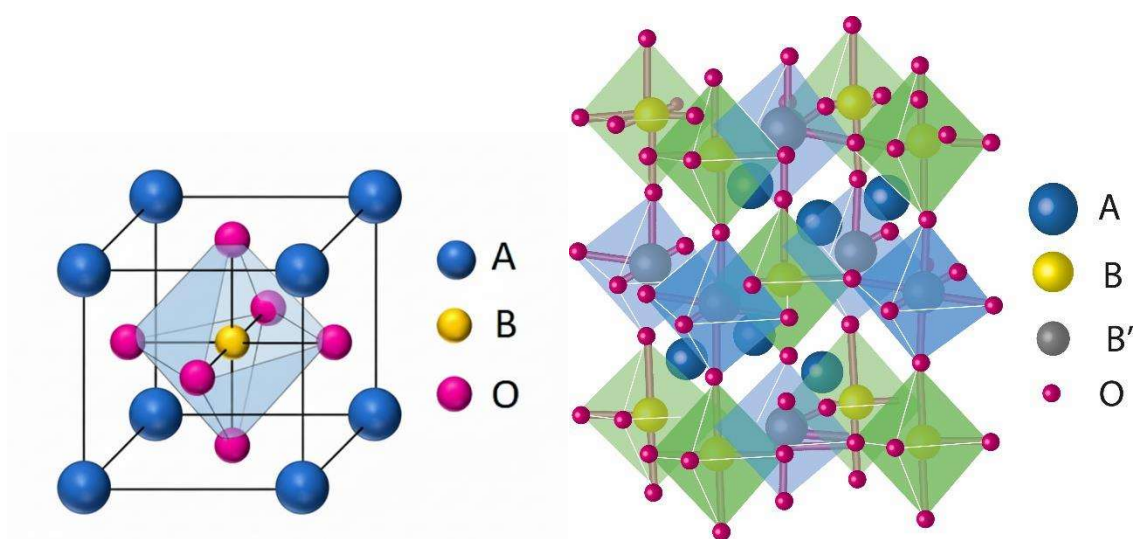


Figura 2.1: (a) Estrutura perovskita simples cúbica ideal. (b) Estrutura perovskita-dupla. Adaptadas das referências [23,24].

Visualmente, pode-se imaginar a estrutura como um cubo: os íons A ocupam os vértices do cubo, enquanto o íon B está localizado no centro, cercado por seis ânions X posicionados nos centros das faces do cubo, formando um octaedro BX_6 . A maioria das perovskitas, no entanto, não cristaliza exatamente na forma cúbica ideal. Em vez disso, elas apresentam distorções estruturais que reduzem suas simetrias. Essas distorções podem ocorrer por diferentes motivos: (1) variações no comprimento das ligações do octaedro BX_6 , (2) substituições dos cátions nos sítios A e B, e (3) rotações dos octaedros BX_6 preservando o compartilhamento de vértices. Este último é um fenômeno recorrente em perovskitas, influenciando diretamente a estabilidade e simetria da estrutura.

A perovskita dupla, com fórmula $A_2BB'O_6$, é compreendida como uma duplicação da perovskita simples, onde há dois íons de metais de transição B e B' que se alternam nos centros dos octaedros de oxigênio, como ilustra a Figura 2.1(b). A presença de dois íons magnéticos distintos costuma levar a propriedades físicas e químicas diferenciadas em comparação à perovskita simples [4].

A expressão “perovskita dupla” não se explica simplesmente pela presença de dois metais distintos, mas pelo fato de a estrutura cristalina realmente se reorganizar para formar uma superestrutura ordenada. Nesse arranjo, os sítios B e B' se alternam de modo regular, o que efetivamente dobra a célula unitária da perovskita simples ABO_3 e diminui sua simetria. Surge, assim, o padrão típico do tipo *rock-salt* entre os octaedros, resultado direto desse ordenamento [38]. É por isso que a ideia de “duplicação” se refere muito mais à ampliação da unidade estrutural do que à composição química em si. Mesmo compostos com dois metais diferentes deixam de ser classificados como perovskitas duplas quando essa ordenação não ocorre, o que reforça o papel central do arranjo cristalográfico.

A organização alternada dos sítios B e B' nos octaedros BO_6 e $B'O_6$ modifica profundamente as interações eletrônicas e magnéticas do material. O caminho de supertroca mediado pelo oxigênio (B–O–B') passa a ter uma geometria própria, inexistente na perovskita simples, e isso abre espaço para uma variedade maior de comportamentos magnéticos, como ferromagnetismo induzido, ferrimagnetismo e até magnetorresistência colossal. Além disso, as diferenças de ocupação eletrônica entre B e B' podem favorecer processos de transferência de carga ou estabilizar estados de valência menos usuais, ampliando consideravelmente o conjunto de propriedades que esses materiais podem apresentar.

Outro aspecto que não pode ser ignorado são as distorções estruturais. O tamanho do cátion A e o fator de tolerância determinam quanto os octaedros podem inclinar ou deformar, e essas distorções, quando atuam de forma cooperativa, alteram a sobreposição entre os orbitais $d-p-d$. Em perovskitas duplas, esse efeito é ainda mais expressivo, já que os octaedros BO_6 e $B'O_6$ respondem de maneiras distintas. Assim, a estrutura deixa de ser uma simples duplicação da perovskita original e passa a se comportar como um sistema mais adaptável, capaz de admitir diferentes padrões de deformação e, por consequência, diferentes regimes eletrônicos e magnéticos.

2.2. Orbitais d em Complexos Octaédricos

Os metais de transição, por geralmente apresentarem orbitais d parcialmente preenchidos, costumam apresentar momento magnético não nulo. Os orbitais d possuem orientações espaciais bem definidas que, em sua forma livre, são degenerados em energia. Por outro lado, quando estão circundados por um conjunto de ligantes — não apenas oxigênio, mas qualquer espécie capaz de doar densidade eletrônica — as interações eletrostáticas distintas entre os orbitais d e os orbitais p dos ligantes levam à quebra de degenerescência entre estes orbitais. A magnitude e o padrão dessa separação dependem tanto da natureza química dos ligantes quanto da geometria do campo cristalino. Assim, conforme a simetria e a força do campo ligante, ocorre maior ou menor separação energética entre os subconjuntos e_g e t_{2g} . A Figura 2.2 ilustra a situação em que os orbitais d estão circundados por um octaedro de íons de oxigênios, condição particularmente relevante para este trabalho.

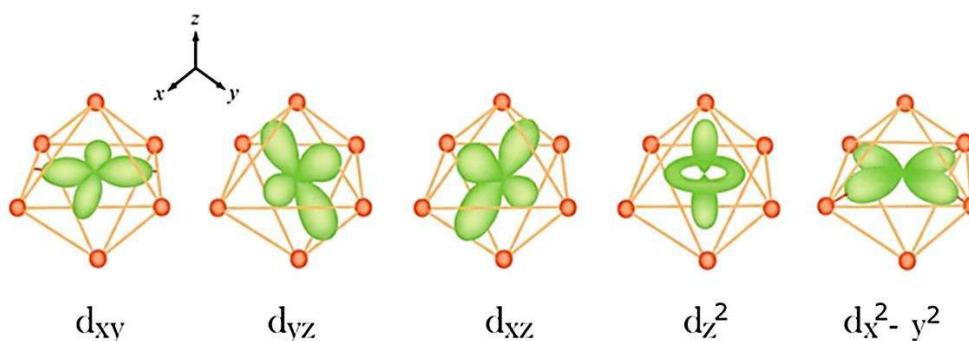


Figura 2.2: As orientações espaciais possíveis dos orbitais d de um metal de transição no interior de um octaedro. Figura extraída da referência [25].

Nesta condição, como a Figura 2.2 mostra, os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ ficam alinhados com as direções dos ligantes, sofrendo uma forte repulsão eletrostática que eleva a energia destes orbitais. Em contraste, os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} estão orientados entre os ligantes e, portanto, sofrem menor repulsão coulombiana, formando assim um tripleto de orbitais energeticamente mais estáveis. Com isso, ocorre uma separação energética dos orbitais d : os orbitais de maior energia formam um dubleto chamado e_g , enquanto os de menor energia formam o tripleto denominado t_{2g} . A Figura 2.3 ilustra esta quebra de degenerescência. Os orbitais e_g tendem a formar ligações do tipo σ com os ligantes, enquanto os orbitais t_{2g} formam ligações do tipo π . De maneira geral, a ligação σ ocorre quando há sobreposição frontal (direta) entre orbitais ao longo do eixo que liga dois átomos, já a ligação π ocorre quando há sobreposição lateral entre orbitais.

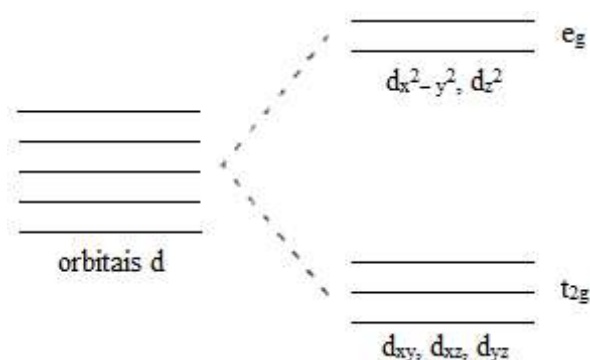


Figura 2.3: A divisão dos orbitais d em e_g e t_{2g} , em simetria octaédrica. Figura extraída da referência [26].

Esta quebra de degenerescência tem impacto direto nas propriedades magnéticas e eletrônicas dos complexos, especialmente no que diz respeito ao preenchimento eletrônico. Em metais com configurações d^1 a d^3 , os elétrons ocupam apenas os orbitais t_{2g} . Já quando o íon apresenta quatro ou mais elétrons na camada d , a ocupação do quarto, quinto, sexto... elétrons dependerá da competição entre a intensidade do campo cristalino gerado pelos íons de oxigênio e a repulsão coulombiana intra-orbital. Quando o campo cristalino gerado pelos íons de oxigênio é fraco, os elétrons 4 e 5 ocuparão os orbitais e_g , com seus spins orientados na mesma direção dos elétrons situados nos orbitais t_{2g} , de acordo com as regras de Hund (Seção 6.1). Esta é a chamada configuração eletrônica de spin alto (do inglês, *high spin* – HS). Por outro lado, quando o campo cristalino é forte, estes elétrons ocuparão os orbitais t_{2g} , e de acordo com o princípio da exclusão de Pauli sua orientação será antiparalela aos demais elétrons que ocupam tais orbitais, formando assim a chamada configuração eletrônica de spin baixo (do inglês, *low spin* – LS).

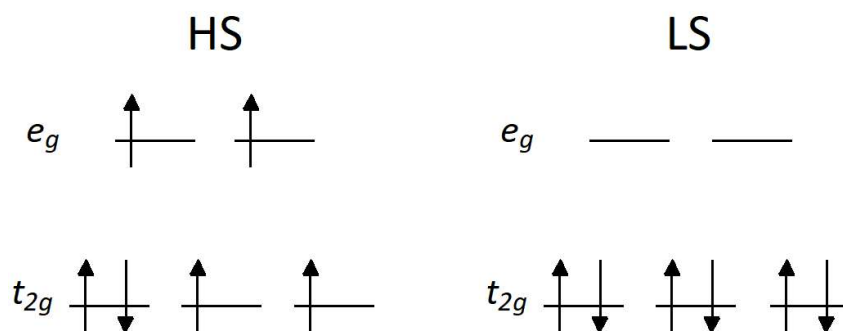


Figura 2.4: Ilustração das Configurações HS (esquerda) e LS (direita) para o íon Co^{3+} .

A Figura 2.4 esquematiza estas configurações para o íon Co^{3+} ($3d^6$). Nota-se que na configuração HS o íon apresentará um significativo momento magnético, enquanto que na configuração LS sua magnetização resultante será nula. Tais detalhes são particularmente relevantes para o Co, pois nele as energias referentes ao campo cristalino e à repulsão coulombiana intra-orbital apresentam a mesma ordem de grandeza, de modo que este íon é bastante sensível a qualquer variação da rede cristalina em que está inserido, podendo se apresentar em configuração LS, HS ou até mesmo na chamada configuração de spin intermediário (*intermediate spin* – IS) [26].

2.3. Propriedades Magnéticas da Matéria

O magnetismo da matéria tem origem em processos que ocorrem na própria estrutura atômica. Cada átomo possui elétrons que, ao se moverem em torno do núcleo e ao apresentarem spin intrínseco, geram campos magnéticos elementares. Esses dois movimentos — o orbital e o de spin — constituem as principais fontes do momento magnético microscópico. Embora prótons e nêutrons também possuam momentos magnéticos, sua contribuição é significativamente menor quando comparada à dos elétrons [43].

As características magnéticas de um material estão intimamente relacionadas à configuração eletrônica de seus átomos. O momento magnético individual de um átomo decorre principalmente da dinâmica dos elétrons — tanto do movimento orbital em torno do núcleo quanto do spin associado a cada elétron —, embora, como já mencionado, prótons e nêutrons também possam contribuir, em menor grau, para o momento magnético total.

Se os orbitais de um íon estiverem completamente preenchidos, os momentos magnéticos dos elétrons tendem a se anular [42]. Contudo, em sistemas com camadas parcialmente ocupadas, como é o caso dos metais de transição de interesse neste trabalho, a soma vetorial desses momentos pode resultar em um momento magnético líquido, tornando o átomo sensível a campos magnéticos externos.

Quando vários desses átomos formam um sólido, suas interações magnéticas podem levar a diferentes formas de ordenamento. A maneira como esses momentos interagem depende do tipo de acoplamento entre os íons magnéticos e pode ser estudada através da susceptibilidade magnética, especialmente em função da temperatura.

Em certos materiais, observa-se que a magnetização \mathbf{M} varia linearmente com o campo magnético aplicado \mathbf{H} , sendo expressa por:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}, \quad (2.1)$$

em que χ é a susceptibilidade magnética, uma constante que caracteriza a resposta do material ao campo.

A definição rigorosa de χ é dada como [16]:

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right). \quad (2.2)$$

A equação que relaciona a indução magnética \mathbf{B} com o campo aplicado e a magnetização é:

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

onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo.

Combinando com as equações (2.1) e (2.3), temos:

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

Assim, a susceptibilidade magnética nos fornece um parâmetro quantitativo da capacidade de um material de se magnetizar. Este parâmetro depende do tipo de ordenamento magnético do sistema em estudo, e em geral varia com a temperatura e com

a intensidade do campo aplicado, sendo essencial para compreender e classificar o comportamento magnético de diferentes materiais [16].

2.3.1. Diamagnetismo

O diamagnetismo é uma resposta intrínseca presente em todos os materiais, ainda que geralmente de forma bastante sutil. Ele decorre da maneira como as cargas elétricas — especialmente os elétrons — reagem à presença de um campo magnético externo, produzindo um momento magnético induzido que se opõe ao campo aplicado. Em termos energéticos, esse comportamento está alinhado à Lei de Lenz, já que o sistema tende a resistir à alteração no fluxo magnético. Essa oposição gera uma susceptibilidade magnética negativa, geralmente muito pequena — tipicamente da ordem de 10^{-5} emu/cm^3 — o que a torna difícil de ser detectada em muitos materiais, especialmente quando coexistem outros tipos de comportamento magnético mais pronunciados (Figura 2.5).

Nos supercondutores, esse fenômeno se manifesta de forma extrema. Ao atingir temperaturas abaixo de um valor crítico, esses materiais não apenas perdem toda a resistência elétrica, como também expurgam completamente qualquer campo magnético do seu interior — o chamado efeito Meissner. Como resultado, a susceptibilidade magnética nesses casos atinge o limite ideal, $\chi = -1$. Esse valor reflete o comportamento diamagnético perfeito, em que o material se opõe completamente à penetração do campo magnético externo [42].

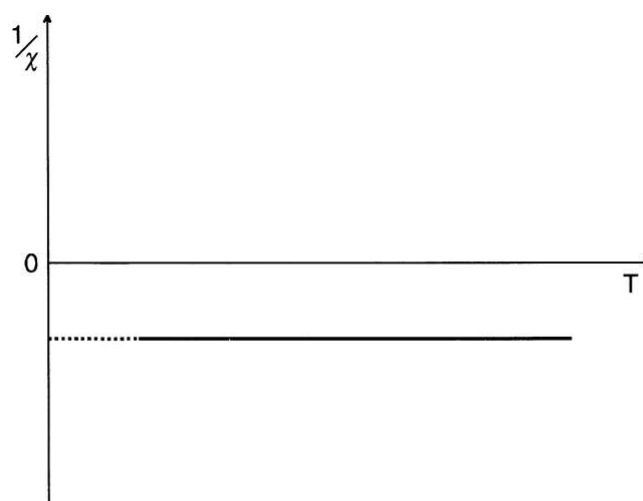


Figura 2.5: Curva do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) de um material diamagnético em função da temperatura. Figura extraída da referência [27].

A linha tracejada na Figura 2.5, assim como em outras ao longo deste trabalho, é utilizada para diferenciar as regiões de validade dos modelos teóricos das extrapolações ou das regiões não acessíveis experimentalmente. Isso se deve ao fato de que nenhum experimento é capaz de atingir a temperatura de 0 K, portanto, os valores nessa faixa são obtidos por meio de extrapolação linear.

2.3.2. Paramagnetismo

O paramagnetismo se manifesta em materiais cujos átomos ou íons apresentam momentos magnéticos permanentes, provenientes de elétrons desemparelhados em suas camadas eletrônicas, porém tais átomos não interagem entre si. Consequentemente, esses momentos estão desordenados, o que resulta em magnetização líquida nula. Contudo, ao se aplicar um campo magnético externo, surge uma tendência de alinhamento dos momentos com o campo, já que tal configuração minimiza a energia (E) do sistema:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}, \quad (2.5)$$

onde μ é o momento magnético do íon ou átomo em questão.

Esse ordenamento parcial leva à magnetização positiva, ou seja, esses materiais são levemente atraídos por campos magnéticos externos. Porém, o grau de alinhamento depende fortemente da temperatura, pois a agitação térmica tende a dificultar esse processo. A Figura 2.6 a seguir ilustra o comportamento típico de χ em função da temperatura para um material paramagnético, bem como sua inversa. Em condições ideais, especialmente em campos fracos e temperaturas moderadas, a relação entre suscetibilidade e temperatura obedece à lei de Curie:

$$\chi_{molar} = \frac{C}{T}, \quad (2.6)$$

onde T é a temperatura e $C = \frac{\mu^2}{8}$ [29]. Como a equação (2.6) deixa claro, um gráfico de $1/\chi$ versus T nessas condições exibe uma reta que passa pela origem, como ilustra a Figura 2.7.

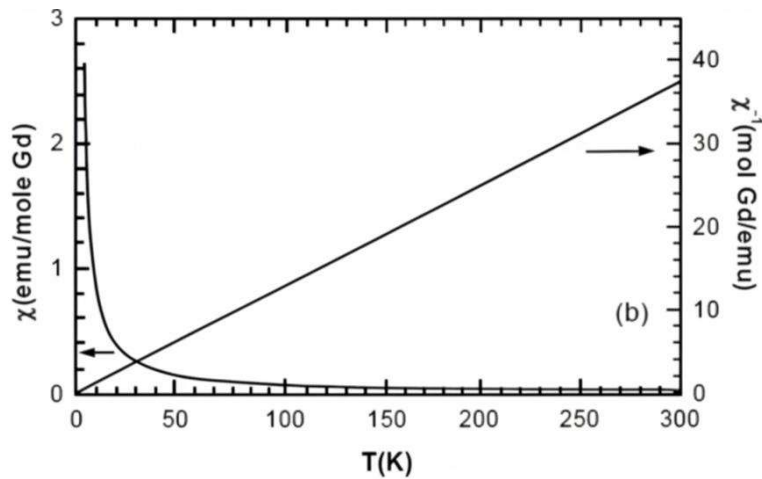


Figura 2.6: Comportamento típico de uma curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura e sua inversa para um paramagneto. Figura extraída da referência [28].

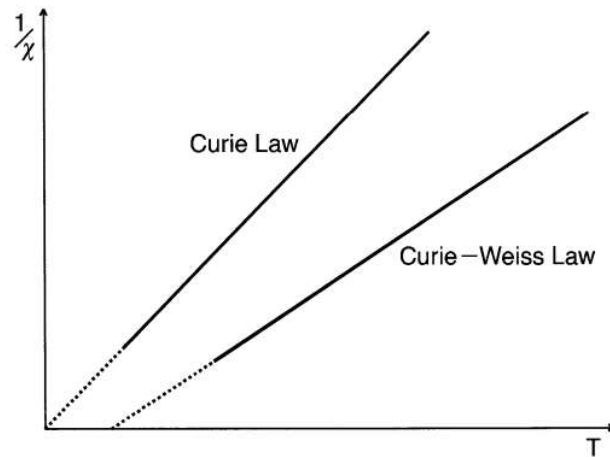


Figura 2.7: Variação em relação à temperatura do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) de um material paramagnético (lei de Curie) e de um material ferromagnético acima da temperatura de ordem magnética. Figura extraída da referência [27].

Esse tipo de resposta magnética é comum no paramagnetismo governado pela lei de Curie, especialmente em materiais que contêm íons com elétrons desemparelhados, como ocorre nas terras-raras. Nesses casos, mesmo inseridos em uma rede cristalina, os íons se comportam quase como partículas isoladas. Quando o íon possui momento angular total J , é possível considerar, com uma boa margem de precisão, que sua hamiltoniana é compatível (comuta) com os operadores de spin total S e de momento angular orbital L . Assim, os estados quânticos do sistema podem ser descritos pelos números quânticos associados a esses momentos: L, L_z, S, S_z, J, J_z , dentro do esquema conhecido como acoplamento Russell-Saunders. Em situações onde a energia térmica

$(k_B T)$ é muito maior do que a energia magnética associada a um campo externo ($g\mu_B H$), ou seja, quando $k_B T \gg g\mu_B H$, a susceptibilidade magnética pode ser obtida por uma expressão específica, válida nessa condição de altas temperaturas relativas à interação magnética, dada por [27, 29]:

$$\chi = \frac{N(g\mu_B)^2 J(J+1)}{3Vk_B T}, \quad (2.7)$$

na qual, μ_B é o magneton de Bohr, k_B é a constante de Boltzmann, N é o número de átomos presentes no volume V , e g é o fator de Landé, definido por [27, 29]:

$$g(J, L, S) = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.8)$$

Utilizando o valor efetivo do momento magnético, $\mu = g\sqrt{J(J+1)}$, a fórmula para a susceptibilidade pode ser reescrita como [27, 29]:

$$\chi = \frac{N(\mu_B \mu)^2}{3Vk_B T}. \quad (2.9)$$

Em muitos materiais, no entanto, a linearidade ideal prevista pela Lei de Curie é afetada por interações entre os momentos magnéticos ou pela influência do ambiente cristalino. Nestes casos, a Lei de Curie deve ser adaptada para descrever corretamente o comportamento do sistema de interesse, como será visto adiante.

2.3.3. Ferromagnetismo

O ferromagnetismo caracteriza materiais nos quais os momentos magnéticos interagem fortemente, de modo a favorecer o alinhamento paralelo entre eles. Essa interação, de origem quântica e conhecida como troca magnética, é responsável pela magnetização espontânea, que ocorre mesmo na ausência de um campo aplicado, abaixo de uma temperatura crítica chamada temperatura de Curie (T_c).

Acima dessa temperatura, as vibrações térmicas são suficientemente intensas para romper o ordenamento, e o material assume comportamento paramagnético. Já abaixo de T_c , os momentos se alinham coletivamente, conferindo ao material um comportamento

magneticamente ordenado, como ilustra a Figura 2.8. A Figura também mostra o alinhamento paralelo dos momentos magnéticos entre átomos vizinhos, sugerindo a presença de um possível domínio ferromagnético.

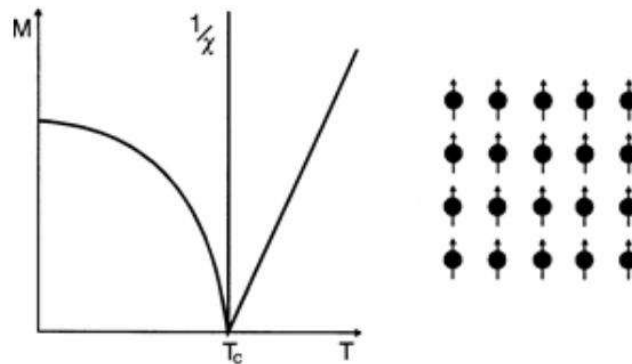


Figura 2.8: Dependência da magnetização M e do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) conforme o aumento da temperatura e, também, a representação esquemática do ferromagnetismo. Figura modificada da referência [27].

Contudo, esse alinhamento não é necessariamente uniforme em todo o corpo. Muitas vezes, a estrutura interna de um determinado material se divide em regiões denominadas domínios magnéticos, nos quais os momentos estão alinhados dentro de cada domínio, mas a orientação global de cada domínio pode diferir de outros, como ilustra a Figura 2.9. Essa configuração minimiza a energia total do sistema, reduzindo o campo magnético externo gerado.

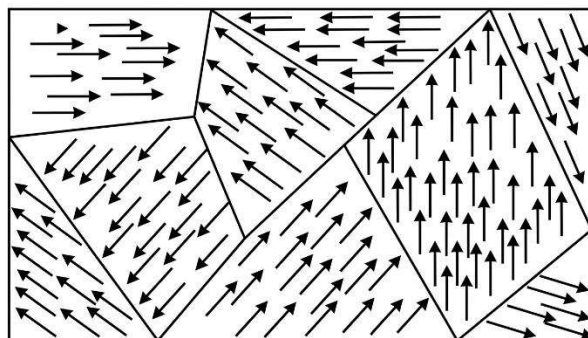


Figura 2.9: Figura ilustrativa esquematizando domínios magnéticos em um material ferromagnético. Extraída da referência [28].

Quando um campo magnético é aplicado, os domínios com orientação favorável ao campo crescem à custa dos demais, e os momentos internos tendem a girar, buscando alinhamento com o campo. Ao remover o campo, nem todos os domínios retornam ao estado inicial, o que gera um momento remanente. Esse fenômeno está associado ao efeito

de histerese, claramente observado em gráficos de magnetização \mathbf{M} versus campo \mathbf{H} , nos quais o material exibe um ciclo fechado que revela sua memória magnética. A Figura 2.10 a seguir mostra uma curva de histerese típica de um ferromagneto.

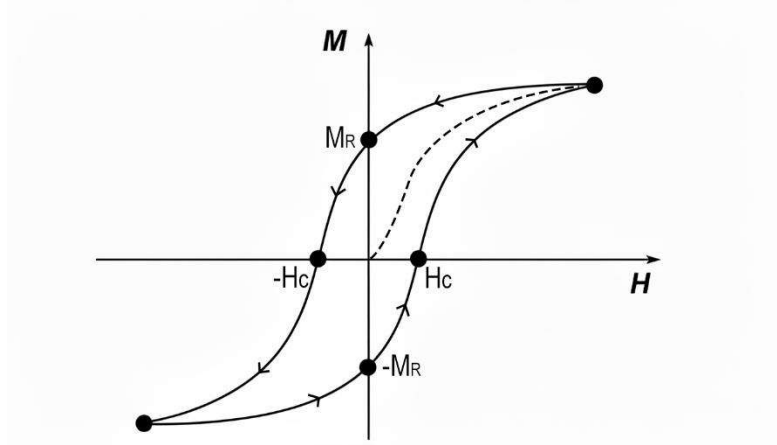


Figura 2.10: Gráfico típico de uma medida $\mathbf{M} \times \mathbf{H}$ em um ferromagnético.

A análise do gráfico revela que, mesmo após a retirada do campo magnético externo, o material permanece magnetizado — uma característica conhecida como magnetização remanente (M_R). Para anular essa magnetização residual, é necessário aplicar um novo campo magnético em sentido oposto, chamado de campo coercitivo (H_C) [29].

2.3.4. Antiferromagnetismo

O antiferromagnetismo é um tipo de ordenamento magnético que também se manifesta abaixo de uma certa temperatura crítica — chamada temperatura de Néel (T_N) —, mas com uma característica marcante: os momentos magnéticos adjacentes tendem a se alinhar em direções opostas, como ilustra a Figura 2.11. Esse arranjo resulta em uma magnetização macroscópica praticamente nula, embora o sistema exiba um ordenamento interno bem definido.

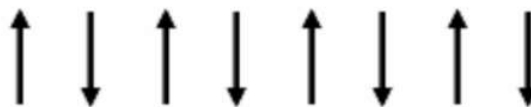


Figura 2.11: Representação em uma dimensão mostrando como os momentos de dipolo magnético se organizam devido à interação de troca em um material com comportamento antiferromagnético.

Esse comportamento pode ser compreendido como consequência de interações de troca que favorecem o antiparalelismo entre momentos vizinhos. Diferente do ferromagnetismo, onde há um reforço coletivo da magnetização, o antiferromagnetismo apresenta uma compensação mútua entre os momentos opostos, anulando o efeito magnético total no material.

A Figura 2.12, a seguir, ilustra o acoplamento antiferromagnético. Observa-se que quando o material é submetido a um campo magnético externo, em baixas temperaturas a resposta é fraca, pois os momentos tendem a permanecer antiparalelos. Entretanto, com o aumento da temperatura ou do campo aplicado, o sistema passa a apresentar energia térmica o suficiente para que alguns momentos se desprendam do acoplamento antiparalelo e se alinhem ao campo, aumentando a sua magnetização [42]. A partir da temperatura T_N , porém, a energia térmica será o suficiente para que todos os spins vençam o acoplamento magnético, quando ocorre uma transição para um estado paramagnético, com o desaparecimento do ordenamento. A Figura 2.12 também apresenta a curva da inversa da suscetibilidade magnética, o que permite observar com clareza o comportamento paramagnético do material em temperaturas superiores a T_N .

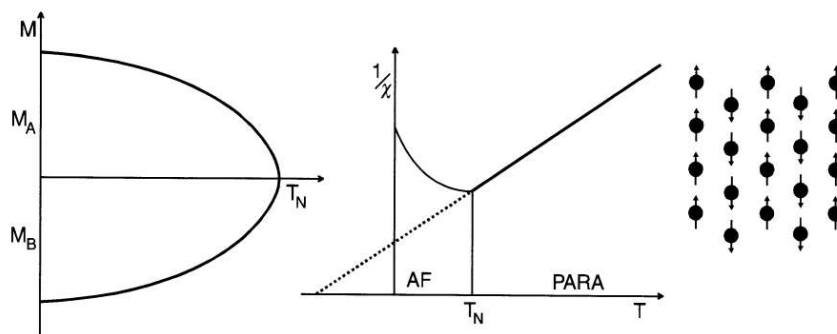


Figura 2.12: Representação esquemática da variação em relação à temperatura da magnetização das duas sub-redes em um material antiferromagnético, e também da variação do inverso da suscetibilidade de ($1/\chi$); representação esquemática do antiferromagnetismo, com exemplos de materiais antiferromagnéticos. Figura modificada da referência [27].

2.3.5. Ferrimagnetismo

O ferrimagnetismo é um tipo de ordenamento magnético que ocorre em materiais compostos por diferentes espécies de íons magnéticos, organizados em sub-redes cristalinas distintas. O ferrimagnetismo pode ser entendido como uma combinação de

propriedades antiferromagnéticas e ferromagnéticas. Nos materiais ferrimagnéticos, os momentos magnéticos das sub-redes estão orientados antiparalelamente — como no antiferromagnetismo — porém com magnitudes distintas, como representa a Figura 2.13. Essa diferença impede o cancelamento completo entre os momentos magnéticos, resultando em uma magnetização líquida diferente de zero, de modo que qualitativamente as curvas de magnetização do material se assemelham à de um ferromagneto, como ilustra a Figura 2.14.

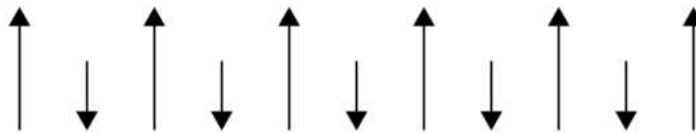


Figura 2.13: Representação em uma dimensão mostrando como os momentos de dipolo magnético se organizam devido à interação de troca em um material com comportamento ferrimagnético.

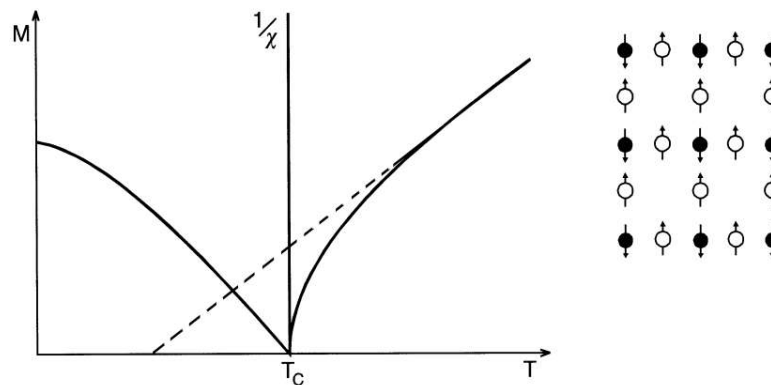


Figura 2.14: Representação esquemática da variação da magnetização em função da temperatura de um material ferrimagnético, e do inverso da suscetibilidade. Figura modificada da referência [27].

Um exemplo clássico de material ferrimagnético é a ferrita, cuja fórmula geral pode ser escrita como MFe_2O_4 , onde M é um metal bivalente (como Ni, Zn, Co ou Mn). Nessas estruturas, os íons ocupam sítios tetraédricos e octaédricos em uma rede do tipo espinélio, criando duas sub-redes magnéticas antagônicas. Outros exemplos de compostos que apresentam acoplamento ferrimagnético são certas perovskitas duplas, como as que serão abordadas neste trabalho, com destaque para a série $La_{2-x}Ba_xCoIrO_6$.

O ferrimagnetismo apresenta características similares ao ferromagnetismo, como a presença de domínios magnéticos, curvas de histerese e resposta não linear a campos

externos, porém sua origem está na assimetria magnética entre sub-redes antiferromagneticamente acopladas, o que confere a esses materiais uma riqueza de propriedades exploradas em tecnologias como memórias magnéticas, núcleos de transformadores e dispositivos de micro-ondas.

2.3.6. Lei de Curie Weiss

Como já foi comentado, mesmo em materiais onde existe interação entre os spins, há uma faixa de temperatura a partir da qual o sistema passa a se comportar como paramagnético. A formulação tradicional, descrita na equação (2.6) e conhecida como lei de Curie, considera que o alinhamento dos momentos magnéticos dos íons é influenciado unicamente pela temperatura e pela presença de um campo magnético externo [28]. No entanto, essa abordagem não se aplica a todos os materiais. Muitos deles demonstram um comportamento mais complexo na faixa de temperaturas em que o sistema é considerado paramagnético, sendo melhor descritos por uma generalização dessa lei — a chamada lei de Curie-Weiss, a qual incorpora os efeitos das interações entre os momentos magnéticos no sistema.

A modificação da lei de Curie, proposta por P. Weiss, considera que os momentos magnéticos presentes em um material não são independentes, mas sim interagem entre si. Para representar essa interação, Weiss introduziu o conceito de campo molecular (também chamado de campo médio), que é proporcional à magnetização do material [29]:

$$\mathbf{H}_m = \gamma \mathbf{M}. \quad (2.10)$$

Nessa expressão, \mathbf{H}_m representa o campo molecular, e γ é a constante associada a esse campo. Assim, o campo efetivo (\mathbf{H}_t) que atua sobre o material se torna a soma do campo externo aplicado \mathbf{H} com o campo molecular \mathbf{H}_m :

$$\mathbf{H}_t = \mathbf{H}_m + \mathbf{H}. \quad (2.11)$$

Com isso, a lei de Curie pode ser reescrita levando em conta esse novo campo total:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T}. \quad (2.12)$$

Substituindo \mathbf{H} por \mathbf{H}_t na equação acima, temos:

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

Isolando \mathbf{M} , obtemos:

$$\mathbf{M} = \frac{C H}{T - C\gamma}. \quad (2.14)$$

Portanto, a suscetibilidade magnética assume a forma [29]:

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

onde θ representa a temperatura de Curie-Weiss para cada material.

Neste contexto, o termo $\theta = C\gamma$ surge como um parâmetro essencial, pois expressa a intensidade da interação entre os momentos magnéticos via campo molecular γ .

A curva que relaciona $1/\chi$ com a temperatura T , bem como χ em função de T , permite identificar o valor de θ , conforme pode ser observado na Figura 2.15. Vale destacar que a temperatura crítica associada ao início do ordenamento magnético em materiais ferromagnéticos é chamada de temperatura de Curie, enquanto nos antiferromagnéticos esse limite é conhecido como temperatura de Néel (T_N).

No caso do ferromagnetismo ($\theta > 0$) o campo molecular interno atua no mesmo sentido do campo magnético externo, promovendo o alinhamento paralelo dos momentos magnéticos dos átomos. Esse reforço mútuo resulta em um aumento significativo da suscetibilidade magnética, característica típica de materiais ferromagnéticos. Já no antiferromagnetismo ($\theta < 0$) o campo molecular age em sentido oposto ao campo magnético externo. Com isso, os momentos magnéticos tendem a se organizar em pares antiparalelos, ou seja, com direções contrárias entre si. Essa configuração gera, na ausência de campo externo, uma magnetização líquida praticamente nula. Quando o campo externo é aplicado, a resposta magnética do material é fraca, porém existente, refletindo a natureza antiferromagnética do ordenamento [29,42].

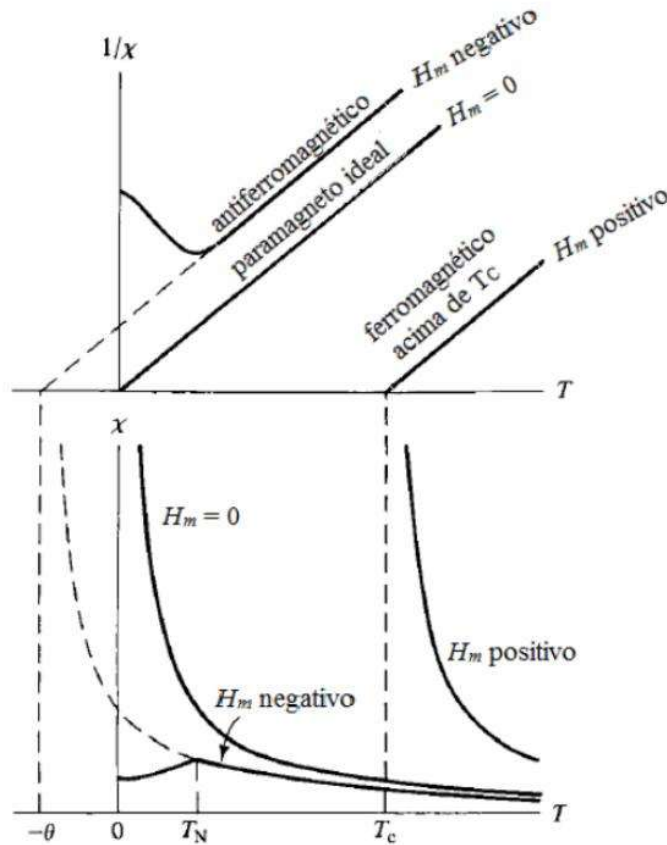


Figura 2.15: Dependência da susceptibilidade χ para diferentes valores de campo molecular H_m levando em consideração uma constante de Curie C fixa. Adaptada de [28].

Um exemplo notável da aplicação da lei de Curie-Weiss ocorre em materiais com estrutura de PD, como os compostos da série $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$ investigados neste trabalho.

2.4. Acoplamento Spin-Órbita

O acoplamento spin-órbita (SOC – do inglês, *Spin-Orbit Coupling*) é uma interação relativística entre o momento de spin do elétron e o campo magnético efetivo que ele percebe ao se mover em torno do núcleo. Esses campos, ao serem "sentidos" pelo elétron em movimento, transformam-se em campos magnéticos no referencial do elétron. O momento magnético associado ao spin do elétron interage com esse campo magnético efetivo, gerando um termo adicional na Hamiltoniana do sistema — o acoplamento spin-órbita. Essa interação se torna particularmente relevante em elementos pesados, como é o caso dos metais de transição $5d$, onde os elétrons das camadas mais internas experimentam campos elétricos intensos devido à alta carga nuclear. Como consequência, o SOC afeta profundamente a estrutura eletrônica destes elementos [34].

Matematicamente, em uma abordagem relativística, o SOC aparece como um termo adicional na Hamiltoniana que descreve o elemento, $\mathbf{H}_{\text{SO}} \propto \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, onde \mathbf{L} é o momento angular orbital e \mathbf{S} é o spin [34].

No caso específico deste trabalho, os compostos de interesse apresentam em sua composição o Iridio, que é um elemento $5d$ e, portanto, apresenta um pronunciado efeito SOC. Em compostos óxidos com geometria octaédrica, sem SOC os cinco orbitais d estariam divididos em dois subconjuntos: um triplamente degenerado t_{2g} (mais baixo em energia), e um duplamente degenerado e_g (mais alto), como visto na Seção 2.2. No entanto, o forte SOC promove um acoplamento não negligível entre os momentos de spin (\mathbf{S}) e orbital (\mathbf{L}), resultando na formação de estados combinados com momento angular total efetivo $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Esse acoplamento reorganiza os orbitais t_{2g} em estados denominados $J_{\text{eff}} = 3/2$ (um quarteto de mais baixa energia) e $J_{\text{eff}} = 1/2$ (um duplete de mais alta energia). No caso do Iridio tetravalente (Ir^{4+}), o íon apresenta uma configuração eletrônica $5d^5$, com quatro elétrons ocupando o quarteto $J_{\text{eff}} = 3/2$ enquanto que o quinto elétron ocupa um estado $J_{\text{eff}} = 1/2$. Um caso particularmente interessante é o do Iridio pentavalente (Ir^{5+}), que apresenta uma configuração eletrônica $5d^4$, com os quatro elétrons se emparelhando nos estados $J_{\text{eff}} = 3/2$ de modo que o momento resultante é nulo neste íon [34]. Caso o SOC fosse negligível, ou seja, caso os três orbitais t_{2g} fossem degenerados, a distribuição dos elétrons nestes orbitais seria tal que teríamos um momento de spin resultante $S = 2/2$, que depende da força do campo cristalino.

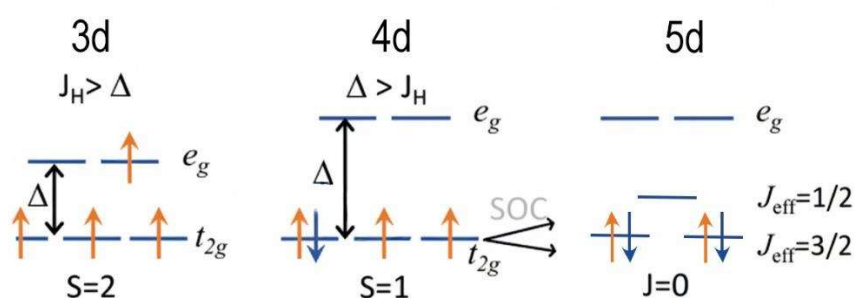


Figura 2.16: Transformações do estado fundamental devido ao SOC em sistemas atômicos com configuração eletrônica d^4 sob coordenação octaédrica ideal, conforme as diferentes escalas de energia envolvidas. Adaptada da referência [34].

A Figura 2.16, mostra como o estado fundamental evolui à medida que os diferentes regimes de energia competem em um sistema d^4 : nos íons $3d$ a dominância do acoplamento de Hund (J_H) gera estados de alto spin ($S = 2$), nos $4d$ os efeitos do campo

cristalino (Δ) já competem com o Hund ($S = 1$), mas é nos $5d$ que o SOC se impõe, promovendo o estado $J = 0$.

É importante apontar que estudos recentes sugerem que essa descrição de estado não magnético $J = 0$ para o Ir^{5+} falha em alguns sistemas. Experimentos em materiais como Sr_2YIrO_6 indicaram sinais de magnetismo em baixas temperaturas, que foi atribuído a uma supressão do momento orbital devido a distorções estruturais do sistema que, conseqüentemente, diminuem o efeito SOC [35]. Por outro lado, estudos posteriores colocaram em cheque este suposto magnetismo não nulo no Ir^{5+} , atribuindo os resultados previamente observados à presença de pequenas concentrações de Ir^{4+} e Ir^{6+} na rede [36,37]. Até o momento, não foi estabelecido um consenso no que diz respeito ao alegado magnetismo de algumas perovskitas contendo Ir^{5+} .

2.5. Acoplamento Magnético

As propriedades magnéticas dos materiais, especialmente dos óxidos que contêm metais de transição, são largamente determinadas pelas interações microscópicas entre seus momentos magnéticos locais [44]. A explicação mais robusta para este acoplamento está na chamada interação de troca, um mecanismo de origem quântica que atua entre os spins eletrônicos.

Esse tipo de interação pode ocorrer de diferentes formas: diretamente entre orbitais de átomos vizinhos (troca direta), mediada por átomos não magnéticos (supertroca), ou através de elétrons itinerantes em estruturas cristalinas (dupla-troca). Nas seções seguintes, abordamos cada um desses mecanismos em detalhe, incluindo aspectos quânticos fundamentais, como a simetria da função de onda e as regras de acoplamento de spins.

2.5.1. O Acoplamento entre Dois Spins

Para ilustrar os fundamentos do acoplamento entre spins eletrônicos, pode-se utilizar o modelo da molécula de hidrogênio. Nessa configuração, dois prótons ocupam as posições \mathbf{r}_a e \mathbf{r}_b , enquanto os elétrons são descritos por coordenadas \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 , conforme ilustra a Figura 2.17. A hamiltoniana do sistema, considerando interações coulombianas e energia cinética, é dada por [29]:

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} [\Delta_1^2 + \Delta_2^2] - \frac{e^2}{r_1 - r_a} - \frac{e^2}{r_2 - r_b} - \frac{e^2}{r_1 - r_b} - \frac{e^2}{r_2 - r_a} + \frac{e^2}{r_1 - r_2} + \frac{e^2}{r_a - r_b}, \quad (2.16)$$

onde m é a massa dos elétrons.

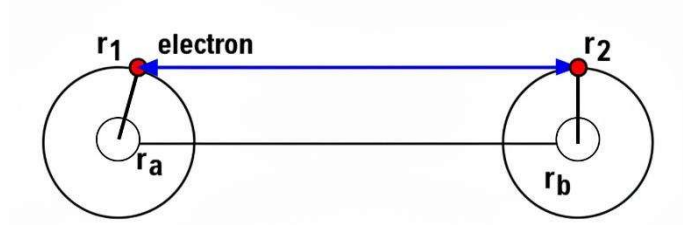


Figura 2.17: Modelo da molécula de hidrogênio. Prótons em r_a e r_b . Elétrons em r_1 e r_2 . Extraída da referência [29].

Define-se o operador de troca P_{12} , o qual troca o estado de duas partículas, tal que $P_{12}|k'\rangle|k''\rangle = |k''\rangle|k'\rangle$, com propriedade $P_{12}^2 = 1$. Como P_{12} e \mathbf{H} comutam, suas autofunções podem ser comuns [29]. Portanto, os autovalores λ associados a P_{12} devem satisfazer $\lambda = \pm 1$, indicando simetria ou antissimetria da função de onda em relação à troca de partículas.

Como \mathbf{H} não contempla a parte de spin, a função de onda total pode ser escrita como o produto da parte espacial e da parte de spin: $|\psi\rangle = |\psi_{\text{espaco}}\rangle |\chi_{\text{spin}}\rangle$ [29]. A combinação antissimétrica da parte espacial pode ser representada por um determinante de Slater. Para os estados $|\phi_a\rangle$ e $|\phi_b\rangle$ dos átomos de \mathbf{H} isolados e os estados de spin $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$, temos:

$$|\psi_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} |\phi_a\rangle_1 |\alpha\rangle_1 & |\phi_a\rangle_2 |\alpha\rangle_2 \\ |\phi_b\rangle_1 |\beta\rangle_1 & |\phi_b\rangle_2 |\beta\rangle_2 \end{vmatrix}, \quad (2.17)$$

onde N é o fator de normalização e os índices 1 e 2 indicam as posições das partículas.

As autofunções espaciais simétrica e antissimétrica, normalizadas [30], podem ser expressas como:

$$|\psi_{\text{espaco}}^S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+l^2)}} (|\phi_a\rangle_1 |\phi_b\rangle_2 + |\phi_b\rangle_1 |\phi_a\rangle_2). \quad (2.18)$$

$$|\psi_{\text{espaco}}^A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+l^2)}} (|\phi_a\rangle_1 |\phi_b\rangle_2 - |\phi_b\rangle_1 |\phi_a\rangle_2). \quad (2.19)$$

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

Os estados de spin associam-se aos estados singletos e tripletos, descritos por [29]:

$$|s = 1, m = 1\rangle = |++\rangle, \quad (2.20)$$

$$|s = 1, m = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle + |-+\rangle), \quad (2.21)$$

$$|s = 1, m = -1\rangle = |--\rangle, \quad (2.22)$$

$$|s = 0, m = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle - |-+\rangle). \quad (2.23)$$

A equação (2.20) indica que ambos os elétrons se encontram no estado de spin para cima. Para se chegar à equação (2.21) a partir da (2.20), é necessário aplicar o operador escada $S_- = S_{1-} + S_{2-} = (S_{1x} - iS_{1y}) + (S_{2x} - iS_{2y})$ em ambos os lados da equação [27, 29]. Os estados associados a $s = 1$ são conhecidos como estados tripletos, enquanto o caso $s = 0$ é denominado estado singleto.

Calculando o valor esperado da energia para os estados simétrico e antissimétrico, obtém-se [30]:

$$E_{\pm} = \frac{\langle ab|H|ab\rangle \pm \langle ba|H|ab\rangle}{1 \pm I^2}, \quad (2.24)$$

com:

$$\langle ab|H|ab\rangle = 2E_0 + \frac{e^2}{R_{ab}} + V_c, \quad (2.25)$$

$$\langle ba|H|ab\rangle = I^2 \left(2E_0 + \frac{e^2}{R_{ab}} \right) + V_{ex}, \quad (2.26)$$

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

$$V_c = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 |\langle \mathbf{r}_1 | \phi_a \rangle|^2 |\langle \mathbf{r}_2 | \phi_b \rangle|^2 \left[-\frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_a|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_b|} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right]. \quad (2.27)$$

$$V_{ex} = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \langle \mathbf{r}_1 | \phi_a \rangle^* \langle \mathbf{r}_2 | \phi_b \rangle^* \langle \mathbf{r}_1 | \phi_b \rangle \langle \mathbf{r}_2 | \phi_a \rangle \left[-\frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_a|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_b|} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right]. \quad (2.28)$$

Logo,

$$E_{\pm} = 2E_0 \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{V_C \pm V_{ex}}{1 \pm l^2}. \quad (2.29)$$

Como estamos tratando de férmions,   necessário que a autofun ao total do sistema seja antissimétrica. Isso significa que, quando a parte espacial da fun ao for simétrica, a componente de spin precisa ser antissimétrica. O contrário também   válido: uma fun ao de onda espacial antissimétrica exige uma fun ao de spin simétrica [29].

Dessa forma, temos o seguinte:

- Quando a fun ao espacial   simétrica (ψ_{espaco}^S), a configura ao de spin corresponde ao estado singlete, representado por $|s = 0, m = 0\rangle$, com energia E_+ .
- Quando a fun ao espacial   antissimétrica (ψ_{espaco}^a), os estados de spin formam um tripleto, descritos por $|s = 1, m = -1, 0, 1\rangle$, com energia E_- .

Assim, associamos E_+ ao estado singlete e E_- aos estados tripletos.

Dessa forma, a energia dos estados expressa na equa ao (2.29) resulta em:

$$E_{\pm} = 2E_0 + \frac{\left(V_C + \frac{e^2}{R_{ab}}\right) \pm \left(V_{ex} + l^2 \frac{e^2}{R_{ab}}\right)}{1 \pm l^2}, \quad (2.30)$$

onde o termo $V_C + \frac{e^2}{R_{ab}}$   sempre positivo, agora o termo $V_{ex} + l^2 \frac{e^2}{R_{ab}}$ pode ser positivo ou negativo. Nesse modelo, a integral de sobreposi ao l assume um valor diferente de zero sempre que $|\phi_a\rangle = |1s\rangle$ e $|\phi_b\rangle = |1s\rangle$. Se $V_{ex} > 0$, o estado tripleto (E_-)   energeticamente favorecido, levando ao alinhamento paralelo dos spins (ferromagnetismo). Se $V_{ex} < 0$, o estado singlete (E_+)   preferido, resultando em alinhamento antiparalelo (antiferromagnetismo).

Quando a integral de sobreposi ao l entre os orbitais   nula, ou seja, $l = \langle \phi_a | \phi_b \rangle = 0$, o que indica que eles são ortogonais, o termo de troca V_{ex} assume a seguinte forma [29]:

$$V_{ex} = J = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \langle \mathbf{r}_1 | \phi_a \rangle^* \langle \mathbf{r}_2 | \phi_b \rangle^* \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \langle \mathbf{r}_1 | \phi_b \rangle \langle \mathbf{r}_2 | \phi_a \rangle. \quad (2.31)$$

Esse valor define o tipo de acoplamento magnético esperado no sistema e se relaciona às regras de Hund, que explicam por que estados com spins paralelos podem ser energeticamente preferidos em certos contextos atômicos. Em outras palavras, a integral de troca tem papel essencial na descrição do comportamento magnético dos sistemas, sendo especialmente relevante na análise de seu ordenamento. Quando ambos os elétrons ocupam o mesmo átomo, essa integral tende a assumir valores positivos, o que favorece o aparecimento do estado tripleto. Nessa situação, a função de onda espacial precisa ser antissimétrica, o que resulta em uma redução da energia associada à repulsão coulombiana entre os elétrons.

Por outro lado, quando os elétrons se encontram em átomos diferentes, a configuração do sistema muda significativamente. Nesse caso, a descrição do estado eletrônico envolve uma combinação de funções centradas em cada um dos átomos vizinhos. De maneira análoga ao modelo da partícula em uma caixa, quanto maior a região na qual o elétron pode ser encontrado, menor será sua energia cinética. Assim, ao formar ligações químicas, os elétrons conseguem se distribuir em torno de ambos os núcleos, reduzindo sua energia cinética por conta do aumento do volume disponível para seu movimento.

2.5.2. Interações Magnéticas de Troca

Quando as interações de troca ocorrem entre orbitais de átomos magnéticos vizinhos, ela é denominada Troca Direta. No entanto, essa forma de interação raramente se manifesta em óxidos de metais de transição, já que neles os íons magnéticos estão separados por uma distância relativamente grande, sendo intermediados pelos oxigênios ligantes. Deste modo, a sobreposição dos orbitais é muitas vezes insuficiente, e a densidade de probabilidade espacial dos orbitais d não é tão extensa a ponto de garantir a ocorrência da interação de troca direta [44]. Assim, nos óxidos de metais de transição em geral as interações de troca são intermediadas pelos íons de oxigênio situados entre os íons magnéticos, interação estas que são denominadas Interações de Troca Indiretas, dentre as quais a mais relevante para este trabalho é a chamada interação de Supertroca.

2.5.2.1. Interação Magnética de Supertroca

A supertroca é um tipo de interação de troca indireta que ocorre entre dois íons magnéticos separados por um átomo não magnético, como o oxigênio. Nessa interação, os elétrons dos orbitais d dos metais interagem com os orbitais p do átomo intermediário, como representado no esquema da Figura 2.18. Trata-se de um processo de segunda ordem na teoria de perturbação, já que envolve estados virtuais intermediários.

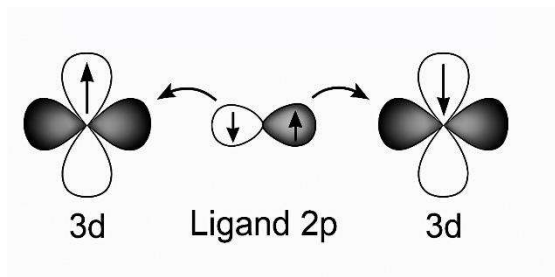


Figura 2.18: Esquema da interação de Supertroca entre os elétrons d intermediados pelo orbital p .
Extraída da referência [29].

A força e a natureza da interação de supertroca dependem de vários fatores, como o ângulo de ligação entre os orbitais, o grau de hibridização entre d e p , e a ocupação eletrônica dos orbitais d . Os termos presentes na integral de troca contribuem de maneiras distintas: o termo associado à energia cinética tende a favorecer o acoplamento antiparalelo dos spins, pois a delocalização eletrônica é energeticamente mais estável quando os spins estão opostos, enquanto o termo proveniente da repulsão coulombiana pode induzir o alinhamento paralelo dos spins, uma vez que reduz a sobreposição eletrônica e, conseqüentemente, a repulsão entre elétrons de mesmo spin. A competição entre esses efeitos determina o comportamento magnético final do material [29]. Essas dependências da supertroca são estabelecidas pelas regras de Goodenough-Kanamori-Anderson.

Essa interação explica o magnetismo observado em diversos óxidos isolantes, onde a mobilidade eletrônica é reduzida. Além disso, sistemas com estrutura do tipo perovskita são frequentemente influenciados por esse mecanismo, principalmente quando os orbitais d dos metais de transição estão parcialmente preenchidos.

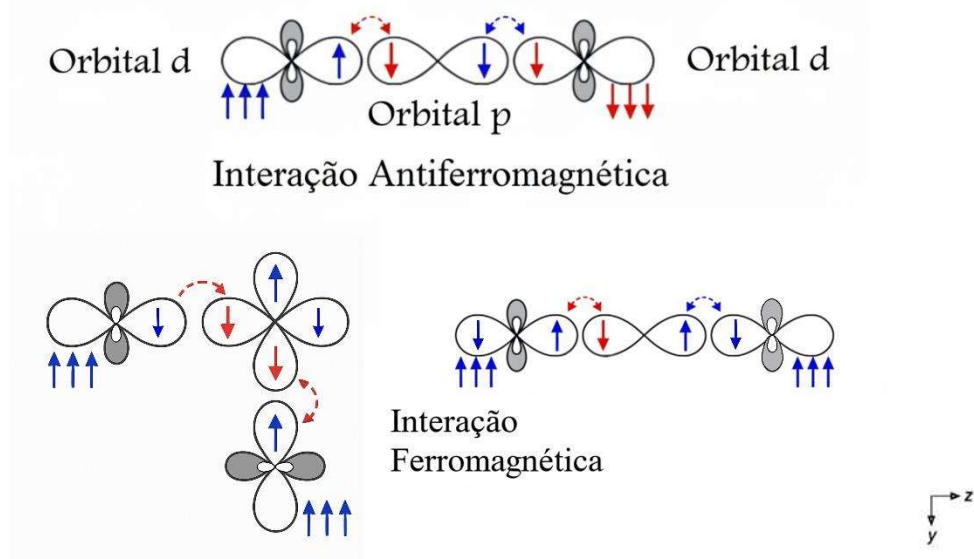


Figura 2.19: Representação da relação entre o ângulo de ligação e a ocupação eletrônica, destacando como esses fatores influenciam a interação de supertroca mediada pelos orbitais p entre elétrons do tipo d . Extraída da referência [29].

A Figura 2.19 apresenta uma representação das interações entre elétrons do tipo d , intermediadas por um íon com orbital p que não possui momento magnético. No esquema, os elétrons móveis são indicados pelas setas dentro dos orbitais, enquanto os elétrons localizados nos orbitais t_{2g} são indicados pelas setas externas. Dependendo do número de elétrons envolvidos e do ângulo formado na ligação, o acoplamento magnético pode se manifestar como ferromagnético ou antiferromagnético.

Sabemos que a chamada *integral de troca* não considera apenas a contribuição da energia cinética dos elétrons, mas também incorpora a influência da repulsão eletrostática entre eles. Embora, na maioria das situações, o termo cinético tenha maior impacto, existem condições específicas em que a interação conhecida como supertroca pode promover uma ordenação ferromagnética. Nesse processo, o ângulo da ligação entre os íons exerce papel fundamental, influenciando diretamente o tipo de ordenamento que se estabelece.

Com base na análise dessa integral, é possível prever o comportamento magnético do sistema. Esse raciocínio fundamenta o que conhecemos como regras de Goodenough-Kanamori-Anderson, que descrevem como ocorrem os acoplamentos magnéticos em compostos de metais de transição, e que serão discutidas na próxima seção.

2.5.3. Regras de Goodenough-Kanamori-Anderson

O modelo desenvolvido por Goodenough, Kanamori e Anderson busca explicar os tipos de acoplamentos magnéticos possíveis entre íons de metais de transição em óxidos, tendo como base a interação de supertroca. Essa interação, conforme discutido anteriormente, envolve a sobreposição de orbitais d dos íons magnéticos e orbitais p de um íon intermediário não magnético (geralmente oxigênio), sendo influenciada pela ocupação eletrônica e pela geometria da ligação entre os orbitais envolvidos [31].

A Hamiltoniana que descreve a interação magnética entre dois íons é expressa pela formulação de Heisenberg [29]:

$$H_{troca} = -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 , \quad (2.32)$$

onde J é a integral de troca, e \mathbf{S}_1 e \mathbf{S}_2 são os vetores de spin dos dois íons magnéticos. O sinal e a magnitude de J determinam o tipo de acoplamento: $J > 0$ favorece o alinhamento antiparalelo (antiferromagnetismo), enquanto $J < 0$ favorece o alinhamento paralelo (ferromagnetismo). A partir disto, podemos resumir as regras de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) para o mecanismo de supertroca em três afirmações:

A primeira regra estabelece que dois orbitais d semi-preenchidos ligados por um ângulo de 180° apresentam acoplamento antiferromagnético. Isso ocorre porque a sobreposição orbital eficiente promove uma supertroca que favorece spins opostos, resultando numa integral de troca negativa. Esse caso é o mais comum em compostos com ligações lineares, como em estruturas do tipo perovskita com geometria ideal. Este caso está ilustrado na Figura 2.20.

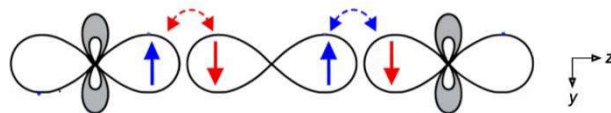


Figura 2.20: Representação esquemática mostrando o acoplamento antiferromagnético entre dois orbitais d parcialmente ocupados, com a interação mediada por um orbital p . Extraída da referência [29].

A segunda regra prevê que, para ligações de 90° entre dois orbitais d semi-preenchidos, o acoplamento é fraco e tipicamente ferromagnético. A menor sobreposição entre orbitais reduz a energia de troca antiferromagnética, permitindo que a repulsão coulombiana contribua para um alinhamento paralelo dos spins, embora com menor

intensidade magnética total. Nesse contexto, a integral de troca assume um valor positivo. Este caso está ilustrado na Figura 2.21.

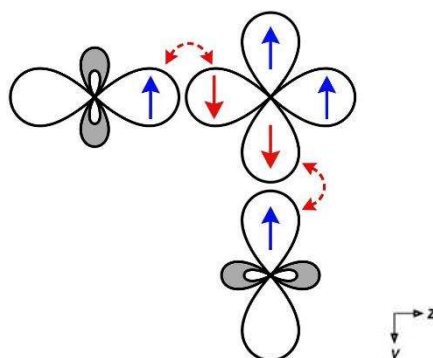


Figura 2.21: Ilustração esquemática representando o acoplamento ferromagnético entre dois orbitais d semipreenchidos, dispostos em um ângulo de 90° , com a interação mediada por um orbital p . Extraída da referência [29].

Por fim, a terceira regra indica que, quando há acoplamento entre um orbital d ocupado e outro orbital d vazio via ângulo de 180° , a interação também tende a ser ferromagnética. Nessa configuração, a ausência de sobreposição de elétrons em orbitais ocupados reduz a repulsão e favorece a minimização da energia cinética com spins paralelos. A integral de troca, nesse caso, também assume valor positivo. Este caso está ilustrado na Figura 2.22.

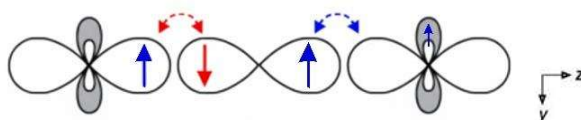


Figura 2.22: Ilustração esquemática representando o acoplamento ferromagnético entre orbitais do tipo d , parcialmente preenchidos e desocupados, com a mediação de um orbital p . Extraída da referência [29].

Essas três diretrizes fornecem um arcabouço útil para prever comportamentos magnéticos em sistemas cristalinos complexos, especialmente nas perovskitas duplas, onde diferentes íons de metais de transição compartilham vértices com o oxigênio, resultando em combinações variadas de geometria e ocupação eletrônica.

2.6. Difração de Raios X

A difração de raios X é uma das principais ferramentas utilizadas na caracterização estrutural de materiais cristalinos. Sua aplicação permite identificar a disposição dos átomos dentro de uma rede cristalina, a partir da análise dos padrões de interferência gerados pela interação entre a radiação eletromagnética incidentes no material e os planos atômicos do cristal. Para que esse processo ocorra, é essencial que o comprimento de onda da radiação seja comparável ao espaçamento interplanar do material analisado. Os raios X apresentam comprimentos de onda da ordem de 1 Å (10^{-10} m), magnitude semelhante às distâncias entre planos atômicos em sólidos cristalinos. Essa compatibilidade permite que esses feixes interajam eficientemente com a rede, promovendo a ocorrência de fenômenos de difração. A radiação é geralmente produzida através do bombardeamento de um alvo metálico por elétrons acelerados, gerando emissão característica, além de um espectro contínuo [45].

Um dispositivo comum para gerar raios X é composto por dois eletrodos inseridos dentro de um tubo, que pode estar preenchido com gás ou completamente evacuado. Nesse sistema, aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos, enquanto o cátodo é aquecido para que ocorra a liberação de elétrons, resultado da ionização de seus átomos. Esses elétrons, então, são acelerados em direção ao ânodo pela voltagem aplicada. Ao atingirem o ânodo, perdem parte de sua energia cinética. A energia que os elétrons perdem nesse choque é, em parte, convertida em fótons de raios X. No entanto, é importante destacar que a maior parte da energia envolvida nesse processo se transforma em calor, sendo apenas uma fração convertida efetivamente em radiação de raios X [45].

No experimento, é comum o uso de filtros ou monocromadores para isolar uma radiação de comprimento de onda definido. Através da Figura 2.23, percebe-se que ao incidir sobre o cristal, parte da radiação é espalhada elasticamente pelos elétrons e interfere construtivamente de acordo com a Lei de Bragg [29]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}(\theta), \quad (2.33)$$

onde λ é o comprimento de onda, d_{hkl} é a distância interplanar dos planos (hkl), θ é o ângulo de incidência e n é um número inteiro.

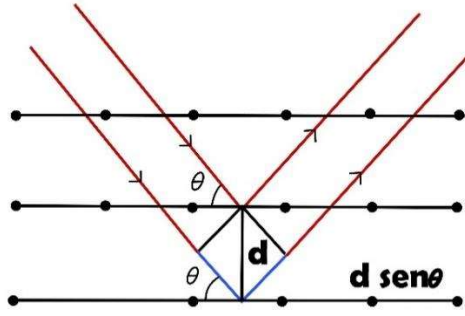


Figura 2.23: Representação das reflexões de ondas em uma rede cristalina ao longo de um conjunto de planos paralelos. Extraída da referência [29].

Nos cristais, a separação entre planos paralelos, representada por d_{hkl} , pode ser calculada para diferentes sistemas cristalinos usando a seguinte relação [29]:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2.34)$$

onde, h, k, l são os índices de Miller, que indicam a orientação dos planos, e a, b, c correspondem às dimensões da célula unitária no espaço real. Devido à repetição regular da estrutura cristalina, é suficiente considerar apenas a célula unitária para entender o padrão gerado pela difração dos raios X. A distribuição dos átomos nessa unidade básica causa o espalhamento da onda incidente, que emerge com diferentes fases. A formação de interferência construtiva está relacionada à diferença de fase entre essas ondas.

Durante a interação dos raios X com o cristal, os fótons colidem principalmente com os elétrons que orbitam os núcleos atômicos. Essa interação depende do número atômico Z dos elementos presentes, fazendo com que átomos leves sejam mais difíceis de identificar com precisão. Isso também limita a capacidade de determinar exatamente onde alguns átomos estão localizados dentro da estrutura [45].

A intensidade dos picos de difração é determinada pelo fator de estrutura, que depende da posição relativa dos átomos na célula unitária e dos fatores de espalhamento atômico. O fator de estrutura é dado por [29]:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(u_j h + v_j k + w_j l)}, \quad (2.35)$$

onde j é o índice do átomo na célula unitária, f_j é o fator de espalhamento atômico e (u_j, v_j, w_j) representam as coordenadas fracionárias dos átomos no cristal.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Este capítulo apresenta uma descrição concisa dos métodos experimentais empregados ao longo deste estudo.

3.1. Crescimento de Policristais por Reação de Estado Sólido

A reação de estado sólido é uma técnica largamente empregada na síntese de materiais cerâmicos e óxidos complexos. Essa abordagem fundamenta-se na difusão entre reagentes sólidos, os quais reagem a altas temperaturas sem passar por um estado líquido intermediário. Trata-se de um método clássico, direto e eficiente para a obtenção de compostos cristalinos, especialmente aqueles com estruturas complexas ou múltiplos cátions. A simplicidade do processo contribui para sua ampla aplicação em laboratórios de física e química do estado sólido [29].

O princípio fundamental dessa técnica reside na mobilidade dos íons em temperaturas elevadas. À medida que a mistura de reagentes é aquecida, os átomos ou íons presentes nos sólidos ganham energia térmica suficiente para superar barreiras de ativação e migrar através das fronteiras dos grãos. Essa difusão permite que os elementos interajam quimicamente e formem novas fases sólidas com estrutura cristalina definida. A reação ocorre, portanto, por meio de um mecanismo de interface entre os reagentes, que se transforma gradativamente com a formação de núcleos do produto final [46].

A cinética da reação de estado sólido é limitada pela taxa de difusão dos íons nos sólidos, o que justifica a necessidade de temperaturas elevadas e tempos prolongados de aquecimento. A homogeneidade da mistura inicial e o grau de moagem dos reagentes influenciam diretamente a eficiência do processo. Para maximizar a conversão e minimizar a presença de fases secundárias indesejadas, o procedimento costuma incluir etapas sucessivas de moagem e reaquecimento [46]. Esses ciclos promovem um contato mais íntimo entre os reagentes e renovam as interfaces de reação.

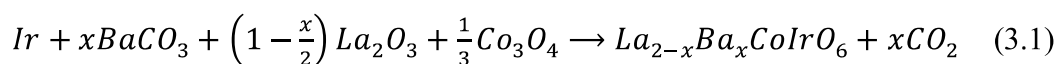
Uma característica importante da reação de estado sólido é sua versatilidade em relação às condições atmosféricas de síntese. O processo pode ser conduzido em diferentes atmosferas — como ar, oxigênio puro, argônio ou vácuo — de acordo com a natureza do composto a ser formado. A escolha da atmosfera influencia diretamente a valência dos íons presentes e a estabilidade das fases obtidas. Em sistemas contendo

metais de transição, por exemplo, a pressão parcial de oxigênio pode determinar quais óxidos ou fases mistas são estabilizadas.

Outra vantagem relevante da técnica é a possibilidade de sintetizar materiais com alto grau de cristalinidade e baixa porosidade, características desejáveis para aplicações em eletrônica, magnetismo, catalisadores e materiais funcionais. Contudo, a ausência de um meio líquido durante a reação também implica desafios, como a baixa taxa de nucleação e o controle limitado sobre o tamanho de grão. Isso contrasta com métodos úmidos, como sol-gel ou coprecipitação, que oferecem maior controle morfológico, mas requerem rotas mais elaboradas [29].

Em síntese, a reação de estado sólido é uma técnica robusta e consolidada na síntese de materiais avançados. Sua eficácia depende de fatores como temperatura, tempo de tratamento térmico, homogeneidade da mistura e controle da atmosfera. Embora apresente limitações quanto ao controle morfológico e à velocidade de reação, continua sendo uma escolha preferencial para a produção de compostos com estrutura perovskita, óxidos complexos e fases mistas amplamente utilizados em pesquisa e desenvolvimento de novos materiais. Desta forma, neste trabalho, os compostos da série $La_{2-x}Ba_xCoIrO_6$ foram obtidos por meio da técnica de reação em estado sólido, que consiste na mistura de reagentes em pó em proporções estequiométricas, seguida de tratamentos térmicos em diferentes etapas.

Para a obtenção dos compostos, foram utilizados os seguintes precursores: La_2O_3 , $BaCO_3$, Co_3O_4 e Ir metálico em pó. Esses reagentes foram pesados de forma a obedecer à proporção estequiométrica desejada e então homogeneizados em almofariz de ágata, com auxílio de etanol, até se obter uma mistura fina e uniforme. No caso específico da composição $La_{2-x}Ba_xCoIrO_6$, a equação global de síntese utilizada foi:



Após a homogeneização inicial, o pó resultante foi colocado em um cadinho de alumina e levado para um primeiro tratamento térmico de 24 horas à 900 °C. Em seguida, o material foi novamente misturado e levado para um tratamento de 12 horas à 1100 °C. Por fim, o pó foi misturado, pastilhado em uma prensa uniaxial e aquecido à 1200°C por 24 horas, como esquematizado na Figura 3.1. Após tais tratamentos, as concentrações

desejadas, $x = 0, 0.5$ e 1.0 , da série de interesse foram obtidas em fase única, com estrutura perovskita.

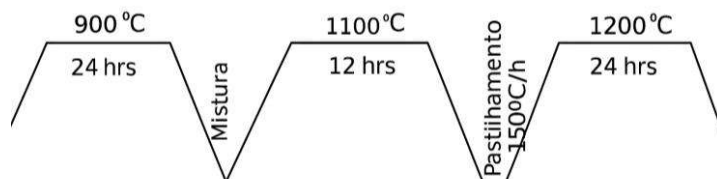


Figura 3.1: Processo de síntese e pastilhamento da amostra $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$.

3.2. Difração de Raios X de Pó

A difração de raios X de pó é uma técnica analítica essencial para a investigação da estrutura cristalina de materiais sólidos. Baseada na interferência construtiva da radiação eletromagnética ao interagir com planos atômicos regularmente espaçados em um cristal, essa técnica permite determinar parâmetros estruturais, identificar fases e verificar a pureza de compostos. Sua aplicação é fundamental na física do estado sólido, na ciência dos materiais e na química inorgânica, por proporcionar informações detalhadas sobre o arranjo tridimensional dos átomos [45].

O princípio físico que fundamenta a técnica é a lei de Bragg, vista na seção 2.6, que é expressa por $n\lambda = 2d\sin\theta$, onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre planos cristalinos, θ é o ângulo de difração e n é um número inteiro que representa a ordem da difração. Quando um feixe de raios X monocromático incide sobre um material cristalino, os elétrons nos átomos dispersam essa radiação em todas as direções. Em certos ângulos, os raios espalhados por diferentes planos interferem construtivamente, gerando picos de intensidade mensuráveis em um detector.

Nos experimentos realizados, utilizamos amostras na forma de pó. Nessa configuração, os picos de difração surgem em determinados ângulos (2θ), com intensidades proporcionais ao quadrado do módulo de F_{hkl} , desde que a condição de Bragg seja atendida. A amplitude de espalhamento do átomo ou fator de forma, f , está relacionado à capacidade de espalhamento dos átomos presentes, sendo essa capacidade diretamente influenciada pelo número atômico do elemento. No entanto, à medida que o ângulo 2θ aumenta, esse poder de espalhamento diminui de maneira significativa, devido

ao fato de que o tamanho típico da nuvem eletrônica responsável por esse espalhamento é da ordem de 1 Å.

Em amostras policristalinas, os cristais encontram-se orientados aleatoriamente. Assim, todos os planos possíveis contribuem com reflexões, formando um padrão característico de difração que pode ser analisado quantitativamente.

Na modalidade de pó, a amostra é composta por um aglomerado de pequenos cristais orientados aleatoriamente. Essa característica assegura que, para cada conjunto de planos cristalinos, haverá sempre uma fração dos cristais satisfazendo a condição de Bragg. Assim, o difratograma resultante é uma curva de intensidade em função do ângulo 2θ , que representa a assinatura estrutural do material. A posição e intensidade dos picos contêm informações sobre o tipo de célula unitária, os parâmetros de rede, a simetria do cristal e a ocupação dos sítios atômicos.

A análise dos dados de difração pode ser feita de forma qualitativa, por comparação com padrões cristalográficos de bancos de dados, ou quantitativa, utilizando refinamento estrutural. A identificação de fases é possível pela correspondência entre os picos observados e os padrões teóricos. Já o refinamento permite ajustar um modelo estrutural inicial até que ele reproduza fielmente os dados experimentais. Para isso, utiliza-se o método dos mínimos quadrados, considerando a forma dos picos, o *background* e outros fatores instrumentais [29].

Por ser uma técnica não destrutiva, rápida e amplamente aplicável, a difração de raios X de pó é considerada uma ferramenta indispensável na caracterização de materiais. Ela é particularmente útil na identificação de novas fases, na verificação da formação de compostos após síntese e na determinação precisa de parâmetros cristalográficos. Sua robustez e acessibilidade tornam-na uma técnica central em laboratórios de pesquisa que estudam propriedades estruturais, térmicas e magnéticas de materiais sólidos.

As análises de difração de raios X das amostras investigadas neste estudo foram realizadas no Laboratório de Cristalografia e Difração de Raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Para isso, utilizou-se um difratômetro do modelo X'Pert PRO fabricado pela Philips (Panalytical), que opera com geometria Bragg-Brentano. As medidas foram conduzidas à temperatura ambiente, utilizando um tubo de cobre como fonte de radiação, em um intervalo angular de 10° à 90° em 2θ , com passo de 0.01° .

Os padrões de difração obtidos possibilitam identificar características da estrutura cristalina de cada amostra. Para uma caracterização mais precisa dos parâmetros estruturais, foi aplicado o método de refinamento de Rietveld, o qual permite ajustar um modelo cristalográfico teórico aos dados experimentais com alto grau de confiabilidade.

3.3. Método de Rietveld

Neste trabalho, foi realizada uma análise das características estruturais dos materiais com base nos padrões de difração de raios X. A interpretação dos dados de difração é feita com o método de Rietveld, conduzido com o auxílio do software GSAS e sua interface gráfica EXPGUI [21, 32]. Esse processo envolve a comparação entre os dados experimentais e um modelo teórico da estrutura cristalina, ajustando os parâmetros do modelo para que ele se aproxime ao máximo dos resultados observados. O procedimento baseia-se em uma técnica de otimização conhecida como método dos mínimos quadrados, que busca minimizar as discrepâncias entre os valores simulados e os reais. Esse método permite extrair parâmetros estruturais com alta precisão.

O refinamento de Rietveld é uma ferramenta poderosa e amplamente utilizada na análise de materiais cristalinos. Seu princípio fundamental consiste em ajustar um modelo estrutural teórico aos dados experimentais de difração, variando parâmetros como posições atômicas, fatores de ocupação, parâmetros de rede, largura dos picos e contribuições instrumentais [29]. Diferente de métodos tradicionais que analisam apenas intensidades individuais dos picos, o Rietveld considera o padrão completo de difração, aproveitando toda a informação contida no espectro. Ao longo do processo iterativo de refinamento, os parâmetros são ajustados de modo a reduzir a função de erro, geralmente expressa como a soma dos quadrados das diferenças entre os valores calculados e medidos. Essa abordagem possibilita uma descrição quantitativa e precisa da estrutura cristalina, sendo essencial em estudos que envolvem dopagem, distorções na rede ou transições de fase.

O refinamento pelo método de Rietveld [33] é usado para refinar estruturas cristalinas utilizando dados de difração, e como dito é baseado na minimização da diferença entre os dados experimentais e os dados calculados teoricamente para um modelo cristalino. Diversos programas voltados à análise estrutural fazem uso desse

método de refinamento para obter informações precisas sobre a organização cristalina dos materiais. A função minimizada pelo método dos mínimos quadrados é:

$$S = \sum w_i (Y_{i(obs)} - Y_{i(calc)})^2, \quad (3.2)$$

dada pela diferença ponderada entre o padrão de difração observado na i -ésima iteração $Y_{i(obs)}$ e calculado na i -ésima iteração $Y_{i(calc)}$ e com o peso de cada interação $w_i = \frac{1}{Y_{i(obs)}}$.

A intensidade calculada para cada ponto é dada por:

$$Y_{i(calc)} = I_0 \left[\sum_k k_h \cdot F_h^2 \cdot m_h \cdot L_h \cdot P(\Delta_h) + I_b \right], \quad (3.3)$$

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

A contribuição do “background” presente nos dados de difração é tratada por meio de uma função matemática ajustável, escolhida com base no comportamento observado no padrão experimental. Com frequência, utiliza-se uma expressão polinomial, cujos coeficientes podem ser modificados durante o refinamento para melhorar o ajuste. Já os picos de Bragg, característicos do arranjo cristalino do material, são representados por uma função que descreve sua forma. Uma das representações mais eficazes para isso é a função pseudo-Voigt, que combina, em proporções variáveis, os formatos gaussiano (G) e lorentziano (L), oferecendo uma boa aproximação da forma real dos picos em experimentos de difração de raios X. A função pseudo-Voigt pode ser modelada por [29]:

$$G(x) = \frac{2}{\Gamma} \cdot \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot e^{-\frac{4 \ln 2}{\Gamma^2} x^2}, \quad (3.4)$$

$$L(x) = \frac{2}{\pi \Gamma} \cdot \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{4}{\Gamma^2}\right) x} \right], \quad (3.5)$$

$$P(\Delta_h) = \eta L + (1 - \eta) G, \quad (3.6)$$

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

Em ângulos baixos de difração, a divergência do feixe pode provocar assimetrias nos picos, o que torna necessário incluir um fator corretivo na função de forma desses picos. Essa assimetria também pode ser acentuada pela espessura da amostra. Para obter um ajuste mais preciso, a largura à meia altura Γ deve ser ajustada em função do ângulo 2θ , considerando separadamente as contribuições de perfil do tipo Lorentziano e Gaussiano. A largura dos picos é corrigida com [29]:

$$\Gamma_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W, \quad (3.7)$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta}. \quad (3.8)$$

Assim, os parâmetros refináveis incluem U , V , W , X e Y . A qualidade do ajuste é avaliada por [29]:

$$R_{wp} = \frac{\sum_i w_i (Y_i(ops) - Y_i(calc))^2}{\sum_i w_i (Y_i(ops))^2}, \quad (3.9)$$

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}, \quad (3.10)$$

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl}(obs) - I_{hkl}(calc)|}{\sum_i w_i |I_{hkl}(obs)|}, \quad (3.11)$$

sendo, $I_{hkl} = m \cdot F_{hkl}$ onde m é a multiplicidade do pico e F é dado pela equação (2.35). A equação (3.9) é o parâmetro que altera a média ponderada da função de perfil, a equação (3.10) é o parâmetro que altera a qualidade do ajuste e a equação (3.11) altera a intensidade de Bragg.

A avaliação da qualidade do refinamento estrutural é feita, em grande parte, por meio da comparação entre os parâmetros R_{wp} e R_{exp} . O valor de R_{exp} está associado ao erro estatístico das intensidades obtidas experimentalmente, refletindo, portanto, a

precisão das medidas realizadas, e pode ser interpretado como o menor valor que teoricamente poderia ser obtido para R_{wp} . Quando o refinamento atinge um bom nível de confiabilidade, o valor de R_{wp} se aproxima de R_{exp} , e o valor de χ^2 tende a se aproximar de 1.

Neste estudo, os padrões de difração de raios X foram analisados com o auxílio do programa GSAS, operado por meio da interface gráfica EXPGUI. O processo de refinamento teve início com a definição do grupo espacial da estrutura, juntamente com os parâmetros iniciais da célula unitária e as posições atômicas aproximadas. A partir dessas informações, o software calcula um padrão teórico de difração, o qual é comparado com os dados experimentais. A seleção adequada da função de fundo (*background*) e do perfil de pico é essencial para a convergência do modelo. O perfil de cada pico de difração foi ajustado por uma combinação de funções gaussiana e lorentziana. Outros parâmetros, tais como a ocupação dos sítios do Co e Ir, também foram ajustados para cada amostra.

3.4. Medidas de Magnetização

A técnica de medidas de magnetização é um dos principais métodos experimentais utilizados para investigar o comportamento magnético de materiais. Ela permite compreender como o momento magnético de um sistema responde à aplicação de um campo magnético externo, fornecendo informações fundamentais sobre a estrutura eletrônica e as interações entre os átomos ou íons presentes em um sólido. Esses dados são essenciais para a identificação de fases magnéticas, tais como ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo e comportamento de vidro de spin, bem como para determinar parâmetros críticos como a temperatura de transição magnética [29].

Entre as técnicas mais empregadas para esse fim está a magnetometria de amostra vibrante (VSM), que se baseia na lei da indução eletromagnética de Faraday. Esse princípio estabelece que uma variação do fluxo magnético através de uma bobina induz uma força eletromotriz proporcional (Figura 3.2). No contexto da VSM, essa variação é gerada pela vibração periódica de um material magnetizado no interior de um conjunto de bobinas, resultando na geração de um sinal elétrico diretamente relacionado à intensidade da magnetização do material [47]. Essa metodologia permite alta sensibilidade e precisão na detecção de variações magnéticas. As análises das propriedades magnéticas investigadas neste estudo foram realizadas no Laboratório de

Cristalografia e Difração de Raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), utilizando o aparelho PPMS (*Physical Property Measurement System*).

O sinal elétrico induzido por essa vibração é, então, amplificado e processado por sistemas eletrônicos específicos, capazes de discriminar sinais muito fracos em meio ao ruído térmico. Um dos componentes fundamentais nesse processo é o amplificador *lock-in*, que realiza a leitura em fase com a frequência de vibração, eliminando componentes de ruído fora dessa faixa. Dessa forma, é possível quantificar a magnetização com alta resolução, inclusive em baixas temperaturas e sob campos magnéticos intensos. Para determinar o momento magnético a partir da voltagem registrada, realiza-se inicialmente a medição de uma amostra padrão em condição de saturação magnética [47]. A partir dessa medida, obtém-se um fator de calibração, que é posteriormente utilizado para converter os valores obtidos na amostra em análise.

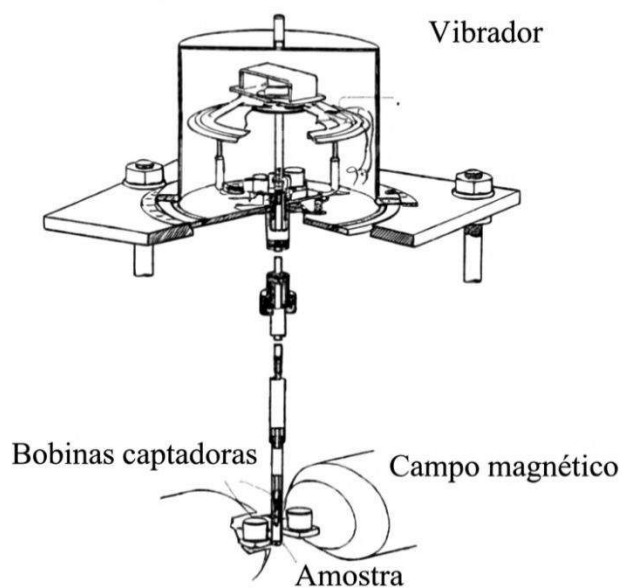


Figura 3.2: Diagrama esquemático de amostras vibrantes.

As curvas de magnetização obtidas podem ser exploradas de diversas formas. Quando o campo magnético é mantido constante e a temperatura é variada, tem-se a magnetização em função da temperatura, útil para observar transições magnéticas e anisotropias térmicas. Já a variação da magnetização em função do campo aplicado revela o comportamento de histerese, saturação magnética e coercividade, características fundamentais para classificar e compreender diferentes tipos de materiais magnéticos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Síntese e Caracterização Estrutural

Os materiais pertencentes à série $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$, foram sintetizados nas concentrações $x = 0$, $x = 0.5$ e $x = 1.0$ através de reação do estado sólido convencional. Após a síntese, cada amostra foi triturada e devidamente homogeneizada para posterior análise por difração de raios X. O primeiro passo da caracterização consistiu na verificação da formação de cada fase desejada, realizada a partir da comparação dos difratogramas experimentais (Figura 4.1) com os padrões disponíveis em base de dados para compostos com fórmula geral $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$. A análise revelou uma correspondência clara entre os picos observados e aqueles de compostos com estrutura perovskita-dupla ordenada (PDO), sem que fases espúrias fossem detectadas. Isto confirmou que todas as amostras de interesse se formaram em fase única, com estrutura PDO.

Uma comparação cuidadosa mostrou que os compostos $x = 0$ e 0.5 apresentam simetria monoclinica, se formando no grupo espacial $P2_1/n$, em concordância com resultados disponíveis na literatura [16]. Isto mostra que, ainda que o raio iônico do Ba^{2+} seja significativamente maior que o do La^{3+} em coordenação XII (respectivamente 1.61 \AA e 1.36 \AA [18]), os 25% de substituição no composto $x = 0.5$ não são o suficiente para alterar a simetria estrutural do sistema.

Já para o composto $x = 1.0$, observa-se o desaparecimento de algumas reflexões de Bragg que estavam presentes em $x = 0$ e 0.5 . Isto fica claro na Figura 4.2 a seguir, que compara trechos dos difratogramas dos compostos $x = 0.5$ e 1.0 , e indica que o composto LaBaCoIrO_6 se forma em grupo espacial diferente das demais concentrações da série.

Mais uma inspeção cuidadosa da literatura e das bases de dados mostrou que o composto $x = 1.0$ se forma no grupo espacial triclinico $I-1$, em conformidade com outras PDOs à base de Ba e La [20]. Neste caso, portanto, observa-se uma transição estrutural nesta série, que passa de monoclinica em $x = 0$ para triclinica com 50% de substituição de La por Ba.

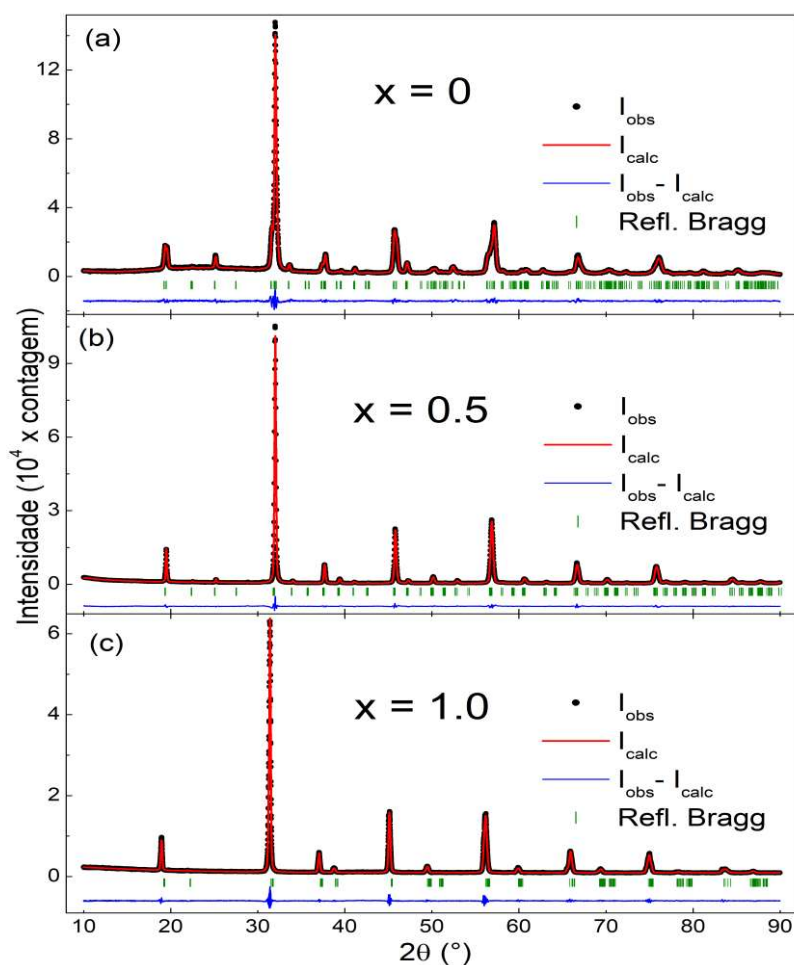


Figura 4.1: Difractogramas dos compostos $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$, obtidos à temperatura ambiente. Os pontos em preto representam os resultados experimentais, a linha vermelha mostra o difratograma calculado através do método de Rietveld, enquanto a linha azul mostra a diferença entre as curvas experimental e calculada. As linhas verdes verticais representam as reflexões de Bragg para o grupo espacial $P2_1/n$ em $x = 0$ e $x = 0.5$, e para o grupo espacial $I-1$ em $x = 1.0$.

Para obter informações mais detalhadas acerca da estrutura cristalina de cada composto de interesse, realizou-se o refinamento Rietveld utilizando o programa GSAS e sua plataforma EXPGUI [21]. Naturalmente, as estruturas cristalinas dos compostos $x = 0$ e 0.5 foram refinadas assumindo para estes o grupo espacial monoclinico $P2_1/n$, enquanto que a estrutura cristalina do composto $x = 1$ foi refinada no grupo espacial triclinico $I-1$. As Tabelas 01 e 02 trazem os principais parâmetros obtidos dos refinamentos.

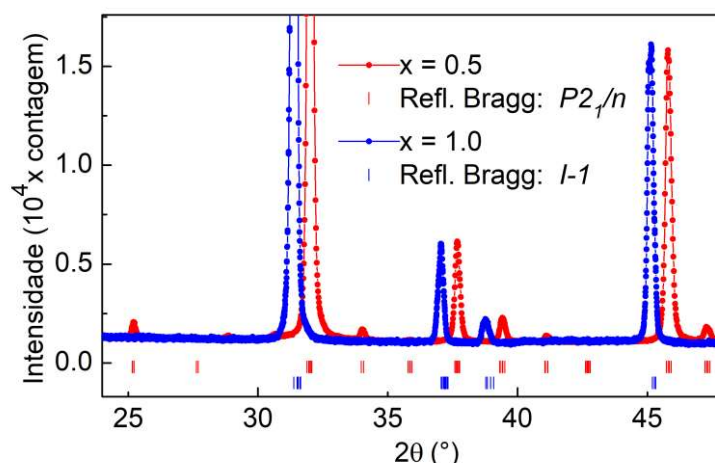


Figura 4.2: Visão ampliada de regiões dos difratogramas dos compostos $x = 0.5$ e $x = 1.0$. As barras verticais representam as reflexões de Bragg esperadas para os grupos espaciais $P2_1/n$ e $I-1$.

Um importante parâmetro para avaliar a qualidade de um refinamento é o R_{wp} . Para estruturas com alta simetria, como as cúbicas, valores de R_{wp} iguais ou inferiores a 8% são geralmente considerados satisfatórios. Já em sistemas mais complexos, como os monoclinicos e triclinicos, considera-se que o refinamento é de boa qualidade quando R_{wp} não ultrapassa 12-15% [22]. Observa-se na Tabela 4.1 que os parâmetros R_{wp} são significativamente menores que 12%, atestando a confiabilidade dos resultados obtidos.

Tabela 4.1: Parâmetros de rede e de qualidade dos refinamentos obtidos para os compostos $La_{2-x}Ba_xCoIrO_6$ ($x = 0, 0.5, 1.0$). Os números entre parênteses representam os desvios no último algarismo significativo para cada valor apresentado.

Concentração de Ba (x)	0	0.5	1.0
a (Å)	5.5779(2)	5.6335(1)	5.6516(1)
b (Å)	5.6785(2)	5.6154(1)	5.6327(1)
c (Å)	7.9128(2)	7.9436(2)	7.9971(1)
V (Å ³)	250.63(1)	251.29(1)	254.56(1)
α (°)	90	90	89.63(1)
β (°)	89.96(1)	90.04(1)	90.28(1)
γ (°)	90	90	90.06(1)
ASD nos sítios do Co/Ir (%)	4.4	7.5	4.9
R_p (%)	4.8	3.5	3.7
R_{wp} (%)	6.3	4.9	4.7

Tabela 4.2: Principais ângulos e distâncias de ligação obtidos através do refinamento Rietveld. Os números entre parênteses representam os desvios no último algarismo significativo para cada valor apresentado.

	x	0	0.5	1.0
Comprimentos de Ligação	Co ₁ – O ₁ (Å)	2.023(1)	2.006(1)	1.961(1)
	Co ₁ – O ₂ (Å)	2.039(1)	2.024(1)	2.092(1)
	Co ₁ – O ₃ (Å)	1.964(1)	1.998(1)	1.926(1)
	⟨Co – O⟩ (Å)	2.009(1)	2.009(1)	1.993(1)
	Ir ₂ – O ₁ (Å)	2.024(1)	2.059(1)	2.069(1)
	Ir ₂ – O ₂ (Å)	2.071(1)	2.040(1)	1.975(1)
	Ir ₂ – O ₃ (Å)	2.192(1)	2.068(1)	2.091(1)
	⟨Ir – O⟩ (Å)	2.095(1)	2.055(1)	2.045(1)
Ângulos de Ligação	Co ₁ – O ₁ – Ir ₂ (°)	159(1)	156.2(1)	164.3(1)
	Co ₁ – O ₂ – Ir ₂ (°)	151.1(1)	156.4(1)	157.2(1)
	Co ₁ – O ₃ – Ir ₂ (°)	144.2(1)	155.3(1)	169(1)
	⟨Co – O – Ir⟩ (°)	151.4(1)	156.0(1)	163.5(1)

Embora a simetria monoclinica preveja um ângulo β diferente de 90° ao passo que $\alpha = \gamma = 90^\circ$, enquanto que na simetria triclinica todos os ângulos α , β e γ sejam diferentes de 90° , a Tabela 4.1 mostra que para todos os compostos aqui investigados os ângulos primitivos são muito próximos de 90° . Ao mesmo tempo, os parâmetros de rede a e b são similares em todas as concentrações, enquanto que o parâmetro de rede c é significativamente maior que os demais. Estes resultados indicam que as distorções estruturais são pequenas, com a simetria cristalina dos materiais se assemelhando à de um sistema tetragonal.

A Tabela 4.1 também mostra um sistemático aumento dos parâmetros de rede à medida que a concentração de dopante aumenta e, conseqüentemente, o volume da célula unitária (V) também aumentou em função da concentração de Ba. Tais resultados eram esperados, estando de acordo com o fato de o raio iônico do Ba²⁺ (1.61Å) ser maior que o do La³⁺ (1.36Å) na coordenação XII [18], de modo que a inserção do primeiro em substituição ao segundo causa aumento da rede cristalina.

Este aumento de V com a concentração de Ba pode ser deduzido diretamente dos difratogramas experimentais. A Figura 4.3(a) a seguir compara os picos de maior intensidade (associados às reflexões de Bragg das famílias de planos 112 e 200) dos compostos. Observa-se na Figura o sistemático deslocamento dos picos para mais baixos ângulos à medida que a concentração de Ba aumenta. De acordo com a Lei de Bragg ($n\lambda$

$= 2d\text{sen}\theta$) discutida no Capítulo 2, o deslocamento para menores valores de θ está relacionado a um aumento da distância interplanar d , ou seja, ao aumento dos parâmetros de rede, que resulta no aumento do volume mostrado no *inset* da Figura. Esse comportamento é consistente com a substituição de íons La^{3+} por íons Ba^{2+} , que possuem maior raio iônico, promovendo a expansão da estrutura cristalina [18].

Este aumento do volume da célula unitária afeta diretamente outros parâmetros estruturais do sistema. A Figura 4.3(b) mostra o ângulo de ligação $\langle \text{Co}-\text{O}-\text{Ir} \rangle$ em função da concentração de Ba. Como se sabe, para uma perovskita cúbica ideal esta ligação seria linear, formando, portanto, um ângulo de 180° . Porém, na prática, as distorções estruturais levam as perovskitas a frequentemente apresentarem uma diminuição deste ângulo. Como se observa na Figura 4.3, o ângulo de ligação aumenta com x , indicando um sistemático aumento da simetria estrutural do sistema à medida que a concentração de Ba aumenta. Em materiais com estrutura do tipo perovskita, é bem estabelecido que o aumento do raio iônico médio dos cátions localizados no sítio A está diretamente relacionado à ampliação do volume da célula unitária [4,7].

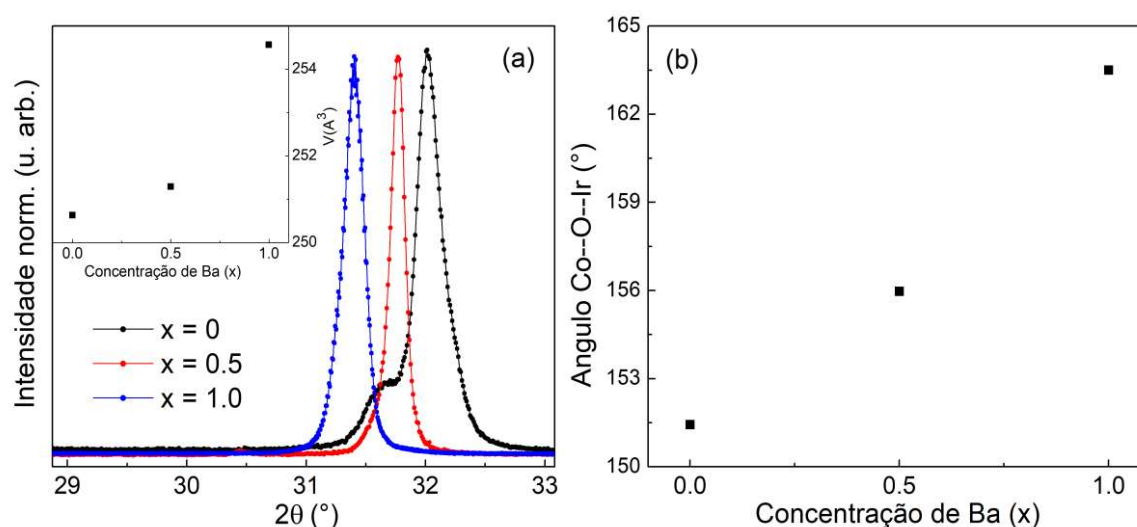


Figura 4.3: (a) Comparação das posições das reflexões de Bragg $\{112\}$ e $\{200\}$ nos compostos da série $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$. O *inset* mostra a evolução do volume da célula unitária. (b) Evolução do ângulo de ligação $\text{Co}-\text{O}-\text{Ir}$ em função da concentração de Ba (x).

A Tabela 4.2, juntamente com a Figura 4.3(b), apresentam os valores de comprimento de ligação $\text{Co}-\text{O}$ e $\text{Ir}-\text{O}$, determinados para cada amostra por meio do refinamento Rietveld. Uma análise cuidadosa desses dados revela uma evolução não-monotônica destes parâmetros, o que sugere competição de diferentes fatores

relacionados às mudanças nas proporções de Ba e La. A substituição parcial de La^{3+} por Ba^{2+} na estrutura do composto $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$ provoca um aumento no volume da célula unitária, como já discutido. Este efeito, em sistemas com estrutura perovskita, geralmente está associado a um aumento da simetria cristalina, já que o incremento da rede facilita uma melhor acomodação dos íons de oxigênio, resultando, assim, em menores rotações dos octaedros que, por sua vez, tendem à diminuição do comprimento de ligação B—O [7]. Por outro lado, é necessário considerar que a introdução de um cátion com raio iônico significativamente maior — como é o caso do Ba^{2+} em relação ao La^{3+} — tende a aumentar o volume da célula unitária, acarretando no aumento dos comprimentos de ligação aqui discutidos. A combinação desses efeitos opostos — aumento de volume e diminuição das distorções octaedrais — parece estar na origem das flutuações observadas nos comprimentos de ligação Co/Ir—O. Vale destacar aqui que os valores de comprimentos e ângulo de ligação que envolvem os íons de oxigênio carregam uma significativa incerteza inerente, pois são altamente sensíveis às posições atômicas dos íons de oxigênio que, por sua vez, dependem do fator de forma deste elemento. Como se sabe, a baixa densidade eletrônica do oxigênio implica em um fator de espalhamento relativamente pequeno para este elemento quando se utilizam fótons com comprimento de onda na faixa dos raios X.

Através do refinamento é possível verificar também a desordem catiônica (ASD – do inglês, *Anti-Site Disorder*) nos sítios do Co e do Ir para cada composto analisado. Este parâmetro mede o grau de permutação entre estes dois íons ao longo da rede, resultando em íons localizados em anti-sítios. Na estrutura cristalina desses materiais, cada elemento possui um sítio preferencial: em uma rede perfeitamente ordenada o Co ocuparia exclusivamente o sítio $2c$, enquanto o Ir ocuparia exclusivamente o sítio $2d$. No entanto, o que se observa na prática é que, durante o processo de síntese dos materiais, ocorre a permutação entre alguns desses íons. A Tabela 4.1 e a Figura 4.4 mostram que para $x = 0$ a ocupação do sítio destinado ao Co ($2c$) é de aproximadamente 95.6%. Isso indica que, embora o ideal fosse uma ocupação de 100% do sítio $2c$ por íons de cobalto, cerca de 4,4% desses sítios estão sendo ocupados por íons de irídio. Consequentemente, esta mesma fração de íons de Co migra para os sítios ($2d$) que originalmente deveriam conter apenas Ir. Em outras palavras, há uma permutação de cerca de 4,4% entre os íons de Co e Ir, caracterizando uma desordem catiônica de 4,4% entre esses dois sítios específicos da rede cristalina.

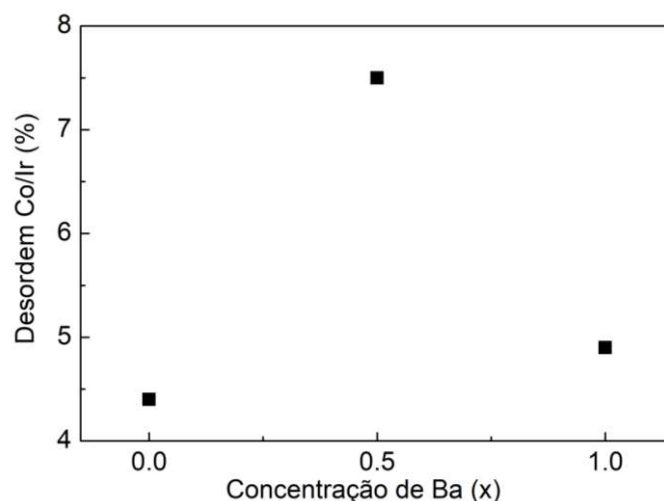


Figura 4.4: Desordem catiônica nos sítios do Co e Ir em função da concentração de Ba.

Como a Figura 4.4 mostra, a ASD aumenta para 7.5% no composto $x = 0.5$, e posteriormente diminui para 4.9% no composto $x = 1.0$. Tal evolução pode ser explicada com base nas variações das configurações eletrônicas do Co e do Ir causadas pela substituição de La por Ba. Sabe-se que o grau de desordem catiônica em um composto com estrutura PDO é fortemente influenciado por três fatores principais: (i) os raios iônicos dos cátions envolvidos – quanto mais próximos forem os raios iônicos dos metais, maior a probabilidade de permutação entre eles, aumentando a desordem; (ii) os estados de oxidação dos metais de transição presentes no sistema – quanto mais próximas forem as valências dos dois metais envolvidos, mais similares quimicamente eles serão, o que aumenta a probabilidade de permutação entre os íons durante a síntese e, conseqüentemente, a desordem; (iii) os parâmetros de rede do sistema – quanto maior a rede, mais facilmente os íons permutarão durante a síntese, aumentando a desordem catiônica.

Desta forma, para o composto $x = 0$ ($\text{La}_2\text{CoIrO}_6$) os metais de transição assumem os estados Co^{2+} e Ir^{4+} [16]. Estes íons apresentam significativas diferenças de raio iônico e valência, resultando em uma baixa desordem catiônica [18]. Como vimos, o aumento na concentração de Ba leva ao aumento dos parâmetros de rede do sistema. Além disso, com a substituição parcial de La^{3+} por Ba^{2+} , algum dos metais de transição deve aumentar o seu estado de oxidação à fim de manter a neutralidade de carga do sistema. No caso da série aqui investigada, como os resultados de magnetização mostrarão, uma substituição de 25% leva ao aumento da valência formal do Co, de modo que no composto $x = 0.5$ teremos $\text{Co}^{2.5+}$, e assim o estado de oxidação do Co se torna mais parecido com o do Ir^{4+} .

Portanto, o aumento da rede e a maior similaridade de valência entre o Co e o Ir levam à significativa desordem catiônica observada para esta concentração.

Já para o composto $x = 1.0$, a desordem diminui para 4.9%. Neste caso, os resultados de magnetização que serão discutidos na próxima seção mostram que os metais de transição se apresentam majoritariamente nos estados Co^{2+} e Ir^{5+} , ou seja, o aumento da diferença entre os estados de oxidação leva à diminuição da desordem. Por outro lado, os 50% de substituição de La por Ba levam a um significativo aumento dos parâmetros de rede. Desta forma, embora a desordem tenha diminuído bastante em comparação com aquela observada para o composto $x = 0.5$, ela não é tão pequena quanto a do composto não dopado, $x = 0$.

Como se sabe, as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos compostos com estrutura PDO estão fortemente correlacionadas. Assim, as variações estruturais e eletrônicas observadas ao longo da série $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$, em particular os ângulos de ligação e a desordem catiônica, exercerão importante papel na evolução das propriedades magnéticas do sistema, como será discutido a seguir.

4.2. Magnetometria

Após a caracterização estrutural da série, partimos para o estudo das propriedades magnéticas de cada composto de interesse. Para isto, as medidas de magnetização em função da temperatura foram realizadas nos modos *Zero Field Cooling* (ZFC) e *Field Cooled Warming* (FCW). No modo ZFC, cada amostra foi resfriada na ausência de campo magnético externo até a temperatura de 2 K, em seguida um campo magnético de 1000 Oe foi aplicado e a magnetização da amostra foi sendo capturada à medida que a temperatura subia até 400 K. Para o modo FCW, aplicou-se o campo de 1000 Oe em temperatura acima da transição magnética (no caso, o campo magnético foi aplicado à temperatura de 400 K para todas as amostras), em seguida o sistema foi resfriado até 2 K, e a partir de então a magnetização foi capturada à medida que a temperatura subia até 400 K. Desta forma, espera-se que a magnetização de cada amostra seja maior no modo FCW do que no ZFC em baixas temperaturas, uma vez que o acoplamento magnético é favorecido desde altas temperaturas.

A Figura 4.5(a) a seguir mostra as curvas ZFC-FCW obtidas para a amostra $x = 0$ que, qualitativamente, apresentam características típicas de materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos, com temperatura de ordenamento magnético $T_C \cong 94$ K, aqui definida como o ponto de inflexão da curva ZFC (ponto de mínimo da derivada primeira da curva), estando de acordo com trabalhos reportados para o composto $\text{La}_2\text{CoIrO}_6$ [16,17]. Os valores de magnetização observados em baixas temperaturas, no entanto, estão muito abaixo do que se espera para um sistema ferromagnético contendo íons de Co e Ir. Assim, conclui-se que este composto apresenta comportamento ferrimagnético que, de acordo com investigações prévias, resulta do acoplamento antiferromagnético entre os íons de Co^{2+} e Ir^{4+} [17].

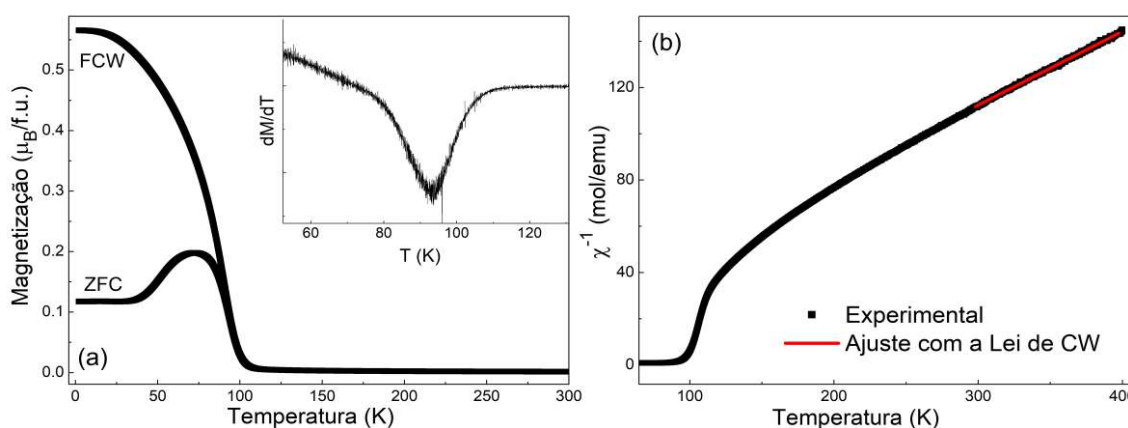


Figura 4.5: (a) Curvas ZFC-FCW de magnetização em função da temperatura do composto $x = 0$, medidas com campo magnético $H = 1000$ Oe. O *inset* mostra a derivada primeira da curva ZFC, evidenciando a temperatura de ordenamento magnético do material. (b) inversa da susceptibilidade magnética obtida a partir da curva ZFC, onde a linha vermelha corresponde ao ajuste da região PM com a Lei de CW.

As curvas ZFC-FCW da amostra $x = 0.5$ também são típicas de sistemas ferrimagnéticos, como mostra a Figura 4.6(a) a seguir. Comparando os resultados com os da amostra $x = 0$, nota-se uma diminuição da magnetização em baixas temperaturas, assim como da temperatura de ordenamento ($T_C \cong 70$ K). Tais diminuições com a dopagem são similares às observadas nas séries análogas $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CoIrO}_6$ [17] e $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoIrO}_6$ [19], estando provavelmente relacionadas ao aumento da ASD, que dificulta a percolação das interações de troca devido aos aumentos da competição de fases e da frustração magnética.

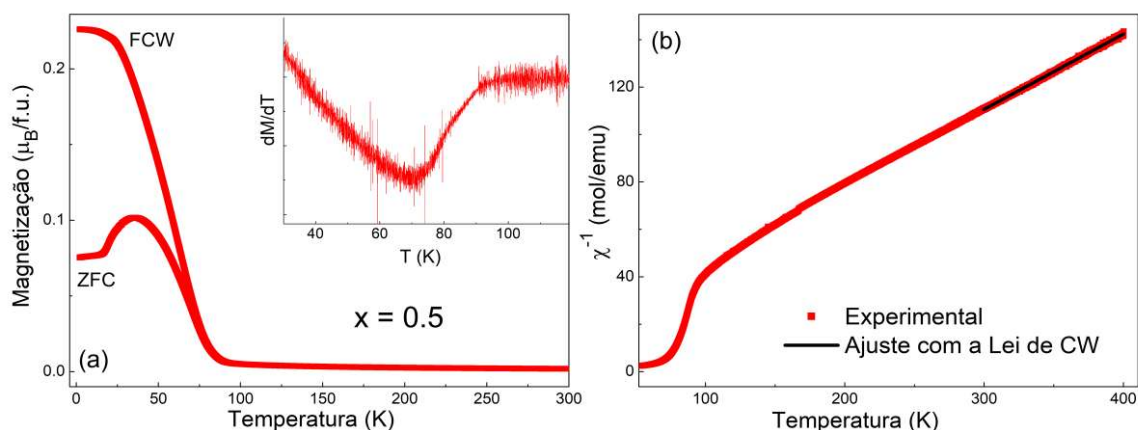


Figura 4.6: (a) Curvas ZFC-FCW de magnetização em função da temperatura do composto $x=0.5$, medidas com campo magnético $H = 1000$ Oe. O *inset* mostra a derivada primeira da curva ZFC, evidenciando a temperatura de ordenamento magnético do material. (b) inversa da susceptibilidade magnética obtida a partir da curva ZFC, onde a linha preta corresponde ao ajuste da região PM com a Lei de CW.

Para o composto $x = 1.0$, a acentuada redução da magnetização em comparação com as demais amostras não pode ser atribuída a variações da ASD, até mesmo porque, como visto na seção anterior, a desordem desta amostra é menor que a do composto $x = 0.5$. Além disso, como a Figura 4.7(a) mostra, as curvas ZFC-FCW não sugerem comportamento ferromagnético ou ferrimagnético. Em vez disso, elas apresentam um pico agudo típico de sistemas puramente antiferromagnéticos, cuja temperatura de Néel é, no caso, $T_N \cong 61$ K. Nota-se, ainda, uma anomalia nas curvas em aproximadamente 26 K, evidenciada no *inset* da Figura, e que poderia estar relacionada a acoplamentos de curto alcance como Co—Co/Ir—Ir ou ao surgimento de fase magnética vítrea. Aqui podemos especular que estas fases também podem estar presentes nas amostras $x = 0$ e 0.5 , onde seriam mascaradas pela magnetização mais intensa do acoplamento Co—O—Ir. Experimentos adicionais se fazem necessários para confirmar a origem de tal anomalia.

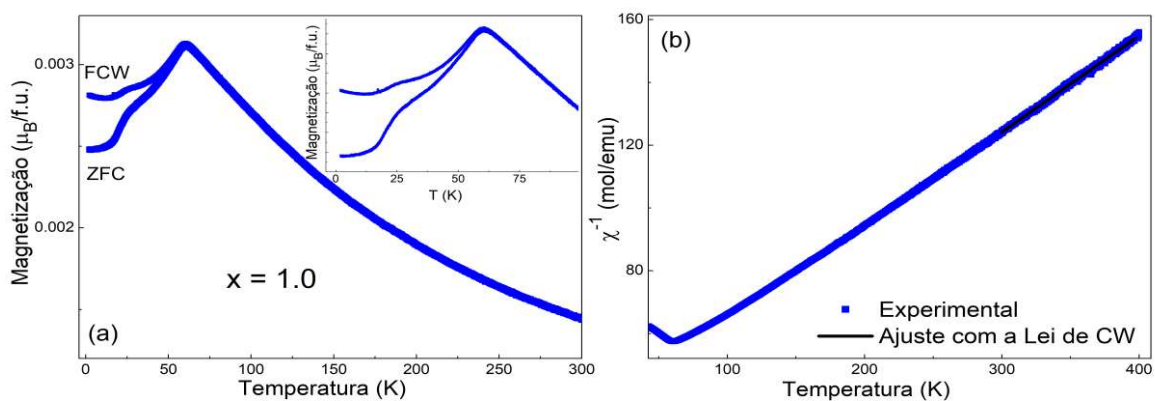


Figura 4.7: (a) Curvas ZFC-FCW de magnetização em função da temperatura do composto $x=1.0$, medidas com campo magnético $H = 1000$ Oe. O *inset* mostra a região de baixas temperaturas das curvas,

evidenciando uma anomalia em aproximadamente 26 K. (b) inversa da susceptibilidade magnética obtida a partir da curva ZFC, onde a linha preta corresponde ao ajuste da região PM com a Lei de CW.

Para uma análise mais profunda das propriedades eletrônicas e magnéticas da série, às regiões paramagnéticas (PM) das curvas da inversa da susceptibilidade magnética (χ^{-1}) em função da temperatura de cada amostra foram ajustadas à Lei de Curie-Weiss (CW), Equação 2.15, como mostrado nas Figuras 4.5(b), 4.6(b) e 4.7(b). Os principais parâmetros obtidos das medidas de magnetização estão disponíveis na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Principais parâmetros extraídos das curvas de magnetização em função da temperatura e de magnetização em função do campo magnético.

x	T_C/T_N (K)	Θ_{CW} (K)	μ_{ef} ($\mu_B/f.u.$)	μ_{cal} ($\mu_B/f.u.$)	H_C (kOe)	M_R ($\mu_B/f.u.$)
0	94	-53	5.0	5.1	17.7	0.67
0.5	70	-48	5.5	5.4	18.4	0.25
1.0	61	-104	5.1	4.8	0.2	0.01

O ajuste de χ^{-1} com a Lei de CW na curva do composto $x = 0$ resultou em uma temperatura de CW $\theta_{CW} = -53$ K. O sinal negativo indica que o acoplamento antiferromagnético é dominante neste material, corroborando com o comportamento ferrimagnético sugerido para este material. Discrepâncias entre o valor absoluto de θ_{CW} e T_C é comum em sistemas ferrimagnéticos, tendo sido também observadas em compostos similares como $La_{2-x}Ca_xCoIrO_6$ [17] e $La_{2-x}Sr_xCoIrO_6$ [19].

O momento magnético efetivo obtido do ajuste com a Lei de CW, μ_{ef} , foi de aproximadamente $5.0 \mu_B/f.u.$ para o composto $x = 0$. Tal resultado pode ser comparado com o valor estimado teoricamente, calculado a partir da expressão usualmente empregada para sistemas que apresentam dois ou mais íons magnéticos por fórmula unitária [39, 40]:

$$\mu_{calc} = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2 \dots} \quad (4.1)$$

Assumindo a configuração $La_2Co^{2+}Ir^{4+}O_6$ previamente estabelecida para o composto $x = 0$ através de experimentos de absorção de raios X [17], e considerando os momentos magnéticos individuais comumente observados para estes íons ($\mu_{Co^{2+}} = 4.8 \mu_B$ e $\mu_{Ir^{4+}} = 1.7 \mu_B$) [42], obtemos $\mu_{calc} = 5.1 \mu_B/f.u.$, bastante próximo do resultado experimental. A discreta diferença entre os dois resultados pode estar associada à desvios dos estados de

valência assumidos e/ou à supressão parcial dos momentos orbitais provocada pelo campo cristalino.

Para o composto $x = 0.5$, o ajuste da região paramagnética da curva de susceptibilidade com a Lei de CW resultou em $\theta_{CW} = -48$ K e $\mu_{ef} = 5.5 \mu_B/f.u.$. Novamente, o sinal negativo de θ_{CW} está de acordo com acoplamento antiferromagnético entre o Co e o Ir, que resulta em ferrimagnetismo. Com relação ao μ_{ef} obtido, aqui devemos lembrar que os 25% de substituição de La^{3+} por Ba^{2+} deve, necessariamente, levar ao aumento do estado de oxidação de ao menos um dos metais de transição, para garantir a neutralidade de carga do sistema. Deste modo, o aumento de μ_{ef} em relação ao composto $x = 0$ sugere que a dopagem leva ao aumento da valência do Co, uma vez que o momento individual do Co^{3+} na configuração HS é maior que a do Co^{2+} , enquanto que para o Ir^{5+} espera-se momento magnético nulo devido ao SOC [8,17,34,36]. Além disso, como visto na seção anterior, o aumento da valência do Co está de acordo com o aumento da ASD pois, caso a dopagem aumentasse o estado de oxidação do Ir, deveríamos esperar uma diminuição deste parâmetro. Assumindo valência mista para o íon de Co, ou seja, a configuração $La_{1.5}Ba_{0.5}Co^{2.5+}Ir^{4+}O_6$, e considerando os momentos individuais comumente observados para os íons Co^{2+} , Co^{3+} e Ir^{4+} ($\mu_{Co^{2+}} = 4.8 \mu_B$, $\mu_{Co^{3+}} = 5.4 \mu_B$ e $\mu_{Ir^{4+}} = 1.7 \mu_B$) [42], obtemos $\mu_{calc} = 5.4 \mu_B/f.u.$, novamente bastante próximo do resultado obtido experimentalmente.

Para o composto $x = 1.0$, o ajuste linear da região paramagnética da curva de susceptibilidade resulta em $\theta_{CW} = -104$ K e $\mu_{ef} = 5.1 \mu_B/f.u.$. A diminuição do μ_{ef} em relação à concentração $x = 0.5$ não pode ser explicada por um aumento adicional da valência do Co, pois nesse caso deveria ocorrer o aumento do momento efetivo. Além disso, para um hipotético aumento da valência do Co poderíamos esperar um aumento da ASD devido à menor diferença de carga entre os metais de transição e, como visto na seção anterior, a ASD diminui para este composto, sugerindo um aumento na diferença de estados de oxidação entre o Co e o Ir. Desta forma, o aumento da valência do Ir para o estado pentavalente, acompanhado do retorno do Co para o estado bivalente, é mais provável. Neste cenário, o momento magnético nulo do Ir^{5+} resultaria em acoplamento antiferromagnético entre os íons de Co^{2+} , o que explicaria perfeitamente o caráter puramente antiferromagnético observado nas curvas de magnetização. O $\mu_{calc} = 4.8 \mu_B/f.u.$ obtido a partir da Equação 4.1 é relativamente menor que o valor de $5.1 \mu_B/f.u.$ observado experimentalmente. Esta diferença pode estar associada a uma significativa contribuição

orbital causada pelo aumento da célula unitária que leva a uma redução do efeito de campo cristalino [12,13]. Além disso, desvios com relação aos estados de oxidação assumidos para os metais de transição nos cálculos, ou mesmo desvios do comportamento linear previsto pela Lei de CW, como já observado em outras perovskitas-duplas à base de Ir [35,48,49], não podem ser descartados.

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado foram realizadas à temperatura de 5 K em todas as amostras. As curvas resultantes estão disponíveis na Figura 4.8 a seguir.

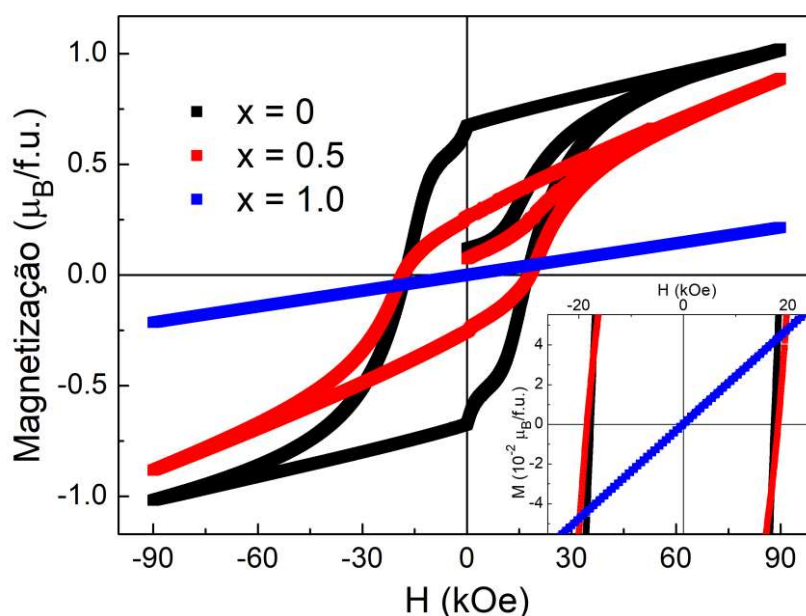


Figura 4.8: Curvas de magnetização em função do campo magnético, medidas à 5 K, nos compostos $x = 0$, 0.5 e 1.0. O *inset* apresenta uma visão ampliada da região de baixos campos, evidenciando os campos coercivos.

As curvas das amostras $x = 0$ e 0.5 apresentam magnetização remanente (M_R) e pronunciados campos coercivos (H_C), como usualmente observado em sistemas ferromagnéticos. Porém, os valores de magnetização atingidos são muito menores que o esperado para acoplamento ferromagnético entre o Co e o Ir. Além disso, não ocorre a saturação da magnetização mesmo sob ação de um campo magnético de 90 kOe, com as curvas aumentando linearmente na região de altos campos. Tais características são típicas de sistemas ferrimagnéticos, no caso resultando do acoplamento antiferromagnético entre o Co e o Ir. A diminuição da magnetização em altos campos e da M_R da amostra $x = 0.5$ em relação à $x = 0$ deve estar relacionada ao aumento da ASD. De fato, a maior inclinação da curva dessa amostra na região de altos campos sugere um maior volume de

acoplamentos de curto alcance como Co—Co e Ir—Ir, ou maior contribuição paramagnética, causadas pela ASD.

A curva de magnetização em função do campo para a amostra $x = 1.0$ é típica de sistemas antiferromagnéticos, com comportamento praticamente linear e negligíveis valores de M_R e H_C . Tais características endossam o cenário de um acoplamento antiferromagnético colinear entre os íons de Co^{2+} , uma vez que o Ir^{5+} ($5d^4$) apresenta momento magnético nulo devido ao SOC que quebra a degenerescência dos orbitais t_{2g} em um duplete $j_{\text{eff}} = 3/2$ completamente ocupado e um singlete $j_{\text{eff}} = 1/2$ vazio.

Para considerações finais a respeito da influência da estrutura cristalina no acoplamento magnético entre o Co^{2+} e o Ir^{5+} , reproduzimos a seguir as curvas de magnetização em função da temperatura e magnetização em função do campo magnético no composto LaCaCoIrO_6 , adaptadas da referência 26.

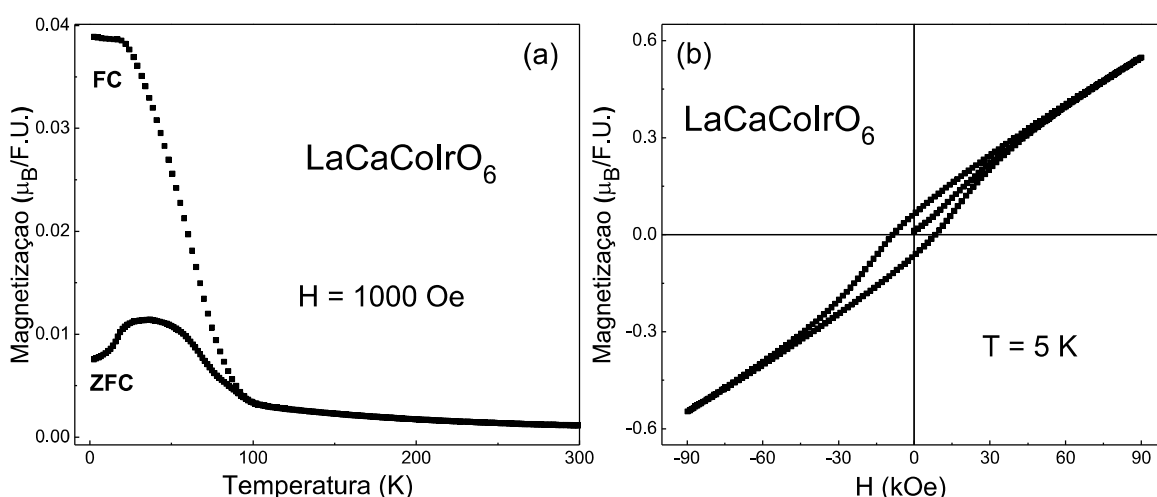


Figura 4.9: (a) Curvas ZFC-FCW de magnetização em função da temperatura medidas com campo $H = 1000$ Oe, no composto LaCaCoIrO_6 . (b) Curva de magnetização em função do campo magnético no composto LaCaCoIrO_6 . Figuras adaptadas da referência [26].

As curvas mostradas na Figura 4.9 para a perovskita LaCaCoIrO_6 são semelhantes às reportadas para o composto LaSrCoIrO_6 [19], e significativamente diferentes dos resultados observados para o LaBaCoIrO_6 nas Figuras 4.7 e 4.8. Qualitativamente, as curvas das amostras à base de Ca e Sr apresentam características de sistemas ferrimagnéticos. Porém, apesar de os valores de magnetização observados para estes compostos serem significativamente maiores que os do LaBaCoIrO_6 , eles ainda são muito baixos para estarem relacionados a um ferrimagnetismo colinear resultante de acoplamento antiferromagnético entre os íons de Co e Ir. A significativa diferença entre

as curvas não pode ser relacionada à variações dos estados de valência dos metais de transição pois, assim como no composto à base de Ba aqui investigado, nos compostos à base de Ca e Sr, as configurações Co^{2+} e Ir^{5+} também são dominantes [17,19]. Desta forma, o acoplamento antiferromagnético entre os íons de Co devido ao momento magnético nulo do Ir é o cenário mais provável para os três materiais, e as variações nas propriedades magnéticas devem estar relacionadas às diferentes propriedades estruturais entre os compostos, tendo em vista que o raio iônico do Ba^{2+} (1.61 Å) é significativamente maior que os do Ca^{2+} e Sr^{2+} (respectivamente, 1.34 Å e 1.41 Å) [18]. Como discutido na seção 4.1, a diminuição do raio iônico médio no sítio A de compostos com estrutura perovskita-dupla costuma causar a diminuição da simetria estrutural do sistema, levando à maiores distorções [4]. Assim, nos compostos à base de Ca e Sr, as mais pronunciadas distorções estruturais devem levar os momentos magnéticos dos íons de Co a se acomodarem em direções não colineares, resultando em *spin canting*. Já para o composto à base de Ba, a maior simetria estrutural e o maior espaçamento entre os íons permitem uma melhor acomodação colinear dos spins do Co, resultando no caráter puramente antiferromagnético aqui observado.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, sintetizamos com sucesso as concentrações $x = 0, 0.5$ e 1.0 da série de perovskitas-duplas $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$ por reação de estado sólido convencional, e investigamos suas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas por meio de experimentos de difração de raios X, magnetização em função da temperatura e magnetização em função do campo magnético, com enfoque especial na influência que a estrutura cristalina exerce nas propriedades magnéticas do sistema.

O refinamento da estrutura cristalina de cada composto, realizado utilizando o método de Rietveld, indicou que os compostos $x = 0$ e 0.5 apresentam simetria monoclínica, no grupo espacial $P2_1/n$, enquanto que o composto $x = 1.0$ se forma no grupo espacial triclínico $I-1$. O estudo detalhado da evolução estrutural da série também tornou evidente que o volume da célula unitária (V) do sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$ aumenta gradualmente à medida que concentração de Ba aumenta, estando de acordo com o fato de o raio iônico do Ba^{2+} ser significativamente maior que a do La^{3+} . Este aumento de V também se manifesta no sistemático aumento do ângulo de ligação Co—O—Ir . Por outro lado, foi observado que a ASD nos sítios do Co e Ir não evolui monotonicamente ao longo da série, aumentando da concentração $x = 0$ para a $x = 0.5$, e posteriormente diminuindo para $x = 1.0$. A evolução da ASD pode ser compreendida a partir das alterações nos estados de oxidação dos metais de transição causadas pela inserção de Ba^{2+} no sítio do La^{3+} . No composto não dopado, tem-se Co^{2+} e Ir^{4+} , com a significativa diferença entre os estados de oxidação dos metais de transição resultando em uma baixa ASD. No composto $x = 0.5$, os 25% de substituição química leva ao aumento da valência do Co, diminuindo a diferença de cargas entre os metais de transição e, conseqüentemente, aumentando a ASD. Já no composto $x = 1.0$ o aumento adicional da concentração de Ba leva ao aumento da valência do Ir para o estado pentavalente, enquanto que o Co retorna à configuração bivalente. Assim, a grande diferença de cargas leva à diminuição da ASD.

A evolução das propriedades magnéticas da série também pode ser explicada pelas variações nos estados de oxidação dos metais de transição. As medidas de magnetização mostraram que os compostos $x = 0$ e 0.5 apresentam comportamento ferrimagnético resultante do acoplamento antiferromagnético entre os íons de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ e Ir^{4+} , com uma menor magnetização do composto dopado sendo atribuída à sua maior ASD. Já para o

composto $x = 1.0$, a ausência de momento magnético no Ir^{5+} leva o sistema a apresentar antiferromagnetismo colinear entre os íons de Co^{2+} .

Como perspectivas futuras, experimentos de absorção de raios X permitiriam confirmar os estados de oxidação individuais do Co e Ir em cada composto da série, enquanto que experimentos de susceptibilidade magnética AC seriam importantes na verificação da origem da anomalia observada nas curvas ZFC-FCW do composto $x = 1.0$. Seria interessante, também, sintetizar e investigar outras concentrações da série, tais como $x = 0.25$ e $x = 0.75$, para uma descrição mais completa da evolução do sistema com a dopagem.

6. APÊNDICE

6.1. Produtos Diretamente Relacionados à Dissertação

1. C.A.S. Vieira, B.J. Santos, J.G. Duque, E.M. Bittar, L. Bufaiçal, Ba-substitution induced evolution of structural and magnetic properties of $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$ double perovskites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 636, 2025, 173678, ISSN 0304-8853, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2025.173678>.
2. C.A.S. Vieira, L. Bufaiçal. Evolução das propriedades estruturais e magnéticas induzidas pela substituição parcial de La por Ba na série de perovskitas duplas $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoIrO}_6$. In: VIII WORKSHOP DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DA UFG, 2025, Goiânia. Apresentação de pôster. Goiânia: Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, 2025.

6.2. As Regras de Hund

Segundo as regras de Hund, a distribuição dos elétrons em uma mesma camada atômica ocorre de modo a minimizar a energia total do sistema, obedecendo a três princípios fundamentais. Primeiramente, o estado mais estável é aquele em que o spin total S assume o maior valor permitido, em conformidade com o princípio de exclusão de Pauli. Em seguida, dentre os estados com maior S , o momento angular orbital total L deve ser maximizado. Por fim, o valor do momento angular total J depende do grau de ocupação da camada: quando ela está menos da metade preenchida, o estado de menor energia corresponde a $J = |L - S|$; quando está mais da metade preenchida, o valor energeticamente favorável é $J = L + S$. No caso particular de uma camada exatamente semipreenchida, a aplicação das duas primeiras regras conduz a $L = 0$, implicando diretamente que $J = S$.

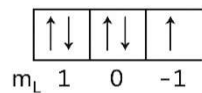
A primeira regra de Hund tem origem tanto no princípio de exclusão de Pauli quanto na interação eletrostática entre os elétrons. Como elétrons com o mesmo spin não podem ocupar o mesmo estado quântico, eles tendem a se distribuir espacialmente de forma mais afastada, reduzindo a repulsão coulombiana média. Dessa forma, configurações com spins paralelos apresentam energia potencial menor do que aquelas em que os spins estão antiparalelos. Um exemplo clássico é o íon Mn^{2+} , que possui cinco elétrons na subcamada $3d$. Como essa subcamada contém exatamente cinco orbitais distintos, cada elétron ocupa um orbital diferente, com todos os spins alinhados. Nessa configuração, o spin total é $S = 5/2$ e, como a soma dos números quânticos magnéticos orbitais é nula, o momento angular orbital total resulta em $L = 0$.

A segunda regra de Hund foi estabelecida a partir de análises teóricas e cálculos detalhados dos termos espectrais associados a diferentes configurações eletrônicas, como demonstrado nos estudos clássicos de Pauling e Wilson para a configuração p^2 . Esses cálculos mostraram que, para um dado valor de S , os estados com maior L são energeticamente favorecidos.

A terceira regra está relacionada ao acoplamento spin-órbita. Para um elétron isolado, a energia do sistema é minimizada quando o vetor spin e o momento angular orbital estão antiparalelos. Contudo, à medida que elétrons adicionais são inseridos em uma subcamada, os estados de menor energia disponíveis passam a ser ocupados

progressivamente. Assim, quando a subcamada se encontra mais da metade preenchida, o estado fundamental passa a corresponder a uma configuração em que o spin total e o momento angular orbital total estão paralelos.

Essas regras podem ser ilustradas por exemplos concretos. No íon Pr^{3+} , que possui dois elétrons na subcamada f , a primeira regra impõe a soma dos spins, resultando em $S = 1$. Entretanto, a restrição imposta pelo princípio de exclusão impede que ambos os elétrons ocupem estados com o mesmo valor máximo de número quântico orbital m_L , de modo que o maior valor permitido de L é 5, e não 6. Nesse caso, o momento angular total é dado por $J = |L - S| = 4$. Já no átomo de flúor, que apresenta cinco elétrons na subcamada p , obtém-se $S = 1/2$, $L = 1$ e, como a subcamada está mais da metade preenchida, o valor de J é $J = L + S = 3/2$, caracterizando o estado espectroscópico ${}^2P_{3/2}$.



7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu. *Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure*, Physical Review Letters 58, 908 (1987). DOI: 10.1103/PhysRevLett.58.908
- [2] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, and M. Trassin. *The evolution of multiferroics*, Nature Reviews Materials 1, 16046 (2016). DOI: 10.1038/natrevmats.2016.46
- [3] M. B. Salamon and M. Jaime. *The physics of manganites: Structure and transport*, Reviews of Modern Physics 73, 583 (2001). DOI: 10.1103/RevModPhys.73.583
- [4] S. Vasala, M. Karppinen. *$A_2B'B''O_6$ perovskites: A review*, Progress in Solid State Chemistry 43 1-36 (2015). DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2014.08.001
- [5] A. G. Silva, R. B. Pontes, M. Boldrin, H. V. S. Pessoni, L. S. I. Veiga, J. R. Jesus, H. Fabrelli, A. R. C. Gonzaga, E. M. Bittar, and L. Bufaiçal. *Near-room-temperature ferrimagnetism and half-metallicity in disordered $Ca_{1.5}La_{0.5}MnRuO_6$* , Physical Review B 110, 144415 (2024). DOI: 10.1103/PhysRevB.110.144415
- [6] L. T. Coutrim, D. Rigitano, C. Macchiutti, T. J. A. Mori, R. Lora-Serrano, E. Granado, E. Sadrollahi, F. J. Litterst, M. B. Fontes, E. Baggio-Saitovitch, E. M. Bittar, and L. Bufaiçal. *Zero-field-cooled exchange bias effect in phase-segregated $La_{2-x}A_xCoMnO_{6-\delta}$ ($A = Ba, Ca, Sr$; $x = 0, 0.5$)*, Physical Review B 100, 054428 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevB.100.054428
- [7] D. Serrate, J. M. De Teresa and M. R. Ibarra. *Double perovskites with ferromagnetism above room temperature*, Journal of Physics: Condensed Matter 19, 023201 (2007). DOI: 10.1088/0953-8984/19/2/023201
- [8] B. J. Kim, H. Ohsumi, T. Komesu, S. Sakai, T. Morita, H. Takagi, and T. Arima. *Phase-sensitive observation of a spin-orbital Mott state in Sr_2IrO_4* , Science 323, 1329 (2009). DOI: 10.1126/science.1167106
- [9] K. Samanta, F. M. Ardito, N. M. Souza-Neto, and E. Granado. *First-order structural transition and pressure-induced lattice/phonon anomalies in Sr_2IrO_4* , Physical Review B 98, 094101 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.98.094101
- [10] G. Cao, T. F. Qi, L. Li, J. Terzic, S. J. Yuan, L. E. DeLong, G. Murthy, and R. K. Kaul. *Novel Magnetism of $Ir^{5+}(5d^4)$ Ions in the Double Perovskite Sr_2YrO_6* , Physical Review Letters 112, 056402 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.056402

- [11] M. Abbate, J. C. Fuggle, A. Fujimori, L. H. Tjeng, C. T. Chen, R. Potze, G. A. Sawatzky, H. Eisaki, S. Uchida. *Electronic structure and spin-state transition of LaCoO₃*, Physical Review B 47, 16124 (1993). DOI: 10.1103/PhysRevB.47.16124
- [12] B. Raveau and M. Motin Seikh, *Cobalt Oxides: From Crystal Chemistry to Physics* (Wiley-VCH, Weinheim, 2012).
- [13] J. Song, B. Zhao, L. Yin, Y. Qin, J. Zhou, D. Wang, W. Song, and Y. Sun. Reentrant spin glass behavior and magnetodielectric coupling of an Ir-based double perovskite compound, La₂CoIrO₆, Dalton Transactions 46, 11691 (2017). DOI: 10.1039/C7DT02254A
- [14] S. Lee, M. C. Lee, Y. Ishikawa, P. Miao, S. Torii, C. J. Won, K. D. Lee, N. Hur, D. Y. Cho, and T. Kamiyama. *Magnetoelastic octahedral breathing mode in the ferrimagnetic La₂CoIrO₆ double perovskite*, Physical Review B 98, 104409 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.98.104409
- [15] M. C. Lee, S. Lee, C. J. Won, K. D. Lee, N. Hur, J. L. Chen, D. Y. Cho, and T. W. Noh. *Hybridized orbital states in spin-orbit coupled 3d–5d double perovskites studied by x-ray absorption spectroscopy*, Physical Review B 97, 125123 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.97.125123
- [16] L. T. Coutrim, D. C. Freitas, M. B. Fontes, E. Baggio-Saitovitch, E. M. Bittar, E. Granado, P. G. Pagliuso, L. Bufaiçal. *Structural and magnetic Properties of the La_{2-x}Ca_xCoIrO₆ double perovskite series*, Journal of Solid State Chemistry 221, 373-377 (2015). DOI: 10.1016/j.jssc.2014.10.019
- [17] L. Bufaiçal, E. Sadrollahi, F. J. Litterst, D. Rigitano, E. Granado, L. T. Coutrim, E. B. Araújo, M. B. Fontes, E. Baggio-Saitovitch, and E. M. Bittar. *Effect of structural and magnetic disorder on the 3d-5d exchange interactions in La_{2-x}Ca_xCoIrO₆*, Physical Review B 102, 024436 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.102.024436
- [18] R. D. Shannon. *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*, Acta Crystallographica A32, 751 (1976). DOI: 10.1107/S0567739476001551
- [19] N. Narayanan, D. Mikhailova, A. Senyshyn, D. M. Trots, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, H. Fuess, and H. Ehrenberg. *Temperature and composition dependence of crystal structures and magnetic and electronic properties of the double perovskites La_{2-x}Sr_xCoIrO₆ (0 ≤ x ≤ 2)*, Physical Review B 82, 024403 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.024403
- [20] P. D. Battle, T. C. Gibb, C. W. Jones, F. Studer. *Spin-glass behavior in Sr₂FeRuO₆ and BaLaNiRuO₆: A comparison with antiferromagnetic BaLaZnRuO₆*, Journal of Solid State Chemistry 78, 281 (1989). DOI: 10.1016/0022-4596(89)90109-6

- [21] VON DREELE, R. B.; LARSON, A. C. *General structure analysis system (GSAS)*. Los Alamos Natl. Lab. Rep. LAUR, v. 748, p. 86-748, 2004.
- [22] Brian H. Toby. *R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?*, Powder Diffraction 21, 67 (2006). DOI: 10.1154/1.2179804
- [23] D. Giovanni. Optical-spin dynamics in organic-inorganic lead halide perovskites. Nanyang Technological University. Tese (2017). DOI:10.13140/RG.2.2.35356.59523
- [24] M. U. Rehman *et al.* Magnetic and Optical Properties of Double Perovskite Compounds: A First Principle Approach. Crystals 12, 1597 (2022). DOI: 10.3390/cryst12111597
- [25] J. B. Depianti. Estudo de Propriedades Estruturais e Magnéticas em Compostos de $\text{Ca}(2-x)\text{A}(x)\text{MnReO}_6$ com $\text{A} = \text{Y}, \text{Ce}$. Universidade Federal do Espírito Santo, Tese (2013).
- [26] L. coutrim, Investigação do Efeito Exchange Bias Espontâneo nos Óxidos $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoMnO}_6$, com $\text{A} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$, Universidade Federal de Goiás. Tese (2019).
- [27] Guimarães, A. P., & Oliveira, I. S. (2009). Magnetismo e ressonância magnética em sólidos. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo.
- [28] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. Introduction to magnetical materials. [S.l.]: New Jersey, 2009. 91-161 p. DOI: 10.1002/9780470386323
- [29] L. T. Coutrim. Propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos óxidos $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CoIrO}_6$. 2015. 77 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2015.
- [30] BAYM, G. Lectures on Quantum Mechanics. [S.l.]: New York, 1969. DOI: 10.1201/9780429499265
- [31] GOODENOUGH, J. B. Magnetism and the chemical bond. [S.l.]: New York, 1963.
- [32] TOBY, B. H. Expgui, a graphical user interface for gsas. J. Appl. Cryst, v. 34, n. 210, 2001. DOI: 10.1107/S0021889801002242
- [33] YOUNG, R. A. The Rietveld Method. [S.l.]: Oxford University Press, 1995. DOI: 10.1002/CRAT.2170300412
- [34] BHOWAL, Sayantika; DASGUPTA, Indra. Spin-orbit effects in pentavalent iridates: models and materials. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 33, n. 45, p. 453001, 2021. DOI: 10.1088/1361-648X/ac1aed
- [35] G. Cao, T. F. Qi, L. Li, J. Terzic, S. J. Yuan, L. E. DeLong, G. Murthy, and R. K. Kaul. *Novel Magnetism of Ir^{5+} ($5d^4$) Ions in the Double Perovskite Sr_2YIrO_6* . Physical Review Letters 112, 056402 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.056402

- [36] K. Pajskr, P. Novák, V. Pokorný, J. Kolorenc, R. Arita, and J. Kunes. *On the possibility of excitonic magnetism in Ir double perovskites*. Physical Review B 93, 035129 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.035129
- [37] M. A. Laguna-Marco, E. Arias-Egido, C. Piquer, V. Cuartero, L. Hernández-López, P. Kayser, J. A. Alonso, J. A. T. Barker, G. Fabbris, C. A. Escanhoela Jr., and T. Irifune. *Magnetism of Ir⁵⁺-based double perovskites: Unraveling its nature and the influence of structure*. Physical Review B 101, 014449 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.101.014449
- [38] SOUSA, Lázaro Luis de Lima. *Estudo da dupla Perovskita La₂MnFeO₆ preparada por reação de estado sólido*. 2018. 145f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.
- [39] TAGUCHI, H. Spin state of cobalt ion in Nd(Cr_{1-x}Co_x)O₃. Journal of Solid State Chemistry, v. 122, n. 2, p. 297–302, 1996.
- [40] CORREDOR, L. T. et al. Magnetic, structural and morphological characterization of Sr₂GdRuO₆ double perovskite. Journal of Modern Physics, p. 154–157, 2011.
- [41] NIEBIESKIKWIAT, D. et al. High-temperature properties of the Sr₂FeMoO₆ double perovskite: Electrical resistivity, magnetic susceptibility, and esr. Physical Review B, v. 62, n. 3340, 2000.
- [42] ASHCROFT, Neil W.; MERMIN, N. David. Solid state. Physics (New York: Holt, Rinehart and Winston) Appendix C, v. 1, 1976.
- [43] Jiles, D. (2015). Introduction to Magnetism and Magnetic Materials (3rd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b18948>
- [44] KITTEL, Charles. *Introduction to Solid State Physics*. 8. ed. Hoboken: Wiley, 2005.
- [45] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. Elements of X-ray diffraction third edition prentice hall upper saddle river. Prince Hall, 2001.
- [46] WEST, Anthony R. Solid state chemistry and its applications. John Wiley & Sons, 2022.
- [47] FRANCO, Victorino; DODRILL, Brad (Ed.). Magnetic measurement techniques for materials characterization. Springer Nature, 2021.
- [48] J. Terzic, H. Zheng, Feng Ye, H. D. Zhao, P. Schlottmann, L. E. De Long, S. J. Yuan, and G. Cao. *Evidence for a low-temperature magnetic ground state in double-perovskite iridates with Ir⁵⁺ (5d⁴) ions*, Physical Review B 96, 064436 (2017).
- [49] Klaus K. Wolff, Liu Hao Tjeng, Martin Jansen. *The new ordered double perovskite SrLaCuIrO₆*, Solid State Communications 289, 43-46 (2019).