



Universidade Federal do Maranhão
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

TESE DE DOUTORADO

**Efeito da Dopagem de Bário nas
Propriedades da Perovskita Dupla
 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$**

Aluno: Diego Augusto Batista Barbosa

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal

São Luís

2015

Diego Augusto Batista Barbosa

**Efeito da Dopagem de Bário nas
Propriedades da Perovskita Dupla
 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$**

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós Graduação em
Física da Universidade Federal do
Maranhão como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor em
Física.

São Luís

2015

Barbosa, Diego Augusto Batista.

Efeito da dopagem de bário nas propriedades da perovskita dupla $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ /
Diego Augusto Batista Barbosa. – São Luís, 2015.

154 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: Carlos William de Araujo Paschoal

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-
Graduação em Física, 2015.

1. Multiferróicos. 2. Propriedades magnéticas. 3. Dopagem. I. Título.

CDU 549.641

Diego Augusto Batista Barbosa

Efeito da Dopagem de Bário nas Propriedades da Perovskita Dupla $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós Graduação em Física
da Universidade Federal do Maranhão
como requisito parcial para obtenção do

Aprovada em ____/____/____

Banca Examinadora

Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal (Orientador)
Departamento de Física – UFC

Prof. Dr. Eder Nascimento Silva
Departamento de Física – UFMA

Prof. Dr. Alan Silva de Menezes
Departamento de Física – UFMA

Prof. Dr. Manuel Henrique Lente
Departamento de Física – UNIFESP

Prof. Dr. Roberto Luiz Moreira
Departamento de Física - UFMG

À minha Ana Paula

“O Universo não é uma idéia minha. A minha idéia do Universo é que é uma idéia minha.”

Fernando Pessoa

"Não devemos ter medo de inventar seja o que for. Tudo o que existe em nós existe também na natureza, pois fazemos parte dela.

Pablo Picasso

“Tudo deveria se tornar o mais simples possível, mas não simplificado.”

Albert Einstein

Agradecimentos

Aprendemos a identificar as pessoas preciosas na nossa vida quando, a cada conquista alcançada, nos pegamos agradecendo às mesmas pessoas. São essas pessoas que realmente fazem diferença na nossa vida, que nos ajudam nas maiores dificuldades e que desfrutam dos momentos verdadeiramente felizes. Muito mais do que ciência, são princípios e valores que tornam a vida plena e o cotidiano me ensinou isso. Esse trabalho é fruto de muitas e muitas mãos, que direta ou indiretamente, de longe ou de perto, contribuíram com amor, companheirismo, amizade, trabalho, fé e perseverança, para que eu pudesse ser quem sou hoje e me ensinar o que sei da vida, da Natureza e das pessoas.

Agradeço primeiramente, ao meu orientador Carlos William de Araújo Paschoal por toda trajetória conquistada até hoje. Sem ele, eu não teria metade do conhecimento ou do exemplo de profissional e pessoa que é para mim. Além de meu mentor, um verdadeiro amigo.

Agradeço ao meu co-orientador Prof. Dr. Michael Wayne Lufaso e sua família por toda orientação e suporte durante o ano do Doutorado-Sanduiche na University of North Florida (UNF). O período que passei trabalhando em seu laboratório, sua competência, dedicação e os amigos que fiz (Dr. Daniel Arenas, Daniel Chica, Jessica Wilson e William Wardley) são referências que levarei comigo para sempre.

Agradeço a toda minha família pela compreensão, apoio, motivação e fé que depositaram em mim para que eu pudesse estudar e chegar até aqui. Minha

guerreira mãe, Maria Inilene Cutrim Batista e ao meu pai Raimundo da Silva Barbosa (*in memorian*), meus irmãos: Elza e Max, meus tios e tias, sem exceção, que me ensinaram a me manter firme e determinado em busca dos meus objetivos.

Agradeço à minha esposa Ana Paula e sua família por todo amor que recebi até hoje, compreensão, carinho, respeito e admiração. E tenho certeza que ela sabe que tudo que faço é por nós e que a amo acima de tudo.

Agradeço aos amigos, sem exceção, que estão longe ou perto, que eu vejo raramente ou no cotidiano, pois eles, independente da hora, sempre me dão bons motivos para rir e esquecer um pouco das atribuições do dia-a-dia, como só os verdadeiros amigos sabem fazer. Em especial os amigos do laboratório: Rodolpho, Flávio, Ariel, Rosivaldo, Antônio, Manoel Jr.,

Agradeço aos Prof. Dr. Marcos Vinicius, Prof. Dr. Roberto Moreira (UFMG), Prof. Dr. Xavi Marti , Dra. Helena Reichlova por todo apoio técnico e discussões que fizeram esse trabalho crescer em qualidade.

Agradeço a Dra. Cristiane Aparecida da Silva do Laboratório Nacional de Nanotecnologia Brasileira para Pesquisa em Energia e Materiais (LNNano) pelo suporte técnico durante as medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons excitados Raios-X (XPS).

Agradeço a todos os meus professores, que desde a graduação me proporcionaram um bom nível de amadurecimento intelectual, sempre buscando extrair o máximo de minha capacidade e pelas ricas e valiosas discussões e sugestões durante o trabalho científico.

Agradeço às minhas amigos da Secretaria da PPGF, Josy, João, Angra e Lucimary por desmistificarem os trâmites burocráticos e pela cortesia com que sempre me trataram.

Agradeço às agências de fomento: CAPES, FAPEMA e CNPq pelo suporte financeiro durante a realização deste trabalho.

Agradeço a Deus acima de tudo por permitir toda essa jornada.

Resumo

Materiais multiferróicos apresentam coexistência de, pelo menos, duas ordens ferróicas em uma monofase. As manganitas de terras-raras com estrutura de perovskita dupla são materiais multiferróicos que têm sido extensivamente estudados na última década, desde a descoberta da magnetocapacitância na $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ (LNMO). Ademais, a busca por um semicondutor ferromagnético à temperatura ambiente tem atraído muita atenção devido a suas aplicações diretas em Spintrônica para desenvolvimento de computadores quânticos. A LNMO é um multiferróico semicondutor ferromagnético cuja temperatura de Curie é perto da temperatura ambiente ($T_c \sim 280$ K), o que permite sua aplicação em dispositivos magnéticos que podem ser controlados por campos elétricos. Neste trabalho, dopamos a LNMO com diferentes concentrações de bário para investigar os efeitos nas propriedades estruturais, magnéticas e vibracionais. Os resultados mostram que mesmo uma pequena concentração de bário aumenta a resposta magnética devido ao aumento do ordenamento estrutural bem como muda a simetria da LNMO, enquanto que a temperatura de Curie e os estados de oxidação não são alterados. Usando os resultados do acoplamento *spin*-fônon e da espectroscopia no infravermelho pudemos concluir que o ordenamento estrutural é responsável pelo aumento do momento magnético e que a constante dielétrica colossal da LNMO tem origem puramente extrínseca.

Palavras-chave: Multiferróicos. Dopagem. Propriedades Magnéticas.

Abstract

Multiferroic materials show at least two different ferroic orders in a single phase. Rare earth manganites with double perovskite structure are multiferroic materials that have been extensively studied in last decade since magnetocapacitance discovery in $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ (LNMO). The pursuit of ferromagnetic semiconductor at room temperature has attracted much attention due to immediate application in Spintronics at quantum computers development. LNMO is a ferromagnetic semiconductor multiferroic with Curie temperature ($T_c \sim 280$ K) close to room temperature what enables its application in magnetic devices which can be controlled by electric fields. In this investigation we doped LNMO with different Ba concentrations to observe the effects on structural, magnetic and vibrational properties. The results shows that even a small Ba doping enhances the magnetic response due to increase in structural ordering, as well as change the symmetry, while the Curie temperature and oxidation states do not change. Using spin-phonon coupling and infrared spectroscopy results we can conclude that structural ordering is responsible for magnetic moment enhancement and LNMO's the giant dielectric constant has pure extrinsic origin.

Keywords: Multiferroics. Doping. Magnetic Properties.

Lista de Figuras

- Figura 1 - Requisitos para obtenção de um material multiferróico magnetoelétrico....2
- Figura 2 - (a) Cella unitária da estrutura da perovskita ideal $Pm\bar{3}m$ (b) Vista do poliedro ao redor do íon A (c) Vista conjugada das duas estruturas.....5
- Figura 3 - Projeções de duas celas unitárias ao longo do eixo c representando os sistemas de rotações $a^0a^0c^-$ (a) e $a^0a^0c^+$ (b).....7
- Figura 4 - Simetrias acessíveis à simetria aristotípica $Pm\bar{3}m$ através de transições de fase de primeira e segunda ordens, para perovskitas complexas $AB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$. Linhas tracejadas representam transições de fase primeira ordem e linhas cheias as transições de fase de segunda ordem.....8
- Figura 5 – Cella unitária da perovskita complexa, de ordenamento 1:1, com simetria cúbica pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$9
- Figura 6 - Relações de grupo e subgrupo da simetria aristotípica $Fm\bar{3}m$, para perovskitas duplas ordenadas $A_2B'B''O_6$. Linhas tracejadas representam transições de fase primeira ordem e linhas cheias as transições de fase de segunda ordem. 10
- Figura 7 – Interações possíveis na La_2NiMnO_6 : (a) interação de supertroca estática, (b) interação de supertroca vibrônica, (c) interação antiferromagnética. Os orbitais p do oxigênio foram omitidos por simplicidade..... 15
- Figura 8 - Estimativa do aumento linear da temperatura de Curie em termos do raio iônico dos íons de terra-rara nas amostras RE_2NiMnO_6 17
- Figura 9 – (a) Evolução do padrão difratométricos da La_2NiMnO_6 com o aumento da temperatura de calcinação. (b) Detalhe do pico principal..... 20
- Figura 10 - Diagrama da síntese por reação de estado sólido..... 20
- Figura 11 – (a) Padrões difratométricos das amostras sintetizadas e (b) detalhe do pico em torno de 33° evidenciando a mudança da fase predominante: as barras laranja mostram planos de reflexão da fase trigonal e as barras verdes da fase monoclínica. 27

Figura 12 - Perspectivas das celas unitárias (a)-(c) monoclinica e (d)-(f) trigonal das amostras sintetizadas.....	29
Figura 13 - Refinamento Rietveld dos padrões difratométricos das amostras sintetizadas.	31
Figura 14 - Relação das frações de massas de cada fase com dependência da dopagem (as barras de erros são da ordem de 0,1%)	32
Figura 15 - (a)-(c) Parâmetros de rede das celas monoclinica e trigonal extraídos do refinamento Rietveld, (d) Fator de Tolerância calculado para os percentuais de dopagem (e) Ângulos de supertroca da ligação Ni ²⁺ -O-Mn ⁴⁺ , (f) Parâmetro de distorção dodecaedral na sub-rede do lantânio (todas as linhas tracejadas são guias para os olhos).....	34
Figura 16 - Gráfico de Williamson-Hall para as amostras sintetizadas levando em consideração apenas as reflexões mais intensas.....	35
Figura 17 - (a) Dependência do <i>microstrain</i> com a dopagem (b) dependência do tamanho de cristalito com a dopagem.	36
Figura 18 - Dependência da temperatura de Curie com a temperatura.....	38
Figura 19 - Dependência da temperatura de Curie com o fator de tolerância.	39
Figura 20 - Curvas de histerese das amostras sintetizadas.....	40
Figura 21 - Dependência do momento magnético calculado com a dopagem (a linha tracejada é guia para os olhos).....	42
Figura 22 – Imagens de microscopia das partículas nanométricas nas amostras: (a) LNMO, (b) LB1NMO, (c) LB2NMO, (d) LB5NMO, (e) LB10NMO, (f) LB20NMO.	43
Figura 23 - Micrografias dos grãos das amostras: (a) LNMO, (b) LB1NMO, (c) LB2NMO, (d) LB5NMO, (e) LB10NMO, (f) LB20NMO.....	44
Figura 24 - Distribuições de tamanhos de partículas das amostras: (a)LNMO, (b) LB1NMO, (c) LB2NMO, (d) LB5NMO, (e) LB10NMO, (f) LB20NMO.....	45
Figura 25 -Absorção na borda K do (a)Ni e (b)Mn.	47
Figura 26 - Ajuste do espectro de absorção de Raios-X na borda K do Níquel na região de XANES das amostras sintetizadas.....	49

Figura 27 - Frações dos estados de oxidação do níquel com dependência da dopagem.	50
Figura 28 – Espectros de energia do Manganês 3s das amostras sintetizadas: (a)LNMO; (b)LB1NMO; (c)LB2NMO; (d)LB5NMO; (e)LB10NMO; (f)LB20NMO..	52
Figura 29 – Espectros de energia do Manganês 2p _{3/2} das amostras sintetizadas: (a)LNMO; (b)LB1NMO; (c) LB2NMO;(d)LB5NMO;(e) LB10NMO; (f) LB20NMO.	54
Figura 30 – Frações dos estados de oxidação de manganês presentes nas amostras sintetizadas com dependência da dopagem.	56
Figura 31 - Espectros Raman normalizados à temperatura ambiente das amostras sintetizadas.	58
Figura 32 - Ajuste do espectro à temperatura ambiente das amostras (a) não-dopada e (b) dopada a 5%.	61
Figura 33 - Dependência das larguras dos modos de estiramento com a dopagem. ...	62
Figura 34 - Amolecimento dos modos de estiramento simétrico das amostras (a) LNMO, (b) LB1NMO, (c) LB2NMO e (d) LB5NMO (as linhas tracejadas são guias para os olhos).	64
Figura 35 - Dependência do número de onda do modo de estiramento simétrico (A _g) com a temperatura.	67
Figura 36 - Espectros infravermelho à temperatura ambiente das amostras sintetizadas.	71
Figura 37 - Funções dielétricas das amostras sintetizadas: (a) Parte real da condutividade óptica (≈ frequência dos modos TO) (b) Inverso da parte imaginária da função dielétrica (frequência dos modos LO).	72
Figura 38 - Ajuste numéricos dos espectros de infravermelho à temperatura ambiente das amostras sintetizadas, as linhas sólidas são os ajustes calculados e os pontos abertos são os dados observados.	75
Figura 39 – Modos vibracionais: (a) Modo de Slater, (b) Modo de Axe e (c) Modo de Last.	79
Figura 40 - Dependência do fator de qualidade com a dopagem de bário.	82

Figura 41 – Fator de qualidade normalizado escalonado com a interpolação das funções de momento magnético e frequência característica (a linha pontilhada é guia para os olhos).....	85
Figura 42 - Representação esquemática da reflexão dos raios X em dois planos cristalinos.....	119
Figura 43 - Perspectiva longitudinal de um tubo de Raios X convencional, retirado de [185].....	120
Figura 44 - Origem atômica dos raios X.....	121
Figura 45 - Espectro do coeficiente de absorção do Ni na borda K para o LaNiO_3 , mostrando as regiões de pré-borda, borda e pós borda de absorção.	125
Figura 46 - Representação esquemática dos fônons nos espalhamentos Rayleigh e Raman.....	129
Figura 47 - Representação esquemática dos níveis de energia nos espalhamentos Rayleigh e Raman.....	130
Figura 48 - Espectro genérico de espalhamento Raman.....	131

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Posições cristalográficas da perovskita ideal ABX_3	5
Tabela 2 - Quadro das amostras sintetizadas e seus respectivos rótulos.	21
Tabela 3- Parâmetros microestruturais extraídos dos dados de MEV.....	45
Tabela 4 - Parâmetros dos ajustes dos espectros do Mn 3s e Mn 2p _{3/2} , respectivamente. Os picos observados foram separados por espectro: posição dos picos (eV), largura (eV), percentual da Área (%) e componente de separação espectral (eV).....	55
Tabela 5 - Distribuição de modos calculada para a fase trigonal pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}$	59
Tabela 6 - Distribuição de modos calculada para a fase monoclinica pertencente ao grupo espacial $P21/n$	59
Tabela 7 - Parâmetros calculados com o ajuste pelo modelo de Balkanski (ω_0 , C) e Amrani(T_A , $\Delta\omega$, γ).....	68
Tabela 8 – Frequências dos modos transversais (ω_{TO} , cm ⁻¹), força dielétrica ($\Delta\epsilon$) e frequências de plasma (Ω_p , cm ⁻¹) dos modos observados nas amostras.....	77
Tabela 9 - Constantes dielétricas (ϵ_0 , ϵ_∞), perdas dielétricas ($\tan\delta$), fator de qualidade em 10 GHz (Q) e densidades relativas calculadas para as amostras La _{2-x} Ba _x NiMnO ₆	81
Tabela 10 – Parâmetros utilizados no cálculo da curva de interpolação para o fator de qualidade.....	84
Tabela 11 - Posições atômicas e parâmetros de rede refinados da amostra La ₂ NiMnO ₆ (%Ba=0%)	103
Tabela 12 - Posições atômicas e parâmetros de rede refinados da amostra La _{1,98} Ba _{0,02} NiMnO ₆ (%Ba=1%).....	104

Tabela 13 - Posições atômicas e parâmetros de rede refinados da amostra $\text{La}_{1,96}\text{Ba}_{0,04}\text{NiMnO}_6$ (%Ba=2%).....	105
Tabela 14 - Posições atômicas e parâmetros de rede refinados da amostra $\text{La}_{1,90}\text{Ba}_{0,10}\text{NiMnO}_6$ (%Ba=5%).....	106
Tabela 15 - Posições atômicas e parâmetros de rede refinados da amostra $\text{La}_{1,80}\text{Ba}_{0,20}\text{NiMnO}_6$ (%Ba=10%).....	107
Tabela 16 - Posições atômicas e parâmetros de rede refinados da amostra $\text{La}_{1,60}\text{Ba}_{0,40}\text{NiMnO}_6$ (%Ba=20%).....	108
Tabela 17 - Comprimentos de ligações calculados nos sítios A e B das amostras $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiMnO}_6$ ($0 \leq x \leq 0,4$)($0\% \leq \% \text{Ba} \leq 20\%$).	109
Tabela 18 - Parâmetros de dispersão para o ajuste numérico dos espectros das amostras $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiMnO}_6$	110

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Perovskitas	4
1.2	Multiferróicos com estrutura perovskita	11
1.3	Ferromagnetismo na perovskita dupla $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$	14
2	Metodologia	18
2.1	Síntese	19
2.2	Difração de Raios-X	21
2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	22
2.4	Magnetometria	22
2.5	Espectroscopia de Absorção de Raios-X Dispersivo (XANES)	23
2.6	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)	24
2.7	Espectroscopia Vibracional	25
2.7.1	Espectroscopia Raman	25
2.7.2	Espectroscopia no Infravermelho	26
3	Resultados e Discussões	27
3.1	Difração de Raios-X	27
3.2	Magnetometria	37
3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
3.4	Espectroscopia de Absorção de Raios-X Dispersiva (XANES)	46

3.5	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)	51
3.6	Espectroscopia Raman	57
3.7	Espectroscopia no Infravermelho	70
4	Conclusões	86
5	Perspectivas	89
	Referências	90
	Apêndice A	103
	Tabelas do Refinamento Rietveld	103
	Apêndice B	110
	Tabelas do ajuste do Infravermelho	110
	Apêndice C	113
	Fundamentação Teórica	113
	Síntese e Método Cerâmico	113
	Difração de Raios X	118
	Espectroscopia de Absorção de Raios-X Dispersivo (XANES)	124
	Espectroscopia Raman	128
	Artigos Publicados	136

1 Introdução

Materiais multiferróicos são definidos como materiais que possuem acoplamento de pelo menos duas das três ordens ferróicas usuais (ferromagnetismo, ferroeletricidade e ferroelasticidade) em uma mesma fase [1]. Posteriormente a definição de multiferróicos foi expandida para incluir o ordenamento antiferromagnético e ferrotoroidal, este último recentemente descoberto [2]. Além disso, a procura por ordenamento ferroelástico foi reduzida pelos interesses científicos atuais que se concentram mais na investigação da relação ordenamento elétrico e magnético [2,3].

Quando ocorre acoplamento desses ordenamentos de forma intrínseca ou mediada via *strain*, temos a presença do efeito magnetoelétrico [2]. Por outro lado, existem também os análogos dielétrico, capacitivo e resistivo do efeito magnetoelétrico: os efeitos magnetodielétrico, magnetocapacitivo e magnetoresistivo que mostram a influência do campo magnético nas propriedades dielétricas, capacitivas e resistivas dos materiais, respectivamente [4–6]. Porém, a presença de tais efeitos é insuficiente para atestar o comportamento multiferróico [7].

Os multiferróicos magnetoelétricos têm atraído bastante interesse devido à possibilidade de controlar propriedades magnéticas via campo elétrico e vice-versa em um único material o que, de forma geral, apresenta aplicações com grande potencial tecnológico que vão desde avanços notáveis como o desenvolvimento da spintrônica usada para fabricação de computadores quânticos e criação de memórias multiferróicas voláteis para computação [8–11], até tecnologias de aplicações mais corriqueiras como sensores, atuadores e filtros sintonizáveis [12–16]. Todo esse potencial tecnológico torna a busca por materiais multiferróicos um campo de pesquisa bastante profícuo desde o começo da década passada [13,17,18].

Apesar de bastante investigados os multiferróicos magnetoelétricos são materiais raros sendo sua escassez determinada por fatores que incluem simetria, propriedades eletrônicas e químicas. A Figura 1 ilustra esta escassez. Apenas 13 dos 122 grupos pontuais magnéticos (Grupos Heesch-Shubnikov) permitem a coexistência de momentos elétricos e magnéticos em um mesmo sítio da rede cristalina, são eles: 1, m , m' , 2, 2', 3, $m'm'2$, $m'm'2'$, 4, 6, $3m'$, $4m'm'$, $6m'm'$ [19]. Esses 13 grupos pontuais são os únicos que permitem simultaneamente polarização espontânea, a qual requer invariância por reversão temporal, e magnetização espontânea, a qual requer invariância por reversão espacial.

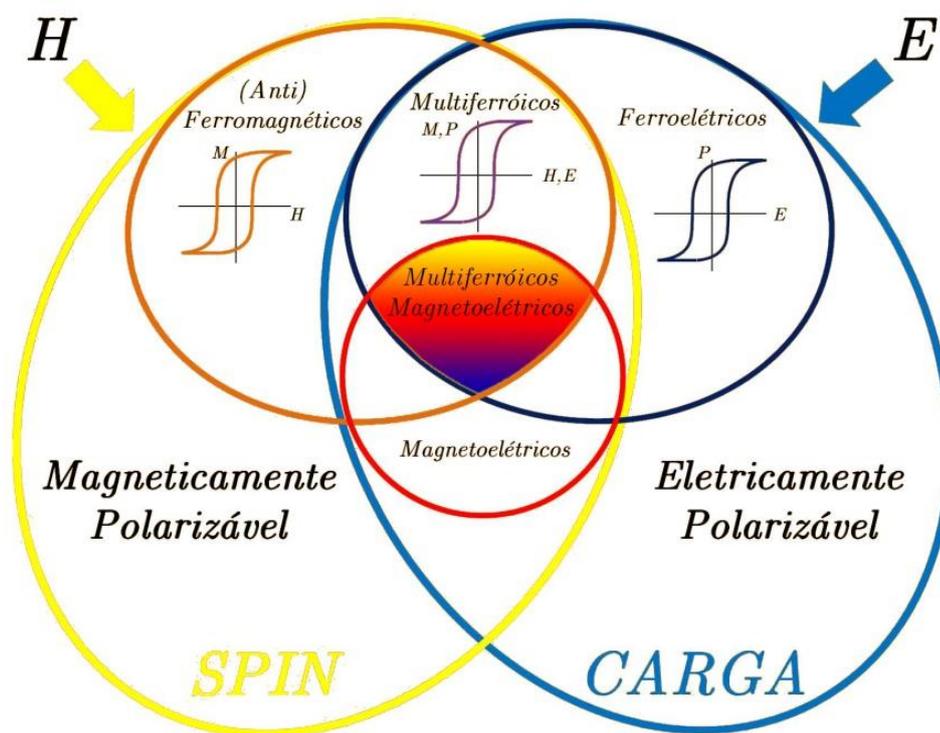


Figura 1 - Requisitos para obtenção de um material multiferróico magnetoelétrico.

Além disso, os ferroelétricos convencionais são isolantes (óxidos de metais de transição que normalmente possuem íons e têm orbital eletrônico d^0), enquanto ferromagnetos precisam de elétrons de condução (elétrons com orbitais d^n semi preenchidos). Assim, o mecanismo que determina a ferroeletricidade nos ferroelétricos

típicos, tais como BaTiO_3 ou KNbO_3 , é incompatível com a existência de um momento magnético espontâneo, levando ao famoso paradoxo d^0 vs. d^n [20].

No BaTiO_3 , à temperatura ambiente, o íon de Ti é deslocado de sua posição na estrutura ideal da perovskita (o centro do octaedro de oxigênio) na direção do eixo tetragonal da cela unitária, criando a polarização elétrica característica do estado ferroelétrico. Este deslocamento é estabilizado pela formação de ligações covalentes, nas quais há uma transferência da carga dos orbitais 2p completamente preenchidos do oxigênio para os orbitais d parcialmente ocupados do metal de transição, que devem estar vazios para que este mecanismo seja favorável [21]. Por outro lado, orbitais parcialmente ocupados do tipo d são necessários para o magnetismo ocorrer em metais de transição e, em geral, desfavorecem a formação do dipolo elétrico, pois inibem a hibridização com os orbitais 2p dos oxigênios ao redor e, conseqüentemente, o deslocamento dos cátions ferroelétricos de sua posição central nos poliedros estruturais, condição necessária à formação da ordem ferroelétrica [22,23]. Logo, mecanismos alternativos para formação de dipolos elétricos são requeridos em ferroelétricos magnéticos.

A primeira tentativa de contornar o problema d^0 vs. d^n foi feita por Smolenskii et al. [24]. A abordagem proposta consistia na mistura de íons presentes em ferroelétricos e ferromagnetos conhecidos para a formação de compostos multiferróicos magnetoelétricos. Sua investigação permitiu concluir que o efeito magnetoelétrico se manifestava mais fortemente na vizinhança da temperatura de transição magnética levando à procura por multiferróicos magnetoelétricos com temperaturas de Curie próximas à temperatura ambiente.

A abordagem adotada por Smolenskii et al. sugere o design consciente de materiais que reúnam propriedades estruturais e de simetria que permitam o

comportamento multiferróico. Outras abordagens tecnológica e quimicamente mais complexas, como a produção de filmes finos multicamadas que usam *strain* para mediar o efeito magnetoelétrico [25,26] e a produção de estruturas organo-metálicas, MOF's, nas quais clusters metálicos são encaixados numa matriz orgânica [23,27,28], foram desenvolvidas como rotas alternativas para contornar os requisitos mutuamente excludentes da ferroeletricidade e ferromagnetismo.

Tendo em vista a complexidade tecnológica e química de síntese das formas mais simples de materiais multiferróicos, podemos utilizar a bem conhecida e adaptável estrutura perovskita para projetar materiais que apresentem condições de reunir simultaneamente ordenamento elétrico e magnético numa monofase. Dessa forma, a estrutura de perovskita dupla $A_2B'B''O_6$ pode servir para combinar íons ferroelétricos a íons magnéticos numa matriz de octaedros ordenados que propiciem a influência mútua entre ordens elétrica e magnética. A seguir apresentaremos uma breve revisão sobre a estrutura perovskita.

1.1 Perovskitas

As perovskitas são materiais que possuem estequiometria ABX_3 e pertencem ao grupo espacial cúbico $O_h^1 - Pm\bar{3}m$, com uma fórmula por cela unitária ($Z=1$). Podemos visualizar a estrutura cristalina na Figura 2, onde o íon metálico menor (B) localiza-se dentro de um octaedro formado pelos íons ametálicos (X), estando este octaedro circunscrito no cubo formado pelos íons metálicos maiores (A). Logo, os átomos componentes dos vértices do octaedro estão contidos nos centros das faces do cubo.

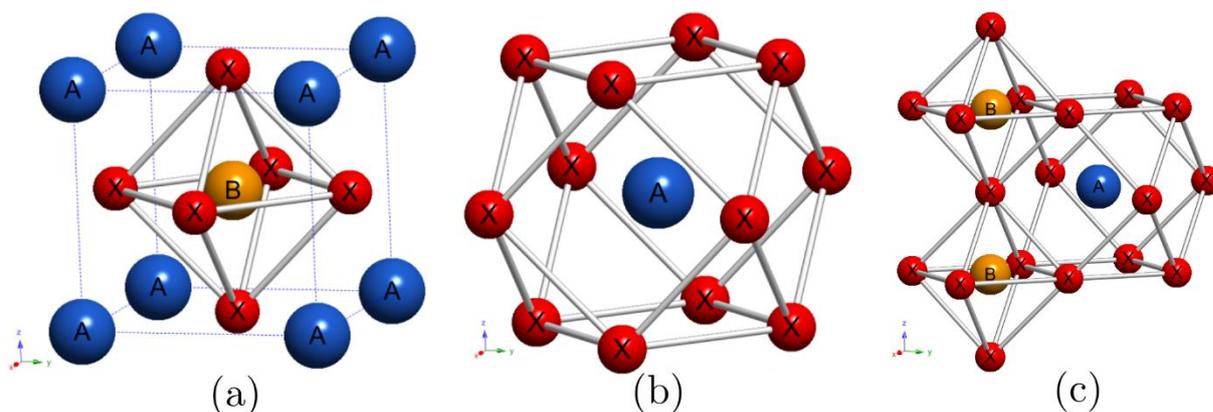


Figura 2 - (a) Cella unitária da estrutura da perovskita ideal $Pm\bar{3}m$ (b) Vista do poliedro ao redor do íon A (c) Vista conjugada das duas estruturas.

Os sítios de Wyckoff, suas simetrias e coordenadas fracionárias para cada íon na estrutura da perovskita ideal ABX_3 de grupo espacial cúbico $Pm\bar{3}m$ estão dispostas na Tabela 1.

Tabela 1 - Posições cristalográficas da perovskita ideal ABX_3 .

Íon	Sítio de Wyckoff	Simetria	Coordenadas Fracionárias
A	1a	$m\bar{3}m$	(0, 0, 0)
B	1b	$m\bar{3}m$	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)
X	3c	4/mmm	(0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$); ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$); ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0)

Segundo a classificação de Megaw [29], a estrutura perovskita ideal é chamada de aristotípica devido a sua alta simetria, podendo originar outras estruturas a partir da redução de sua simetria. Essas estruturas de menor simetria derivadas da estrutura aristotípica são chamadas de heptotípicas e podem ser alcançadas através de variações de parâmetros termodinâmicos como temperatura e

pressão. A observação das estruturas heptotípicas está intimamente relacionada ao fator de tolerância definido por Goldschmidt [30] como:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2} R_B + R_X} \quad (1.1)$$

na qual R_A , R_B e R_X são, respectivamente, os raios iônicos dos átomos formadores da perovskita ABX_3 . Usualmente, a estrutura perovskita é formada quando o fator de tolerância está entre 0,8 e 1,0. Tais distorções ocorrem para aliviar as tensões nas ligações A-X e B-X [31]. Assim, o fator de tolerância é calculado mediante valores empíricos de raios iônicos para condições específicas de temperatura e pressão.

Nas situações mais realísticas, grande parte das perovskitas apresenta distorções estruturais que as fazem cristalizar em uma estrutura heptotípica. Os principais mecanismos responsáveis por essa diminuição da simetria são: rotações e distorções nos octaedros e deslocamento dos íons dentro dos octaedros [32]. Geralmente, são as rotações dos octaedros BX_6 o efeito de maior importância para a quebra da simetria aristotípica. Os octaedros BX_6 têm seu movimento limitado pelo vínculo de compartilhamento dos vértices, o que reduz o número de estruturas heptotípicas possíveis. Essas simetrias foram primeiramente investigadas por Glazer [32,33], que descreveu as distorções provocadas pelas rotações dos octaedros encontrando um total de 23 possíveis estruturas. Tal estudo deu origem a uma notação, hoje bastante difundida, que leva seu nome e representa as rotações octaedrais em torno dos eixos cristalográficos.

Nesta notação, as rotações em torno de cada eixo são expressas por dois parâmetros: o primeiro, representado por uma letra, indica a magnitude da rotação sobre os eixos $[100]$, $[010]$ e $[001]$, já o segundo parâmetro, representado pelos símbolos +, - e 0, indicam se estas rotações ocorreram em fase (+), fora de fase (-), e

se não houve rotação (0), respectivamente, em relação às camadas de octaedros adjacentes. Assim, a notação $a^+a^+c^-$, por exemplo, indica rotações em fases e magnitudes iguais sobre os eixos $[100]$, $[010]$ e uma de magnitude diferente e fora de fase sobre o eixo $[001]$. A Figura 3 ilustra rotações octaedrais fora de fase [34], Figura 3a, e em fase, Figura 3b:

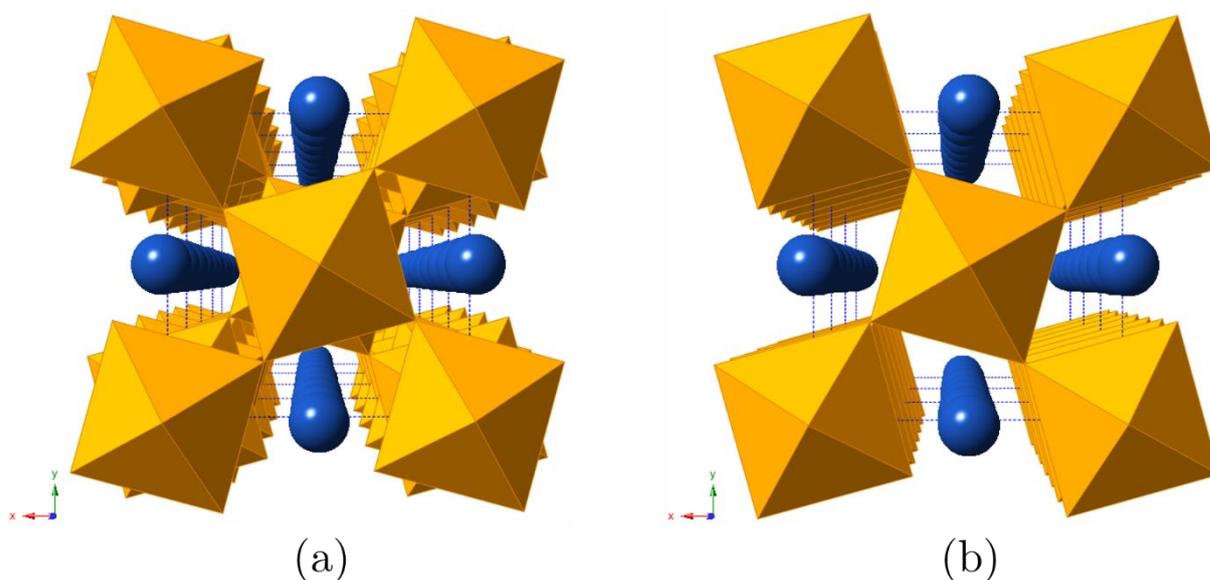


Figura 3 - Projeções de duas células unitárias ao longo do eixo c representando os sistemas de rotações $a^0a^0c^-$ (a) e $a^0a^0c^+$ (b).

Quando combinamos íons de tamanhos, cargas e massas diferentes (B' e B'') nos sítios B da estrutura perovskita a fim de modificar e manipular suas propriedades físico-químicas damos origem ao que chamamos de perovskitas complexas. A substituição no sítio B por íons heterovalentes (B' e B'') aumenta consideravelmente o número de compostos e estruturas cristalinas possíveis, assim como a variedade de propriedades e aplicações.

Perovskitas complexas desordenadas, ou seja, quando os íons B' e B'' são aleatoriamente distribuídos no sítio B, apresentam a mesma simetria aristotípica cúbica pertencente ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$. A partir das rotações dos octaedros da

estrutura aristotípica podem originar 14 estruturas heptotípicas, que são relacionadas por transições de fase de primeira e segunda ordem que obedecem critérios da teoria de Landau-Lifshitz [35,36], conforme podemos ver na Figura 4. As linhas tracejadas e cheias representam as transições de fase que a teoria de Landau-Lifshitz exige serem de primeira e segunda ordem, respectivamente [37].

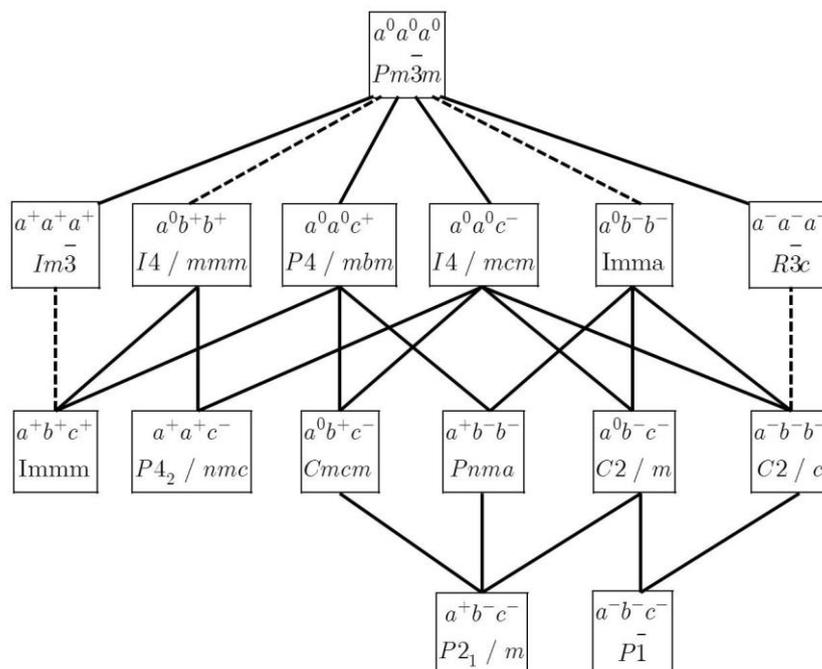


Figura 4 - Simetrias acessíveis à simetria aristotípica $Pm\bar{3}m$ através de transições de fase de primeira e segunda ordens, para perovskitas complexas $AB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$. Linhas tracejadas representam transições de fase primeira ordem e linhas cheias as transições de fase de segunda ordem.

As substituições nos sítio B podem ser feitas em diferentes razões e por diferentes íons sempre respeitando a neutralidade de carga do material dando origem a materiais com estequiometrias diversas com ordenamento 1:2, 1:3 etc. Esse procedimento pode ser repetido, também, para substituições no sítio A da estrutura levando a uma variedade ainda maior de compostos possíveis o que torna a estrutura perovskita altamente flexível e diversificada para o design consciente de materiais [31].

Quando os íons B' e B'' estão ordenadamente distribuídos no sítio B, várias razões de distribuição são obtidas entre os íons B' e B'', tais como a alternância de um cátion B' e um cátion B'' (ordem 1:1) e a alternância de um cátion B' a cada dois cátions B'' (ordem 1:2). Na primeira, ordem 1:1, ocorre uma distribuição alternada de íons B' e B'' nos sítios antes ocupados por B ao longo dos eixos cristalinos. Este tipo de ordenamento é amplamente conhecido como ordenamento *rock salt* [38], representado estequiometricamente como $A_2B'B''X_6$, e possui simetria aristotípica cúbica $Fm\bar{3}m$. A Figura 5 mostra a cela unitária da perovskita com simetria cúbica $Fm\bar{3}m$.

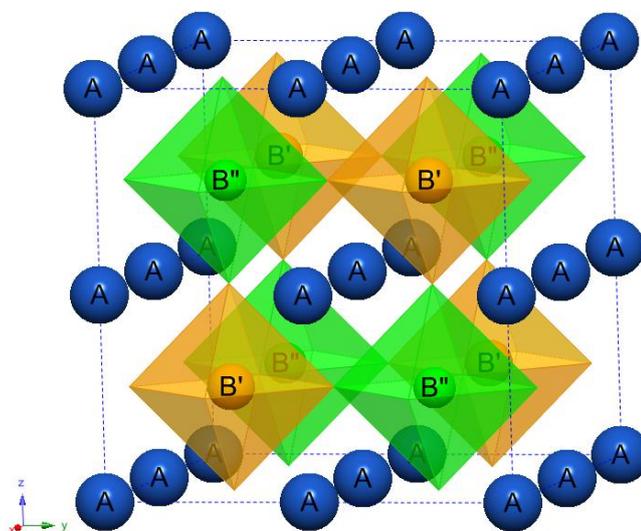


Figura 5 – Cela unitária da perovskita complexa, de ordenamento 1:1, com simetria cúbica pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$.

No caso da perovskita complexa de ordenamento 1:1 o fator de tolerância é redefinido como:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2} \left(\frac{R_{B'} + R_{B''}}{2} + R_X \right)} \quad (1.2)$$

Na Figura 6 temos as relações de grupo e subgrupo, mediante transições de fase de primeira e segunda ordem, segundo critérios de Landau-Lifshitz [35,36], para as perovskitas de ordenamento 1:1. As linhas tracejadas e cheias representam as transições de fase que a teoria de Landau-Lifshitz exige serem de primeira e segunda ordem, respectivamente [37].

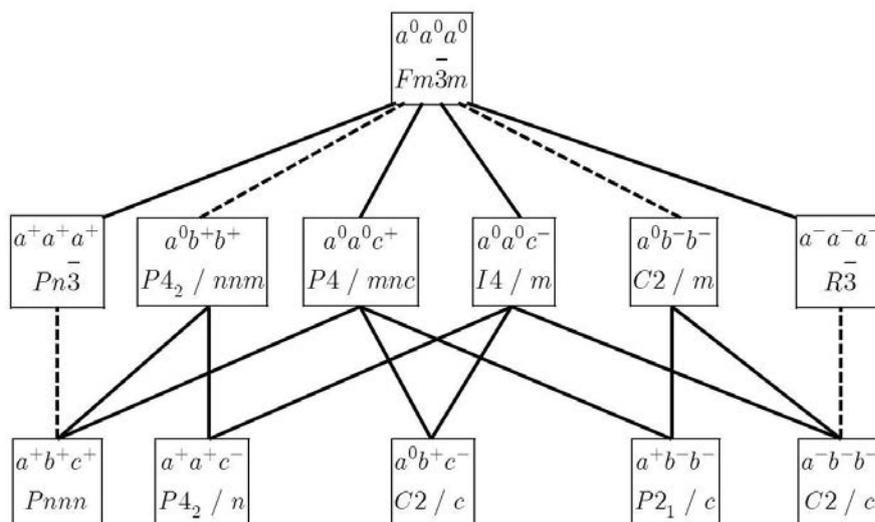


Figura 6 - Relações de grupo e subgrupo da simetria aristotípica $Fm\bar{3}m$, para perovskitas duplas ordenadas $A_2B'B''O_6$. Linhas tracejadas representam transições de fase primeira ordem e linhas cheias as transições de fase de segunda ordem.

Apesar de amplamente desejado e necessário à manifestação de propriedades interessantes, o ordenamento dos octaedros da estruturas perovskitas não é uma característica alcançada de forma trivial. Anderson et al. [38] enumeram dois fatores importantes para a formação de ordenamento nas perovskitas complexas: a diferença de raios iônicos entre os íons B' e B'' e, de forma mais determinante, a diferença de carga entre esses íons. O ordenamento dos octaedros se torna o comportamento dominante quando a diferença de cargas entre os íons B' e B'' é maior que dois e a distribuição aleatória dos mesmos é favorecida para valores menores que dois.

A substituição do íon B em compostos do tipo perovskita ABX_3 por dois íons B' e B'', cujas valências podem ser diferentes, é uma importante ferramenta para o incremento do número de perovskitas conhecidas e para a diversidade das propriedades físicas desses compostos, as quais tem sido fator determinante na larga aplicação desses compostos. A seguir apresentaremos uma breve revisão de importantes materiais multiferróicos com estrutura perovskita.

1.2 Multiferróicos com estrutura perovskita

Embora a coexistência de comportamentos ferromagnéticos e ferroelétricos seja conhecida em alguns materiais desde 1955 [39], só muito posteriormente o acoplamento entre os dois parâmetros de ordem supracitados foi observado em algumas perovskitas multiferróicas, por exemplo, as ferritas e as manganitas [40,41]. Os multiferróicos mais antigos e mais numerosos são chamados de Tipo-I e, comumente, apresentam boas propriedades ferroelétricas e temperaturas de transição acima da temperatura ambiente, porém, nestes materiais, as origens da ferroeletricidade e do ordenamento magnético são independentes ocasionando um acoplamento entre a ordem elétrica e magnética, em geral, fraco.

Dentre os principais multiferróicos do Tipo I podemos destacar o BiFeO_3 [42] cuja ferroelectricidade é oriunda da existência de *lonely pairs*. Como mencionado anteriormente, a origem do ordenamento magnético advém da existência de camadas eletrônicas que apresentem orbitais semipreenchidos, logo apresentando elétrons com *spin* desemparelhados. Em contraste, a ferroeletricidade é oriunda de elétrons que não participam das ligações químicas (*lonely pairs*) e são facilmente polarizados devido a sua alta polarizabilidade, assim seu ordenamento em uma

determinada direção gera a ferroeletricidade. No caso das manganitas e niquelatos de terra-rara como $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ [12] e RENiO_3 [43] a ferroeletricidade é devida ao ordenamento de carga na qual íons de diferentes valências se ordenam estruturalmente tornando os sítios ocupados não-equivalentes e gerando polarização. Para manganitas com estrutura perovskita simples cujo terra-rara possui raio iônico pequeno tal como a YMnO_3 [44] ocorre a chamada “ferroeletridade geométrica” na qual o poliedro de coordenação de um determinado íon sofre rotações, a fim de gerar maior empacotamento estrutural, modificando o comprimento de ligações entre íons e gerando momento de dipolo. Nas perovskitas complexas multiferróicas a ferroeletricidade é devido ao deslocamento do íon da posição central no poliedro de coordenação. Nesse caso, a ferroeletricidade é originada por um íon de metal de transição geralmente com orbital vazio, que se desloca do centro do poliedro de coordenação gerando um dipolo elétrico. Esse deslocamento é oriundo da eliminação de degenerescências entre orbitais d do metal de transição e p do oxigênio.

Se por um lado os multiferróicos do Tipo-I apresentam origens independentes de ferroeletricidade e ordenamento magnético, por outro os multiferróicos Tipo-II apresentam ferroeletricidade originada por ordenamento magnético na qual a polarização elétrica surge abaixo de uma transição magnética. Esse acoplamento intrínseco entre ordem elétrica e magnética dá origem a um forte acoplamento magnetoelétrico, porém as temperaturas de transição magnética são bem abaixo da temperatura ambiente o que torna suas aplicações tecnológicas bastante restritas. Os principais mecanismos responsáveis pela ferroeletricidade nos multiferróicos Tipo-II são: a presença de uma espiral magnética ou onda de *spin*, encontrada, usualmente, em sistemas magnéticos frustrados, tais como TbMnO_3 [45], e a existência de uma estrutura colinear de *spins*, em materiais como $\text{Lu}_2\text{CoMnO}_6$ [46], dessa forma todos os momentos magnéticos estão alinhados a um

eixo particular e a polarização surge como resultado de modificações nas posições atômicas devido ao ordenamento magnético.

Recentemente, foram observados em perovskitas complexas 1:1 comportamentos multiferróicos com exibição de bons fatores de acoplamento entre o ferromagnetismo e a ferroeletricidade [47–54]. Neste contexto, perovskitas duplas $A_2B'B''O_6$ são interessantes quando o íon B' apresenta orbitais e_g parcialmente preenchidos, enquanto o B'' apresenta orbitais e_g vazios, sendo nesse caso polares e isolantes ferromagnéticos [55], oferecendo uma maneira alternativa de promover comportamentos multiferróicos, pois há uma interação de supertroca na ligação $B'-O-B''$ [5,48,56]. A observação de efeito magnetodielétrico na vizinhança da transição ferro-paramagnética da La_2NiMnO_6 (LNMO) em *bulk* [5] e em filmes de La_2CoMnO_6 (LCMO) [48] é certamente um avanço na área de multiferróicos. No entanto, o efeito magnetodielétrico em filmes finos de LNMO foi observado muito abaixo de sua temperatura de transição magnética [56]. Uma das possíveis razões para este comportamento diferente pode ser relacionado com a ordem de curto alcance Ni/Mn nesses filmes, tal como demonstrado por espalhamento de Raman. Em filmes finos de LNMO foi recentemente demonstrado mediante microscopia eletrônica de transmissão que a ordem estrutural é limitada apenas para tamanhos pequenos de domínios de cerca de 50-100 nm [57]. Assim, os desafios mais importantes são, portanto, controlar e alcançar o ordenamento B'/B'' em perovskitas duplas bem como esclarecer a correlação entre suas propriedades funcionais e este ordenamento.

1.3 Ferromagnetismo na perovskita dupla $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$

O interesse na investigação da perovskita dupla $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ cresceu pela possibilidade de aplicação do material como ferromagneto semiconductor à temperatura ambiente para o desenvolvimento de dispositivos spintrônicos integráveis aos dispositivos eletrônicos existentes [5]. Em geral os ferromagnetos semicondutores apresentam ordenamento magnético em baixas temperaturas o que tornam difíceis suas aplicações tecnológicas [5]. A perovskita dupla $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ é uma exceção, pois é o ferromagneto semiconductor com mais alta temperatura de Curie reportada, 280 K [5] e 290K [58], nas formas de *bulk* cerâmico e filmes finos, respectivamente, o que a torna uma candidata fortíssima às aplicações em Spintrônica.

A LNMO tem estrutura monoclinica $P2_1/n$ à temperatura ambiente que se transforma em trigonal $R\bar{3}$ em 648 K [59] sendo que as duas fases podem coexistir em um amplo intervalo de temperatura [55,60]. O ferromagnetismo da LNMO foi motivo de controvérsia devido aos possíveis estados de oxidação para os íons de níquel e manganês [59,61]. Contudo, de acordo com as regras de Goodenough-Kanamori [62,63], o ferromagnetismo na LNMO é devido à formação de ligações de supertroca entre os íons de Ni^{2+} e Mn^{4+} . Dessa forma, o ferromagnetismo na LNMO acontece devido à formação da ligação de supertroca formada pelas ligações $\text{Ni}^{2+}\text{--O--Mn}^{4+}$, ver Figura 7(a). Ou seja, os cátions Ni^{2+} e Mn^{4+} , que ocupam posições centrais nos octaedros BO_6 que compartilham vértices, possuem elétrons *high spin* (d^8 : $t_{2g}^6 e_g^2$) do íon Ni^{2+} e elétrons *high spin* (d^3 : $t_{2g}^3 e_g^0$) do Mn^{4+} , respectivamente, assim seus *spins* interagem através dos orbitais p do oxigênio levando a uma ligação frontal, e geralmente forte, de orbitais que pode ocasionar altas temperaturas de Curie [64] e estabilidade do ordenamento estrutural mesmo em altas pressões [65]. Na Figura 7(a)

temos a representação esquemática da ligação de supertroca na estrutura da LNMO [66] que ocorre entre os orbitais t_{2g} dos octaedros de $[\text{Mn}^{4+}]\text{O}_6$ e orbitais e_g dos octaedros de $[\text{Ni}^{2+}]\text{O}_6$ mediados pelo orbital $2p$ do oxigênio. Além disso, também é possível a interação de íons Jahn-Teller, Ni^{3+} e Mn^{3+} , que tem um elétron degenerado e_g^1 fluuando entre os dois orbitais, Figura 7(b), gerando uma ligação de supertroca vibrônica que leva a uma redução drástica da temperatura de Curie [63,67,68]. Caso os dois íons possuam orbitais semi-preenchidos, tais como e_g^2 ou t_{2g}^3 , o acoplamento é antiferromagnético, o último está representado na Figura 7(c).

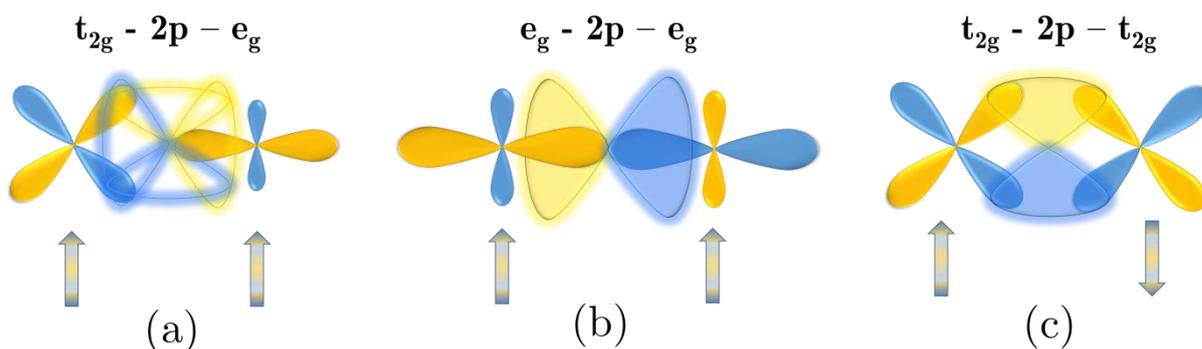


Figura 7 – Interações possíveis na $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$: (a) interação de supertroca estática, (b) interação de supertroca vibrônica, (c) interação antiferromagnética. Os orbitais p do oxigênio foram omitidos por simplicidade.

O caráter ferromagnético com alta temperatura de Curie exige, portanto, o ordenamento da estrutura com íons Ni^{2+} e Mn^{4+} . Como visto anteriormente, o ordenamento em perovskitas depende principalmente da diferença de cargas entre os íons envolvidos, não sendo algo trivial de ser atingido quando há outros estados de oxidação possíveis. Assim diversas rotas de síntese foram testadas para produção de amostras ordenadas de LNMO [55,59,61,69–74]. Em geral, as dificuldades de síntese estão relacionadas a formação de multifases magnéticas e/ou estruturais, fases espúrias, volatilização de cátions, controle de atmosfera oxidante, controle de estequiometria etc, o que torna a obtenção dessas amostras um processo complexo.

Outra tentativa de obtenção de propriedades notáveis na LNMO é a dopagem do sítio A com metais alcalinos a fim de verificar se os portadores de carga alteram o caráter isolante do material transformando-o num ferromagneto metálico como ocorre com o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [75–77]. Contudo, a introdução desses íons alcalinos em proporções maiores que 10% em peso molar diminuiu o magnetismo devido a geração de defeitos de anti-sítio reduzindo o ordenamento e a temperatura de transição magnética [77–79].

Por outro lado, a correlação de raios iônicos dos íons de terra-rara com temperaturas de Curie em perovskitas duplas da família $\text{RE}_2\text{NiMnO}_6$ sugere um aumento linear da temperatura de transição magnética com o aumento do raio iônico efetivo no sítio A [80]. A Figura 8 ilustra essa estimativa, a partir da extrapolação dessa reta podemos sugerir que a utilização de um íon com raio iônico efetivo maior que o lantânio pode, a princípio, induzir um aumento da temperatura de Curie na LNMO. Paralelamente, cálculos de primeiros princípios realizados por Kim et al. [76] utilizando dopagem com bário na LNMO mostram que a configuração ferromagnética ordenada é a mais estável energeticamente, sugerindo uma alternativa possível para a produção de um ferromagneto semicondutor à temperatura ambiente.

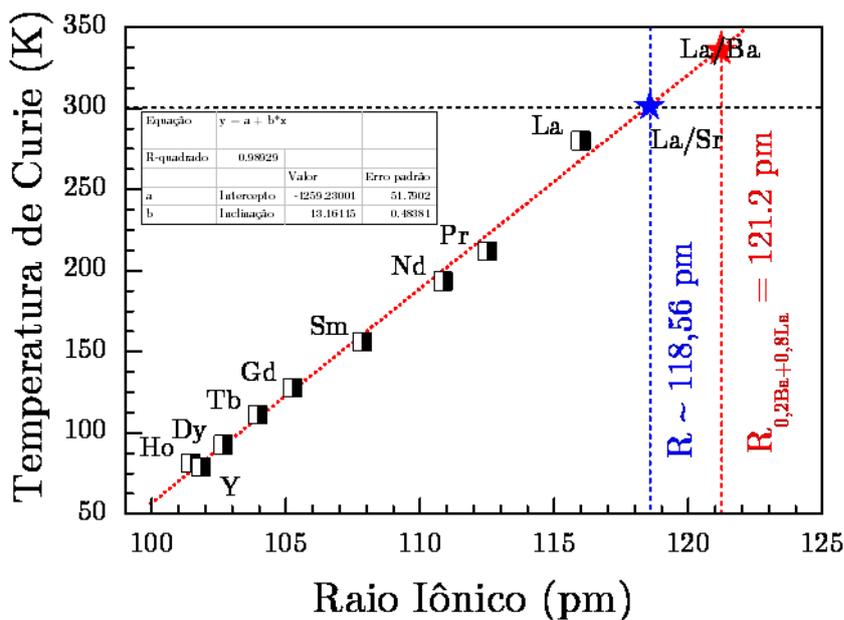


Figura 8 - Estimativa do aumento linear da temperatura de Curie em termos do raio iônico dos íons de terra-rara nas amostras RE_2NiMnO_6 .

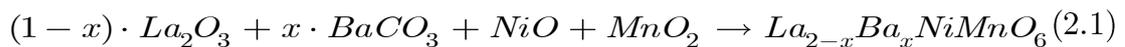
Diante de todo o panorama apresentado, este trabalho tem por objetivo investigar a influência da dopagem de bário nas propriedades estruturais, magnéticas e vibracionais da perovskita dupla ordenada La_2NiMnO_6 a fim de favorecer o ordenamento dos íons Ni e Mn nos sítios B para a formação de ligações de supertroca melhorando a magnetização próximo à temperatura ambiente. O trabalho foi realizado sob a coorientação (por meio de doutorado-sanduíche) do Prof. Dr. Michael W. Lufaso, da University of North Florida, EUA, especialista na síntese e caracterização estrutural de materiais com estrutura perovskita complexa. E em colaboração com o Prof. Dr. Roberto Moreira da Universidade Federal de Minas Gerais, com o Prof. Dr. Xavi Marti da Instituto de Física ASCR, República Tcheca e com o Prof. Dr. Marcos Vinicius dos Santos Rezende da Universidade Federal de Sergipe.

2 Metodologia

Neste capítulo apresentaremos os protocolos experimentais de síntese e caracterização por: Difração de Raios-X, Magnetometria, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Absorção de Raios-X Dispersivo, Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X, Espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho das amostras investigadas. A Difração de Raios-X é usada para confirmar a obtenção da fases desejadas, pureza e tipo de estrutura cristalina das amostras. O Refinamento Rietveld é utilizado para calcular os parâmetros cristalográficos das mesmas e extrair dados acerca da estrutura cristalina obtida. Em seguida, o Método de Williamson-Hall é usado para estimar as tendências de formação na microestrutura tais como o tamanho dos cristalitos e o *microstrain* das estruturas cristalinas. A Microscopia Eletrônica de Varredura é usada para caracterizar a microestrutura e estimar a distribuição dos tamanhos de partícula. A Espectroscopia de Absorção de Raios-X Dispersivos é usada para verificar os possíveis estados de oxidação dos metais de transição (níquel e manganês) presentes nas amostras. A Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X é usada para quantificar os estados de oxidação presentes. As medidas magnéticas são usadas para investigar como magnetismo é influenciado pela dopagem com os íons de bário e sua correlação com o ordenamento, o caráter ferromagnético e temperatura de Curie das amostras. A espectroscopia Raman investiga a influência da dopagem de bário no ordenamento e nos modos vibracionais bem como a presença de possíveis defeitos. Finalmente, a Espectroscopia no Infravermelho investiga a resposta dielétrica intrínseca devida aos fônons bem como as perdas dielétricas relacionadas as dopagens.

2.1 Síntese

As amostras policristalinas de $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiMnO}_6$ ($0 \leq x \leq 0.4$) foram sintetizadas em atmosfera comum mediante reação de estado sólido usando os óxidos La_2O_3 (Sigma Aldrich, 99.99%), NiO (Sigma Aldrich, 99.99%), MnO_2 (Sigma Aldrich, >99%) e BaCO_3 (Sigma Aldrich, >99%) como reagentes de partida, a partir da equação estequiométrica:



Antes da primeira calcinação, o óxido reagente La_2O_3 foi aquecido a 1000°C por 24 horas para eliminação de umidade devido a seu elevado caráter higroscópico [81] a fim de garantir a correta estequiometria das amostras. Após a remoção de carbonatos e umidade do La_2O_3 , as misturas em proporções estequiométricas dos reagentes de partida foram moídas com acetona usando-se pistilo e almofariz de ágata. As misturas de óxidos moídas foram depositadas em cadinhos de alumina e calcinadas a 700°C , remoídas e recalcinadas repetidas vezes, com incremento de 100°C na temperatura, para evitar evaporação ou volatilização de reagentes até à temperatura de 1300°C . Após atingir a temperatura final, as amostras foram moídas e, novamente, calcinadas repetidas vezes até que a fase estabilizasse e as amostras atingissem o equilíbrio químico [82]. Na Figura 9 temos a evolução do padrão difratométrico da $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ desde uma mistura de óxidos a 900°C até a monofase a 1300°C . Na Figura 10 podemos observar esquematicamente o processo de síntese das amostras.

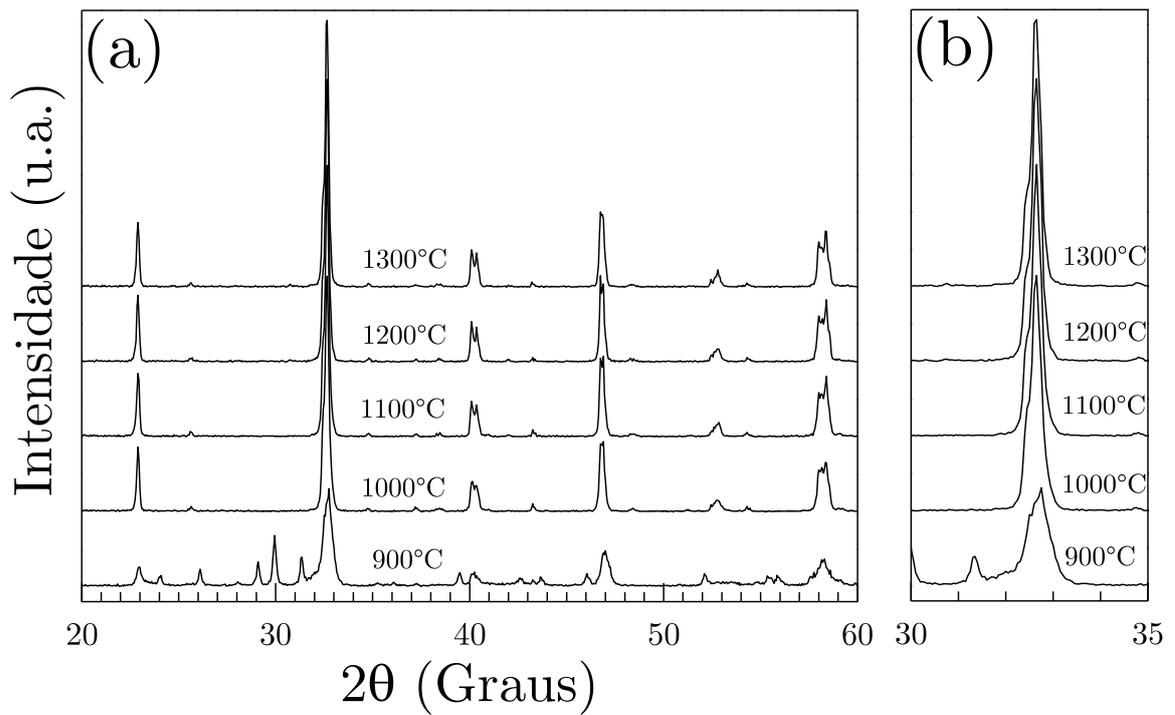


Figura 9 – (a) Evolução do padrão difratométricos da $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ com o aumento da temperatura de calcinação. (b) Detalhe do pico principal.

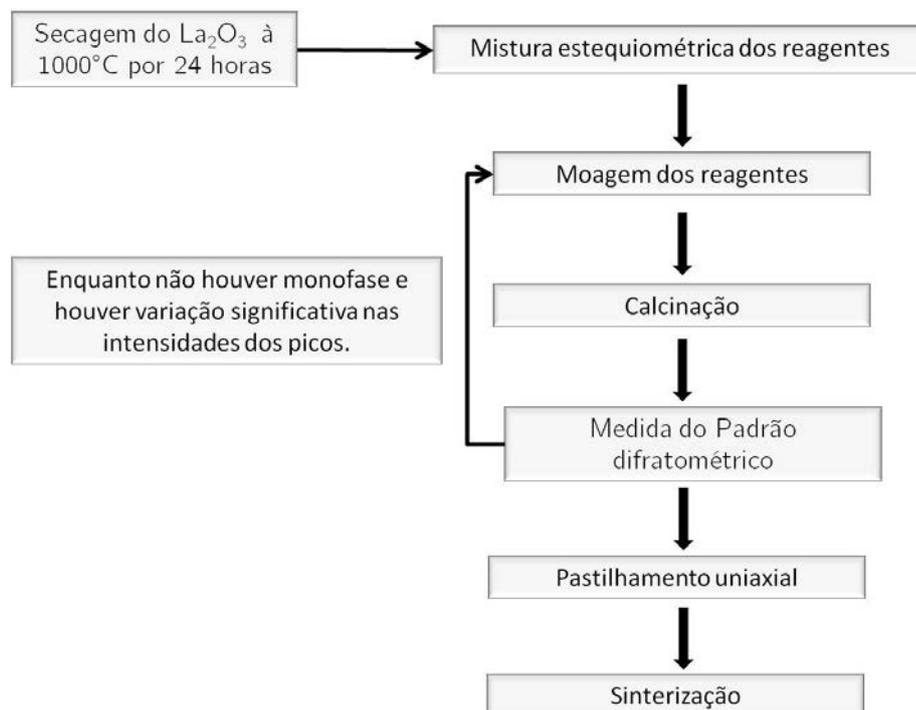


Figura 10 - Diagrama da síntese por reação de estado sólido.

Ao final do processo de síntese e para referências futuras as amostras foram nomeadas segundo o percentual de dopagem que é dado por $d = \frac{x \times 100\%}{2}$. Esta modificação é feita a fim de fazer uma referência mais concisa e direta às amostras tornando o texto mais fluente. A Tabela 2 mostra o rótulo de cada amostra com sua respectiva estequiometria, percentual de dopagem (d) e fração molar da dopagem (x).

Tabela 2 - Quadro das amostras sintetizadas e seus respectivos rótulos.

Percentual de Dopagem (d)	Fração molar (x)	Estequiometria	Rótulos
0%	0	$\text{La}_2\text{NiMnO}_6$	LNMO
1%	0.02	$\text{La}_{1.98}\text{Ba}_{0.02}\text{NiMnO}_6$	LB1NMO
2%	0.04	$\text{La}_{1.96}\text{Ba}_{0.04}\text{NiMnO}_6$	LB2NMO
5%	0.10	$\text{La}_{1.90}\text{Ba}_{0.10}\text{NiMnO}_6$	LB5NMO
10%	0.20	$\text{La}_{1.80}\text{Ba}_{0.20}\text{NiMnO}_6$	LB10NMO
20%	0.40	$\text{La}_{1.60}\text{Ba}_{0.40}\text{NiMnO}_6$	LB20NMO

2.2 Difração de Raios-X

A pureza, formação e estrutura cristalina das amostras foram investigadas à temperatura ambiente mediante Difração de Raios-X nas amostras policristalinas usando um difratômetro de Raios-X marca Bruker modelo D8 Advance® sem monocromador de feixe difratado, com radiação Cu-K α (40 kV, 40 mA), detector linear, fenda de 0.6 mm e estágio de *spinner* para suavização de efeitos de orientação preferencial. O intervalo angular investigado foi de 15° a 100° com passo de 0.02° e tempo de acumulação de 0.3 s/passos. Os padrões difratométricos foram comparados com dados da literatura do banco dados internacional ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, FIZ Karlsruhe and NIST) [83]. As estruturas cristalinas foram refinadas usando o código GSAS [84,85] com função de perfil Thompson-Cox-Hastings

pseudo-Voigt com Assimetria Axial (Função 3) e arquivo cristalográfico ICSD#97711. A largura instrumental do difratômetro foi determinada utilizando a amostra padrão NIST 660a (LaB_6) [86], sendo os parâmetros obtidos: caglioti (U, V, W): 4.40052, -3.49127, 1.00002 e parâmetros lorentzianos (LX, LY): 1.05431, 4.24328.

2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras policristalinas foram depositadas em uma fita de carbono presa a um porta-amostra metálico. O excesso de pó foi eliminado usando-se ar limpo para evitar possíveis contaminações da câmara do microscópio. As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram coletados no Núcleo de Biodiesel da UFMA (NuBio) em colaboração com o Prof^o Dr. Adeilton Pereira Maciel. A fim de garantir um maior contraste nas imagens de MEV sem o risco de vaporização das amostras policristalinas devido ao uso de altas tensões, as amostras foram previamente recobertas com ouro em um *sputtering* modelo Dentom Vacuum Desk IV, sob vácuo de 100 mTorr e corrente de 50 mA, por 300 segundos. As imagens de MEV foram coletadas em um microscópio da marca Phenom modelo Pro X com iluminação eletróptica de uma fonte termiônica de CeB_6 operada a 10 KV e 15KV, com resolução ≤ 17 nm e aumento de 80X-100000X.

2.4 Magnetometria

As medidas magnéticas dos materiais foram realizadas por colaboradores do grupo de Propriedades Magnéticas chefiado pelo Dr. Xavi Marti do Instituto de Física da Academia Tcheca de Ciências usando um Dispositivo Supercondutor de

Interferência Quântica (SQUID) com *RSO head* (*Reciprocating Sample Option*) da Quantum Design®. Os pós policristalinos tiveram suas massas medidas e foram colocados dentro de ampolas plásticas de massa conhecida. As curvas de histerese foram obtidas submetendo as amostras a campos de até 2 T a 10 K. A dependência da magnetização com a temperatura foi obtida mediante o uso de um *RSO head* de 4 cm de comprimento e submetendo as amostras a campos de 10 Oe e 20 Oe no resfriamento de 300 K a 10 K.

2.5 Espectroscopia de Absorção de Raios-X Dispersivo (XANES)

As medidas de absorção de Raios-X dispersivo foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncroton em colaboração com o Prof. Dr. Marcos Vinicius dos Santos Rezende, sob as propostas XAFS1-16869 e XAFS1-17990. A absorção de Raios-X na borda K dos íons de metais de transição Ni e Mn foram medidas no esquema de transmissão.

A preparação de amostras é feita pela fabricação de membranas poliméricas com as amostras policristalinas depositadas. Para tanto, é necessário o cálculo da massa necessária para obtenção da espessura ótima das membranas para absorção nos metais de transição em questão. Resumidamente, a absorção total em metais de transição equivale a um número específico de comprimentos de absorção, em geral de 1 a 4 comprimentos de absorção.

Para a fabricação da membrana, a amostra policristalina é moída e tem seu tamanho grão homogeneizado peneirando-a a 20 micras. Então o pó

homogeneizado é colocado em uma solução alcoólica para mantê-lo em suspensão. Enquanto isso, a membrana é colocada em um sistema à vácuo composto por um tubo de vidro e um frasco kitasato para filtragem. Em seguida, a solução alcoólica contendo a amostra policristalina pode ser depositada no tubo e a diferença de pressão provocada pela bomba de vácuo permite a sucção da solução alcoólica e a deposição homogênea da amostra.

Após a fabricação das membranas poliméricas com as espessuras desejadas passa-se à medida da energia de absorção do metal de transição de interesse. A medida foi realizada no anel síncroton do LNLS na linha DXAS em modo de transmissão na respectiva janela de energia para cada íon de interesse, Ni (8339 eV) e Mn (6537 eV), usando-se 200 acumulações.

2.6 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)

A análise química de superfície foi realizada em um espectrômetro XPS com fonte de radiação Al K_{α} , ultravácuo $>10^{-8}$ mbar empregando compensação de carga durante as medidas. Os espectros de alta resolução foram adquiridos usando energia de passagem de 50 eV, resolução de 0.1 eV, 50 acumulações e spot com 400 μm de largura. Os espectros obtidos tiveram as energia corrigida segundo a absorção de carbono obedecendo a metodologia descrita por Payne et al. [87] e Biesenger et al. [88] para materiais cerâmicos. A correção da posição dos picos foi feita através da medida do espectro do carbono adsorvido devido a exposição a atmosfera em cada amostra e posterior calibração do pico principal do carbono para 284.8 eV. O desvio

médio do pico foi de -0,5 eV. O background de Shirley foi removido usando o programa XPS Peak.

2.7 Espectroscopia Vibracional

Para realização das medidas espectroscópicas vibracionais, as amostras policristalinas foram misturadas a duas gotas de solução de PVA (polivinil álcool) a 5%, usado como ligante, e prensadas uniaxialmente a 69 MPa em discos de 13 mm de diâmetro. Os discos resultantes foram colocados em bandejas de alumina com pó de sacrifício de mesma composição e sinterizados em atmosfera comum à 1300°C por 24 horas para remoção do ligante e obtenção de cerâmicas densas. As densidades relativas das cerâmicas foram medidas usando-se o método geométrico com as massas, dimensões finais das pastilhas e as densidades teóricas dos materiais.

2.7.1 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos à temperatura ambiente em configuração de retroespalhamento em um espectrômetro Horiba Jobyn Yvon modelo iHR550 acoplado a um microscópio Olympus modelo BX-41. O sinal Raman foi excitado usando um laser de He-Ne (632.8 nm, 17 mW) e coletado por um detector CCD resfriado a ar modelo Synapse. A resolução espectral foi mantida menor que 2 cm^{-1} usando uma grade de difração de 1800 ranhuras/mm. A fenda de entrada do laser foi mantida a 300 μm e os espectros foram coletados em modo de multi-janela espectral usando 3 aquisições com tempo de aquisição de 10 minutos.

Para as medidas com variação de temperatura foi utilizado um criostato da Cryodyne, modelo M-22 controlado por um controlador Lakeshore modelo 331. As medidas foram realizadas em baixas temperaturas no intervalo de 10 K - 290 K. No regime de altas temperaturas, 300 K – 600 K, foi utilizado um forno da Linkam modelo TS1000 refrigerado a água e acoplado a um controlador da mesma marca. Para garantir a termalização das amostras em todas as medidas com temperatura foram utilizados pastilhas de 4 mm de diâmetro e massa de 60 mg. Antes da realização de cada medida em ambos os regimes de temperatura, as amostras foram deixadas em equilíbrio térmico por 5 minutos, as medidas foram realizadas em passos de 10 ou 25 K.

2.7.2 Espectroscopia no Infravermelho

As medidas dos espectros de infravermelho foram realizadas, em colaboração com o grupo de Transições de Fase chefiado pelo Prof^o Dr. Roberto Moreira na Universidade Federal de Minas Gerais, em um espectrômetro Nicolet FTIR modelo Nexus 470 acoplado a um microscópio Centaurus com aumento de 10X. Na região do infravermelho médio ($500-4000\text{ cm}^{-1}$), o espectro foi coletado usando-se: uma lâmpada glow-bar de SiC como fonte de excitação, um divisor de feixe de KBr coberto com Ge e um detector de HgCdTe resfriado a nitrogênio líquido. Para a região do infravermelho distante ($100-500\text{ cm}^{-1}$) foram usados: uma lâmpada-arco de mercúrio, um divisor de feixes de substrato sólido (Nicolet) e um bolômetro de Si resfriado a hélio líquido. Os espectros foram coletados usando-se 64 acumulações e resolução espectral menor que 4 cm^{-1} .

3 Resultados e Discussões

3.1 Difração de Raios-X

A Figura 11(a) mostra os difratogramas das amostras sintetizadas de $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiMnO}_6$ ($0 \leq x \leq 0,4$), ou seja, $0\% \leq d \leq 20\%$. A Figura 11(b) mostra em detalhe os picos principais em torno de 33° . Para a amostra não dopada podemos notar a presença de ombros oriundos de uma fase minoritária (traços laranja). Essa é a fase trigonal, de simetria mais alta que a monoclinica, que ocorre em altas temperaturas e é comumente observada em um amplo intervalo de temperatura [60,89].

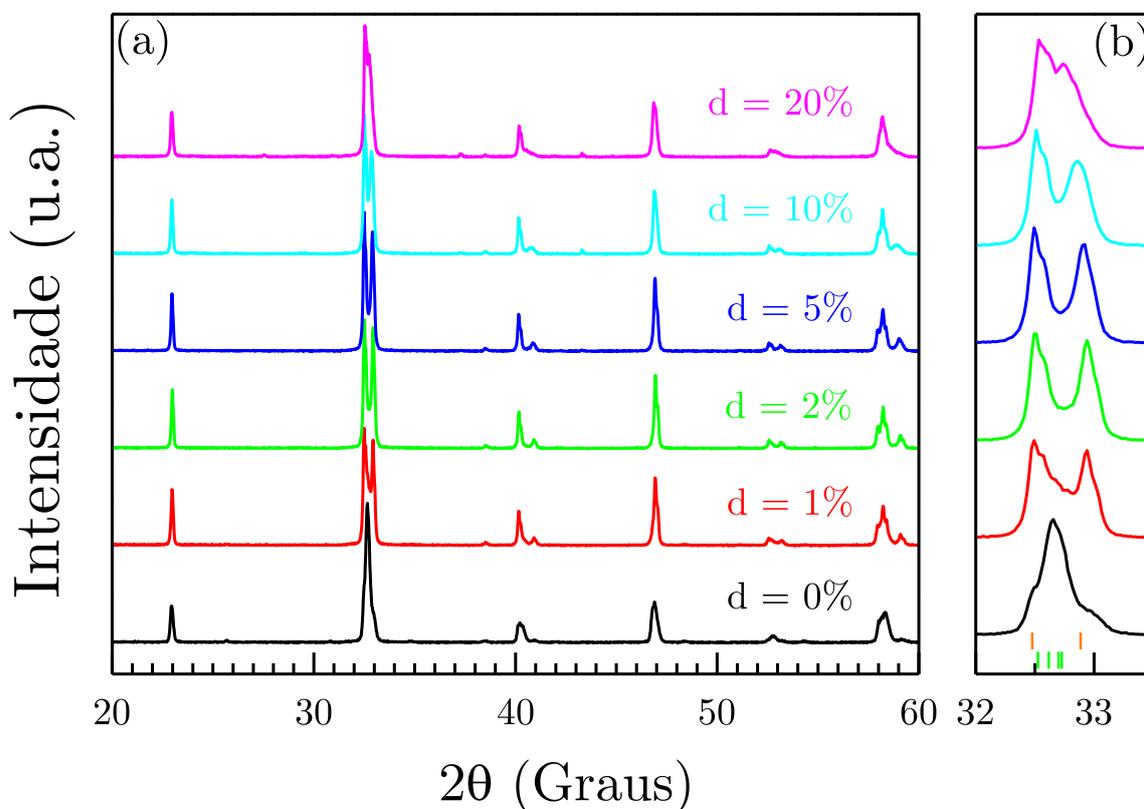


Figura 11 – (a) Padrões difratométricos das amostras sintetizadas e (b) detalhe do pico em torno de 33° evidenciando a mudança da fase predominante: as barras laranja mostram planos de reflexão da fase trigonal e as barras verdes da fase monoclinica.

Tipicamente, o *bulk* de LNMO sintetizado em condições de baixo *strain* e temperaturas em torno de 1000°C cristaliza, majoritariamente, na fase monoclinica. A coexistência de duas fases cristalinas é explicada visto que os membros finais da família da solução sólida $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$ são o LaMnO_3 e LaNiO_3 que pertencem a sistemas cristalinos ortorrômbicos e trigonais, respectivamente. Logo, é possível que as amostras da solução sólida intermediária apresentem polimorfismo [61,81]. Por outro lado, é evidente a mudança de simetria do grupo espacial predominante nas amostras dopadas. A simetria muda de monoclinica para trigonal o que pode ser observado através do aumento da intensidade dos ombros ao redor do pico mais intenso, em torno de 33°, com a adição de apenas 1% de bário, demonstrando a forte influência que a dopagem de bário tem sobre a simetria predominante do material. Como veremos adiante, essa influência pode ser entendida em termos da grande diferença de raios iônicos entre os íons de La^{3+} (1,36 Å) e Ba^{2+} (1,61 Å). Para as amostras dopadas observamos que todas apresentam simetria trigonal na fase majoritária e conseqüentemente a simetria monoclinica na fase minoritária. Para as amostras dopadas com 10% e 20% de bário são observados picos pouco intensos (não mostrados) de NiO residual em torno de 37° e 43°.

As celas unitárias das fases presentes nas amostras são mostradas em detalhes na Figura 12. A cela unitária da fase monoclinica possui octaedros ordenados ao longo da direção [011] em um sistema de *tiltings* $a\bar{b}^+a^-$. Por outro lado, a cela trigonal possui octaedros ordenados na direção [001] e sistema de *tiltings* $a\bar{a}^-a^-$, ambos na notação de Glazer [33]. Em ambas estruturas os sítios dodecaedrais são ocupados com átomos de lantânio (ou bário, no caso das amostras dopadas).

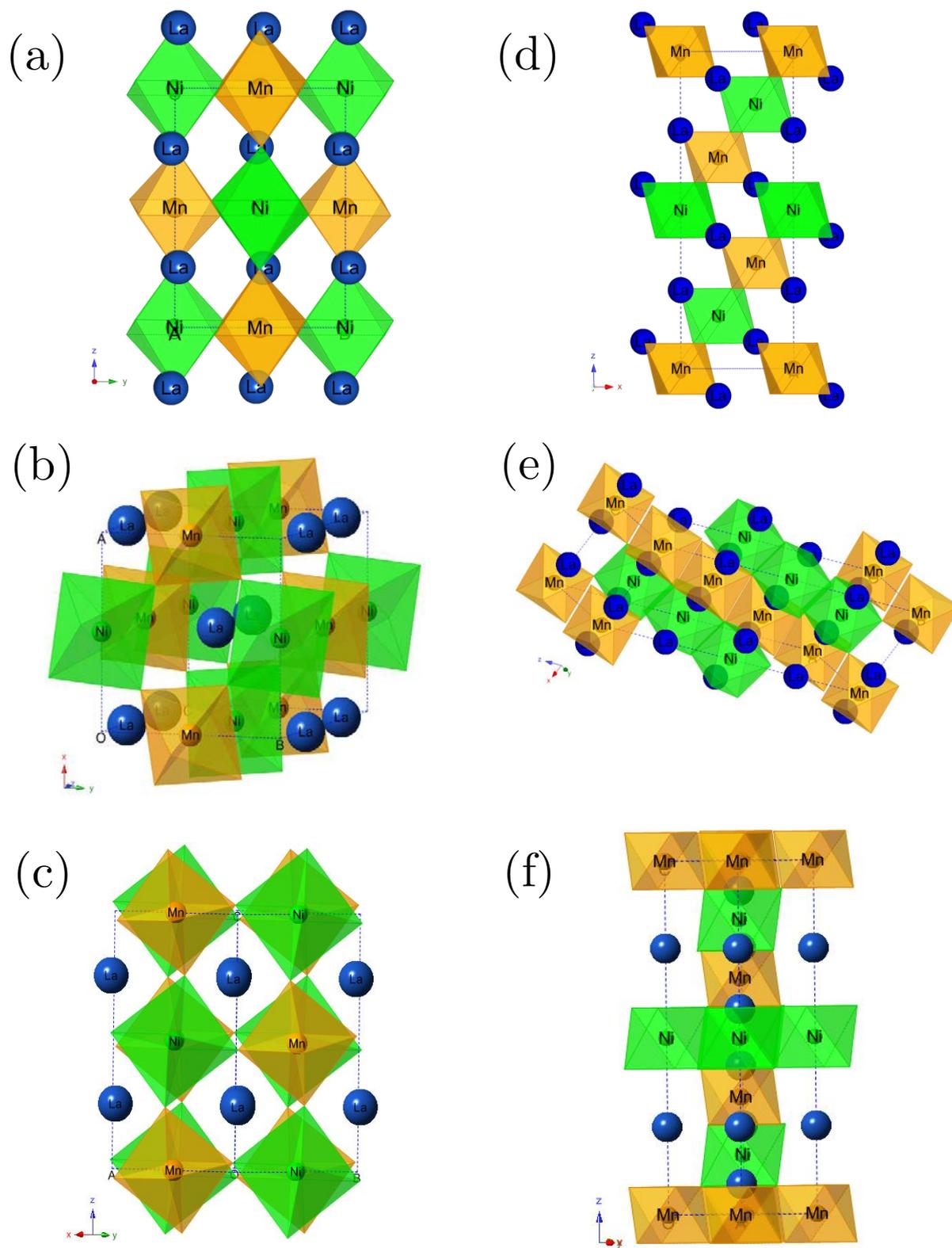


Figura 12 - Perspectivas das celas unitárias (a)-(c) monoclinica e (d)-(f) trigonal das amostras sintetizadas.

Comumente, a maioria das perovskitas $\text{RE}_2\text{NiMnO}_6$ (RE= Terra Rara) cristalizam no grupo espacial $P2_1/n$ [80,90], apesar disso, no caso da $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$, o grupo espacial $R\bar{3}$ também é observado [55,59,61]. Recentemente, foi observado que, dependendo do raio iônico do lantanídeo, algumas perovskitas duplas desviam da estrutura cúbica ideal através da sequência de transições $Fm\bar{3}m \rightarrow R\bar{3} \rightarrow P2_1/n$ [91,92]. No caso da LNMO, a fase trigonal ($R\bar{3}$) transforma-se em monoclinica ($P2_1/n$) através de uma transição de forte caráter exotérmico à temperatura de 648 K [59,93]. Por outro lado, podemos observar na Figura 6 que a simetria $Fm\bar{3}m$ é aristotípica das simetrias $R\bar{3}$ e $P2_1/n$ segundo os critérios da Teoria de Landau-Lifshitz, porém não há relação de grupo-subgrupo entre as duas últimas. Transições de fase que apresentam grande calor latente e mudanças estruturais drásticas, cujos deslocamentos atômicos são da ordem do parâmetro de rede, para simetrias que não apresentam relação de grupo-subgrupo são denominadas de transições reconstitutivas [94].

A Figura 13 mostra o Refinamento Rietveld dos difratogramas obtidos. O refinamento confirma a presença de duas fases na amostra não dopada, como observado anteriormente por outros autores [60,95]. Os dados cristalográficos obtidos do Refinamento Rietveld são mostrados nas Tabelas 11-17 no Apêndice A. A fase majoritária observada na amostra não dopada é de simetria monoclinica pertencente ao grupo espacial $P2_1/n$ (73.5%) ($Z=2$) e a fase minoritária é de simetria trigonal e grupo espacial $R\bar{3}$ (26.5%) ($Z=3$). Por outro lado, as amostras dopadas foram refinadas com fases majoritárias de grupo espacial $R\bar{3}$ e as fases minoritárias de grupo espacial $P2_1/n$. As amostras com 10% e 20% de dopagem apresentaram traços de NiO residual, 1,7% e 2,0%, respectivamente.

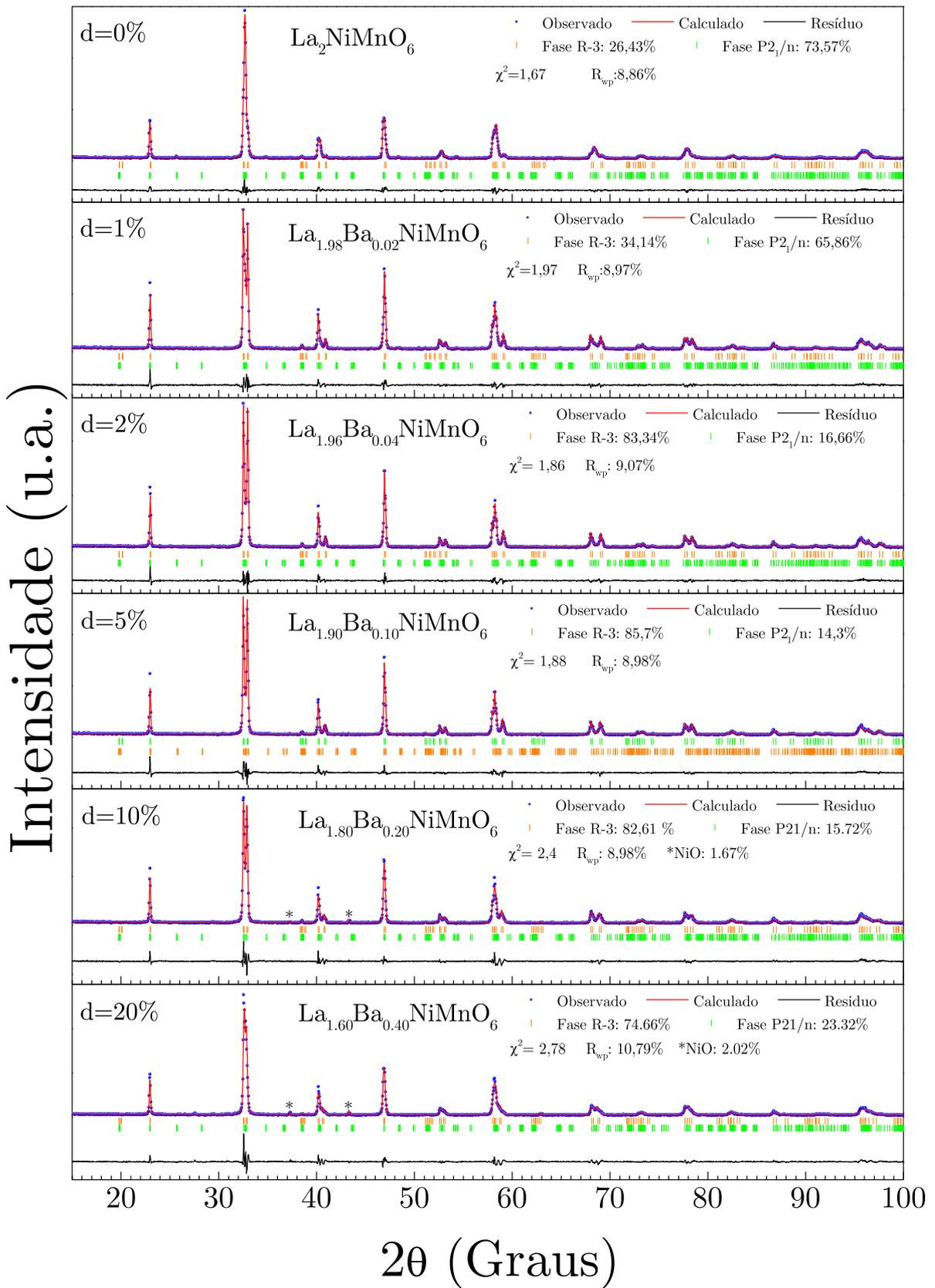


Figura 13 - Refinamento Rietveld dos padrões difratométricos das amostras sintetizadas.

A relação das frações das massas em cada dopagem é mostrada na Figura 14. Podemos observar a inversão das frações de massa das respectivas fases que ocorre a partir da dopagem mínima com 1% de bário. Este resultado pode ser explicado pela grande diferença entre os raios iônicos do Ba^{2+} (1,61 Å) e La^{3+} (1,36 Å), visto que a dopagem com íons maiores exige naturalmente a expansão da cavidade dodecaedral da cela unitária da estrutura perovskita, espera-se, então, um aumento do volume molar ($V_m = V/Z$) da cela unitária em questão e, dessa forma, que a estrutura trigonal tenha volume molar maior que a monoclinica. Contudo, devido ao fato da estrutural trigonal possuir uma maior eficiência de empacotamento atômico que a estrutura monoclinica, há um sutil decréscimo do volume molar da célula trigonal em relação a simetria monoclinica.

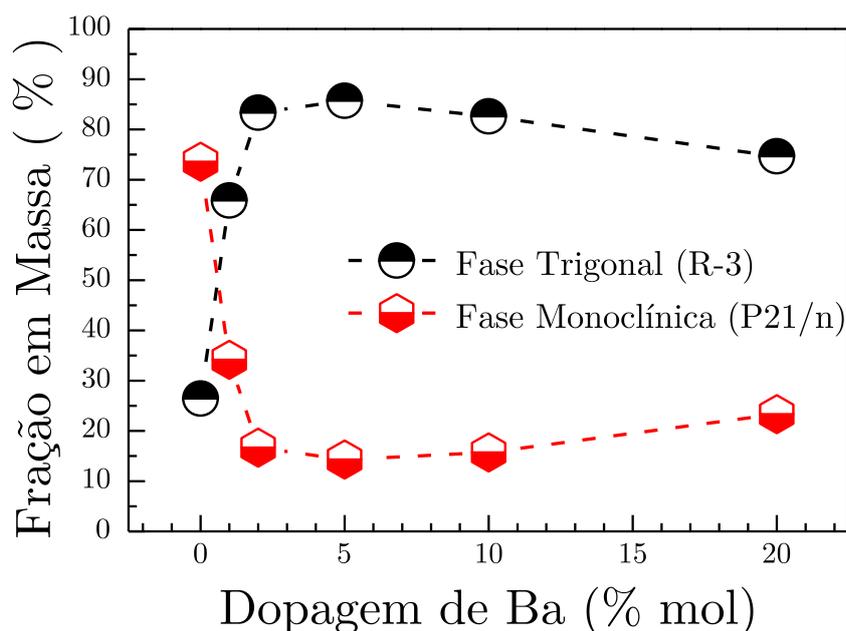


Figura 14 - Relação das frações de massas de cada fase com dependência da dopagem (as barras de erros são da ordem de 0,1%) .

Os dados extraídos do refinamento Rietveld indicam que a dopagem com bário modifica as dimensões da cela unitária tanto da fase monoclinica quanto da fase trigonal da LNMO. Essa observação é confirmada pela dependência dos parâmetros de rede, a , c e do volume da cela unitária com a dopagem de bário mostrada na Figura 15(a-c). De forma geral, a rede tende a crescer com a inserção de íons maiores como o bário, porém observamos uma tendência de competição entre a expansão da rede e o maior empacotamento da estrutura cristalina devido também ao aumento no ordenamento da rede nas respectivas fases. A Figura 15(d) mostra a dependência do fator de tolerância calculado, conforme a Equação (1.2) para os estados de oxidação típicos (Ni^{2+} e Mn^{4+}) das amostras, conforme a dopagem aumenta o raio iônico efetivo do íon do sítio A cresce indicando uma estrutura menos distorcida e mais próxima do valor ideal (1) com o aumento da dopagem. A Figura 15(e) mostra a dependência do comprimento da ligação de supertroca (Ni-O-Mn) com a dopagem, verificamos que a inserção de bário no sistema em baixas concentrações tende a aproximar os valores de ângulo das duas simetrias. Um indicativo da distorção na sub-rede do lantânio e do bário é dado pelo desvio (Δ_d) da distância da ligação A-O em relação ao valor médio $\langle \text{A-O} \rangle$. A distorção dodecaedral pode ser descrita pelo parâmetro Δ_d definido como:

$$\Delta_d = \frac{1}{12} \sum_{n=1}^{12} \left(\frac{d_n - \langle d \rangle}{\langle d \rangle} \right)^2 \quad (3.1)$$

na qual d_n é a distância da n ésima ligação A-O e $\langle d \rangle$ é a média das distâncias. Tal parâmetro é análogo ao parâmetro de distorção octaedral [96,97] e é mostrado na Figura 15(f). A distorção claramente atinge um máximo em 5% e depois decresce sugerindo um poliedro menos distorcido e mais simétrico. Esse resultado sugere que

uma maior distorção na sub-rede do íon A é capaz de aliviar tensões na sub-rede dos íons B aproximando os valores de ângulo da ligação de supertroca nas duas simetrias.

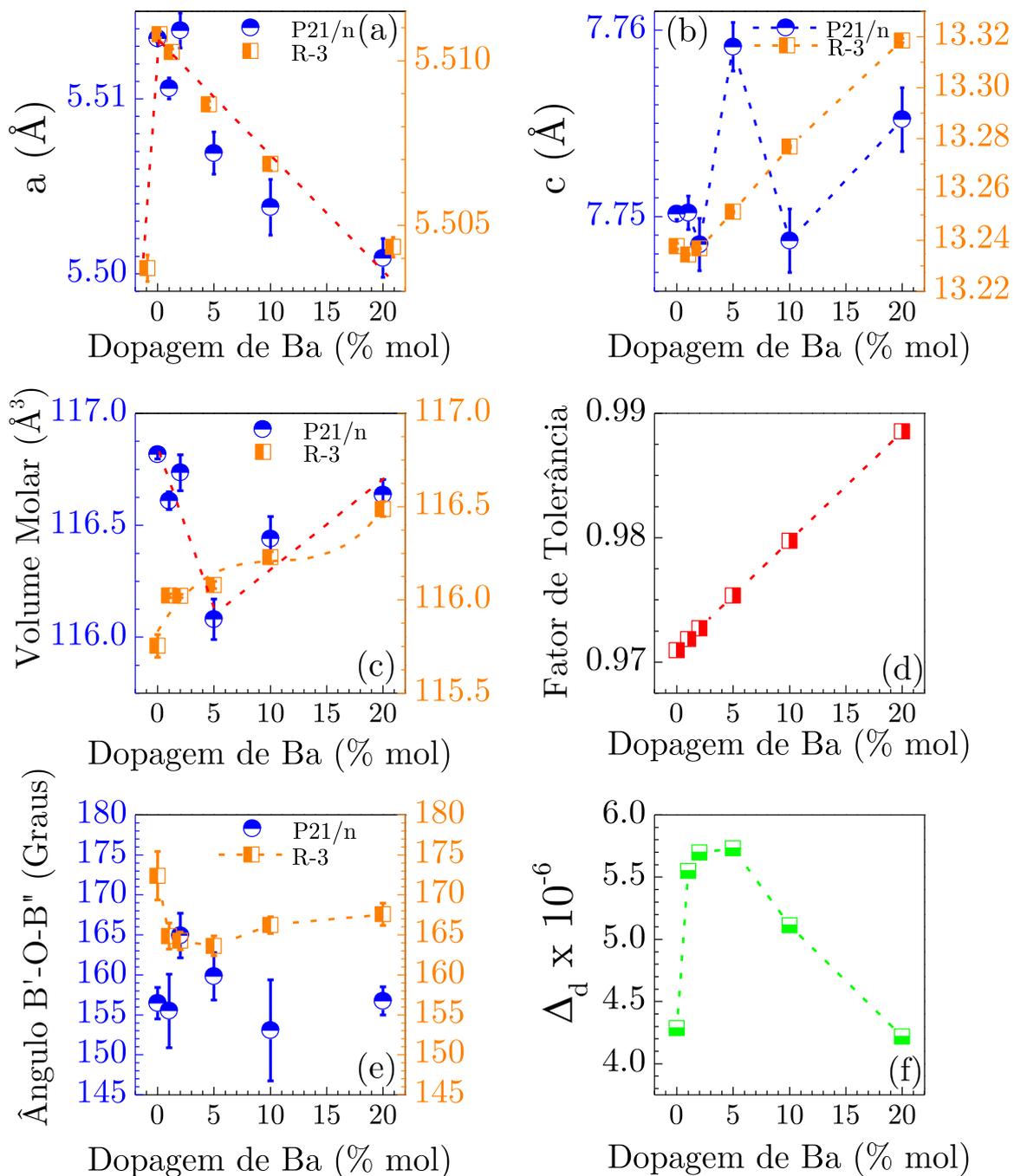


Figura 15 - (a)-(c) Parâmetros de rede das células monoclinica e trigonal extraídos do refinamento Rietveld, (d) Fator de Tolerância calculado para os percentuais de dopagem (e) Ângulos de supertroca da ligação $\text{Ni}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$, (f) Parâmetro de distorção dodecaedral na sub-rede do lantânio (todas as linhas tracejadas são guias para os olhos).

O tamanhos de cristalitos e o *microstrains* das redes cristalinas foram estimados usando o Método de Williamson-Hall que é útil para investigar tendências em séries de compostos similares [98,99]. A equação derivada por Williamson e Hall é dada por:

$$\frac{\beta_{hkl} \cos \theta}{\lambda} = \frac{K}{D} + \frac{4\varepsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (3.2)$$

na qual β é a largura à meia altura dos picos, λ é o comprimento de onda da radiação Cu-K α , D é o tamanho do cristalito, K é a constante de Scherrer, adotada aqui, por simplicidade, como 1 haja vista a aproximação para uma rede cúbica com cristalitos cúbicos [100] e ε é o *microstrain* da rede cristalina. A Figura 16 mostra o gráfico de Williamson-Hall para a fase trigonal $R\bar{3}$ de todas as amostras da série. Os pontos são relativos aos planos cristalográficos dos picos mais intensos.

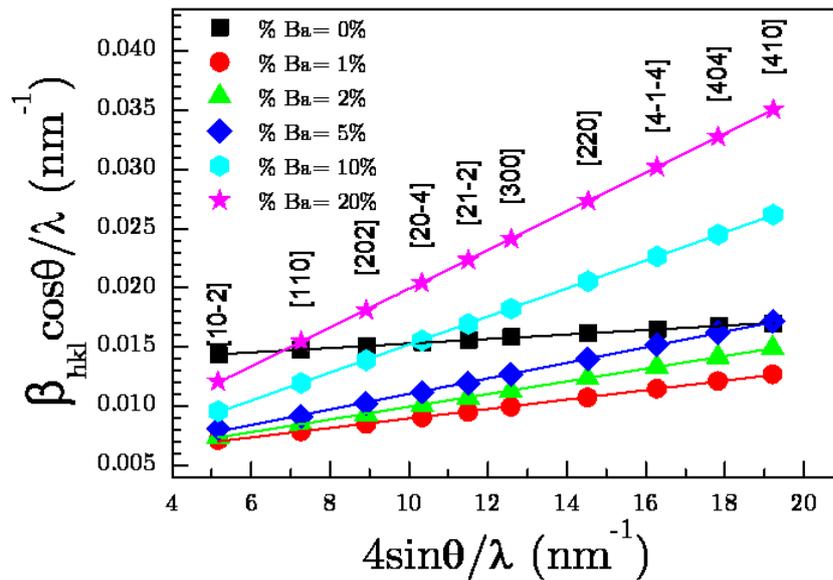


Figura 16 - Gráfico de Williamson-Hall para as amostras sintetizadas levando em consideração apenas as reflexões mais intensas.

A Figura 17(a) mostra a tendência de aumento do *microstrain* nas amostras da série, o que está de acordo com o aumento do volume da cela unitária e

as variações nos parâmetros da rede devido a diferença de raio iônico dos íons de La e Ba ($r[\text{La}^{3+}] = 1,36 \text{ \AA}$ e $r[\text{Ba}^{2+}] = 1,61 \text{ \AA}$ [101]). O baixo *microstrain* pode ser atribuído ao fato do método de síntese por estado sólido não impor restrições à formação da amostra tal qual uma etapa de moagem em moinho de alta energia seria capaz [102,103].

A dependência do tamanho de cristalito com a dopagem é mostrado na Figura 17(b). O tamanho médio de cristalito calculado é da ordem centenas de nanômetros. Contudo, para a correta estimativa da distribuição de tamanho e morfologia dos cristalitos é necessária aplicação de técnicas de microscopia de transmissão.

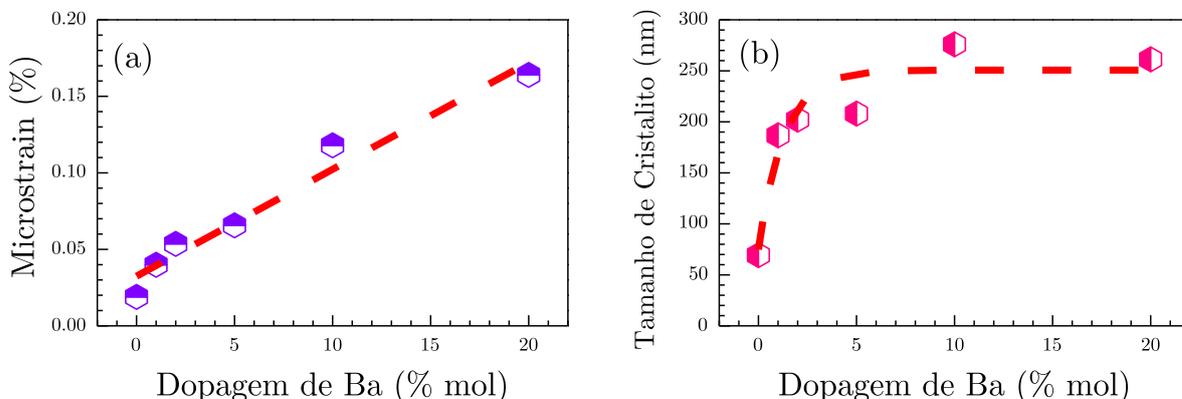


Figura 17 - (a) Dependência do *microstrain* com a dopagem (b) dependência do tamanho de cristalito com a dopagem.

Apesar de bastante útil, o Método de Williamson-Hall não fornece uma análise quantitativa rigorosa devido a três razões principais [99]:

(i) A contribuição de efeitos instrumentais, de tamanho de cristalito e *microstrain* é tomada como a simples soma dos respectivos efeitos para a largura integral dos padrões de difração ao invés da convolução dos mesmos.

(ii) O efeito do tamanho do cristalito é descrito em termos do tamanho aparente da forma dominante dos cristalitos da amostra sendo as distribuições de tamanho de cristalitos contabilizadas com grande dificuldade.

(iii) Os efeitos devido ao *microstrain* também são descritos em termos de um *microstrain* aparente que não reflete a diversidade de quantidades, tipos e combinações de defeitos na microestrutura.

Assim, é preponderante o uso de microscopias de alta resolução para analisar rigorosamente as dimensões e a morfologia da microestrutura. A análise morfológica e dimensional das partículas mediante microscopias eletrônica de varredura é realizada em capítulo posterior neste trabalho.

3.2 Magnetometria

A fim de medir a temperatura de Curie e estimar o grau de ordenamento nas amostras sintetizadas (na ausência da técnica de difração de nêutrons), realizamos medidas magnéticas com e sem dependência de temperatura e campo magnético aplicado. Acerca da estimativa de ordenamento, é possível fazê-la nas perovskitas $\text{La}_2\text{M}'\text{MnO}_6$ ($\text{M}'=\text{Metal de transição } 2+ \text{ ou } 3+$) usando medidas de saturação magnética em baixas temperaturas, pois os momentos magnéticos atômicos do sítio B são predominantes. Como La^{3+} e Ba^{2+} não possuem *spins* desemparelhados seu momento magnético é nulo, além disso o momento magnético do oxigênio, que é oriundo de *spins* desemparelhados da camada *p*, é muito pequeno se comparado aos dos metais de transição [5]. Sendo o caráter ferromagnético desses sistemas governado pelas regras de Goodenough e Kanamori o ordenamento catiônico é diretamente proporcional às propriedades magnéticas. Blasse [104] foi o primeiro a utilizar essa

metodologia para calcular o ordenamento estrutural baseado no momento magnético devido somente aos *spins* dos cátions dos metais de transição o que se tornou recorrente na literatura [5,55,60,66,105–107].

Investigando, primeiramente, a temperatura de Curie das amostras, observamos na Figura 18 que todas as amostras possuem transições magnéticas bem definidas em 280 K demonstrando que a dopagem de bário não foi capaz de aumentar a temperatura de transição ferromagnética. Por outro lado, o alto valor da T_c reflete a pequena variação nos tamanhos das ligações Ni-O e Mn-O que são responsáveis por influenciar a T_c através da intensidade da interação de supertroca [69,77], dessa forma pouca variação dos tamanho dos octaedros denota a preponderância da supertroca estática $\text{Ni}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$ perante a supertroca vibrônica $\text{Ni}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$ dado o alto valor da T_c . Além disso, o ângulo de supertroca ($\text{B}'\text{-O-B}''$) que é outro parâmetro relevante parece ter uma influência minoritária, nesse caso, visto que este foi bastante modificado com a inserção de bário.

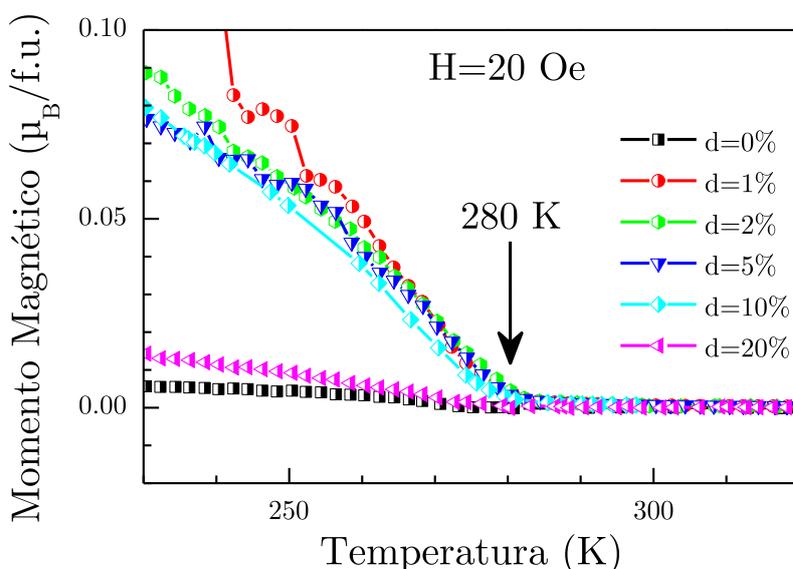


Figura 18 - Dependência da temperatura de Curie com a temperatura.

Mediante a magnetometria com dependência da temperatura, podemos constatar que não houve aumento da temperatura de Curie com o aumento do fator de tolerância, como era previsto pela correlação de raios iônicos e T_c na família de perovskitas duplas RE_2NiMnO_6 [80]. Na verdade, observamos a saturação da temperatura de Curie em 280 K quando o fator de tolerância se aproxima da unidade. Tal resultado sugere um limite da T_c , pelo menos para essas condições de síntese. A Figura 19 mostra a dependência da temperatura de Curie com o fator de tolerância calculado para várias perovskitas da literatura. Ainda que a T_c das amostras não tenha aumentado é bastante notável que ela não tenha diminuído com a dopagem, mesmo em altas concentrações de Ba, como foi observado para outros íons [77–79,108–111].

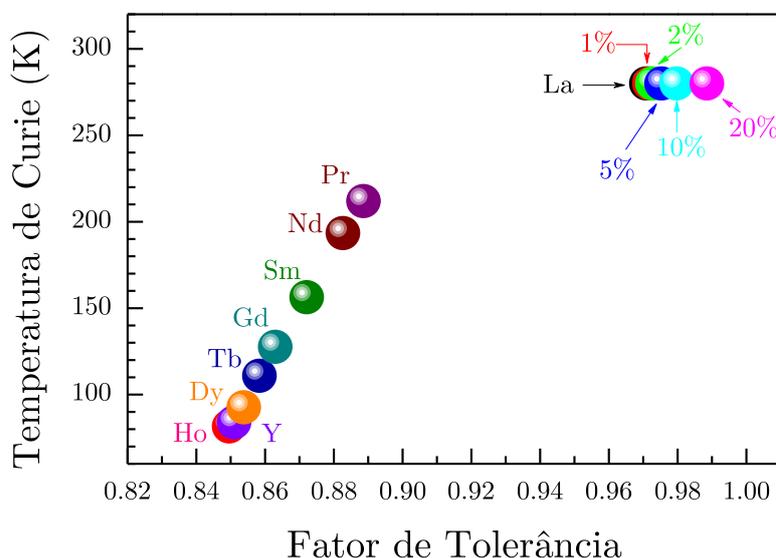


Figura 19 - Dependência da temperatura de Curie com o fator de tolerância.

Prosseguindo com a investigação das propriedades magnéticas das amostras, passamos agora aos laços de histereses ferromagnéticas mostradas na Figura 20. O primeiro detalhe que chama a atenção nos laços de histereses medidas em 10 K são os perfis estreitos dos laços apresentando campo coercivo nulo o que indica comportamento superparamagnético. O superparamagnetismo é um efeito de

tamanho de partículas e ocorre abaixo da temperatura de Curie. Para dimensões nanométricas a formação de domínios magnéticos não é energeticamente favorável devido a grande área superficial, assim as partículas nanométricas de materiais ferro ou ferrimagnéticos se comportam como monodomínios magnéticos dando origem a um momento magnético gigante, ou supermomento, composto por todos os momentos magnéticos individuais dos átomos que formam a nanopartícula [112]. Em temperaturas diferentes do zero absoluto, as nanopartículas com supermomento mudam de direção constantemente devido a agitação térmica. Quando o campo magnético que alinha os supermomentos é nulo a magnetização média se anula, de forma crítica, devido ao movimento aleatório dos mesmos, e o material parece se comportar como um paramagneto, mesmo estando abaixo da temperatura de Curie [112]. Tal efeito tem aplicações interessantes em biomedicina através do efeito de hipertermia no combate a células cancerígenas [113]. A observação de superparamagnetismo nos leva a supor a presença de nanopartículas nas amostras.

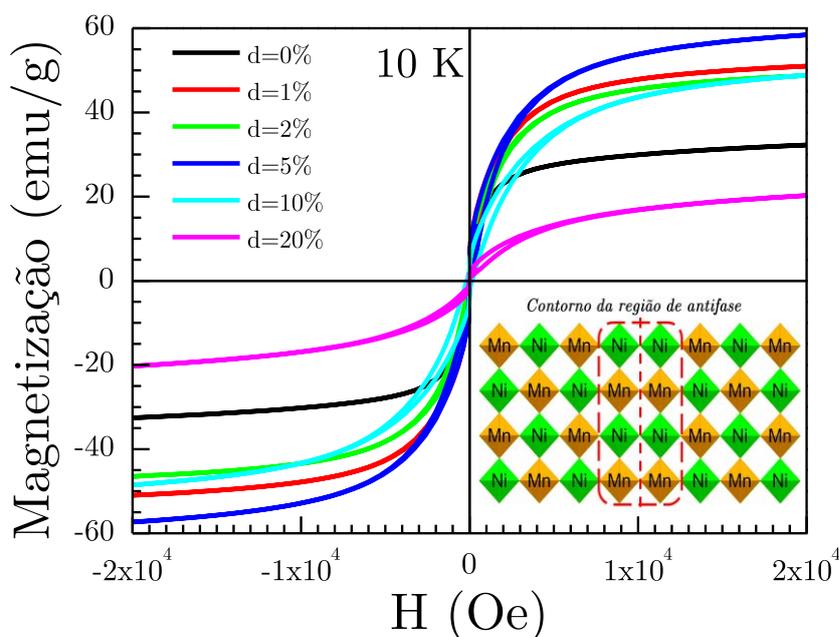


Figura 20 - Curvas de histerese das amostras sintetizadas.

Ainda nas curvas de histerese, podemos observar o maior valor de saturação é 58 emu/g da amostra dopada a 5%. As amostras dopadas com 1%, 2% e 10% tiveram valores de saturação similares em torno de 50 emu/g. As amostras não-dopada e dopada a 20% apresentaram os menores valores de saturação, em torno de 30 e 20 emu/g, respectivamente, o que indica uma grande presença de defeitos de anti-sítio. O decréscimo da magnetização com o alto nível de bário é esperado visto que estudos anteriores demonstraram, que dopagens com Sr^{2+} diminuem a magnetização devido à formação de defeitos de anti-sítio e, conseqüentemente, antifases antiferromagnéticas nos contornos de grãos [77,114,115]. Uma representação esquemática dessas antifases antiferromagnéticas pode ser vista no inset da Figura 20.

Para o cálculo do momento magnético devido somente aos *spins* usaremos a metodologia empregada por Blasse [104] e explicada no começo dessa seção. O valor teórico do momento magnético devido somente aos *spins* é $5,0 \mu_B/\text{f.u}$ para a $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ totalmente ordenada [5,66,105,116]. Para o cálculo do momento magnético a partir da saturação magnética devemos fazer a seguinte conversão:

$$\frac{\mu_B}{\text{f.u.}} = \frac{487,44\text{g}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{f.u.}} \times \frac{\text{emu}}{\text{g}} \times \frac{\mu_B}{9,274 \cdot 10^{-21} \text{emu}} \quad (3.3)$$

Na qual o valor da saturação em emu/g deve ser multiplicando pelo magnéton de Bohr em unidades de emu/g e pela massa molar dividida pela constante de Avogrado. A Figura 21 mostra o momento magnético calculado para as amostras. Observamos um máximo do momento magnético em torno de $4,82 \mu_B/\text{f.u.}$, na dopagem a 5% confirmando que essa quantidade de bário induz alta magnetização. Esse valor é próximo ao valor ideal da perovskita $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ totalmente ordenada. Por outro lado, a amostra não dopada mostrou uma baixa magnetização devido ao baixo ordenamento, e grande presença de defeitos de anti-sítio. Usando a metodologia de

Blasse podemos calcular então um ordenamento de 96,4% para a amostra mais ordenada, valor muito próximo do ordenamento da amostra sintetizada por Rogado et al. [5].

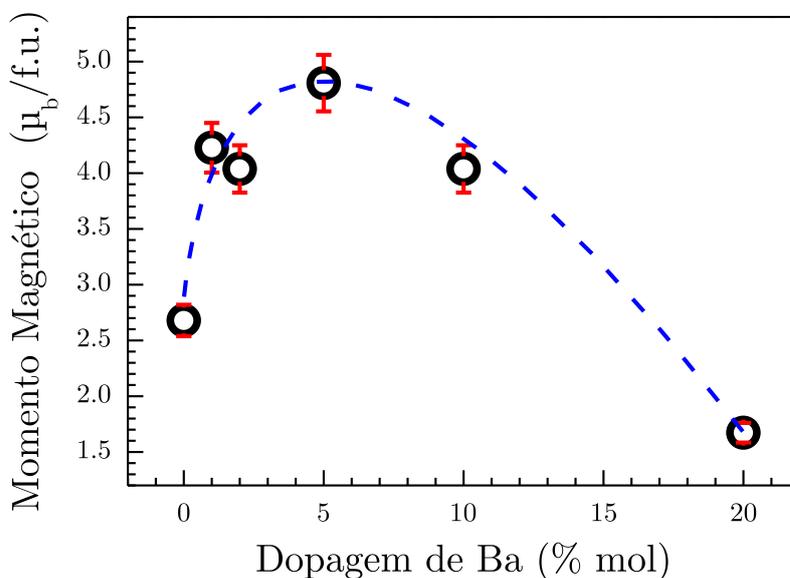


Figura 21 - Dependência do momento magnético calculado com a dopagem (a linha tracejada é guia para os olhos).

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A fim de investigar em maior detalhe a microestrutura das amostras policristalinas foram realizadas experimentos usando-se MEV para a observação das forma e tamanho dos grãos das pastilhas sinterizadas. Para a análise das imagens foi utilizado o software ImageJ 1.49p. A Figura 22 mostra, em maior detalhe, a presença de partículas nanométricas incrustadas nos aglomerados e confirmam a suposição feita a partir da ocorrência de superparamagnetismo observado na medidas de Magnetometria. Na Figura 23 apresentamos as imagens analisadas com escala fixada em 4 μm . A amostra não dopada, Figura 23(a), apresenta grãos de formas e

tamanhos irregulares incrustados em grandes aglomerados devido ao processo de crescimento do grão na etapa de sinterização da síntese de estado sólido. Conforme a dopagem de bário aumenta, Figura 23(b-f), o tamanho dos grãos também aumenta e ganham formas mais regulares e facetadas o que indica que a dopagem influencia no tamanho e morfologia dos grãos das amostras policristalinas. Na Figura 24 são mostradas as distribuições dos tamanhos de grão extraídas das imagens anteriores. Conforme observado por inspeção visual, o aumento do tamanho médio do grão é confirmado, além disso ao contrário do observado em filmes finos [57] as distribuições são unimodais, pacote gaussiano único com centro no máximo da contagem, indicando regularidade nas distribuições de tamanhos apesar da presença de duas fases cristalinas do mesmo composto. A Tabela 3 indica os tamanhos e a polidispersão dos grãos que nos dá informação acerca da heterogeneidade no tamanho de grão de cada amostra.

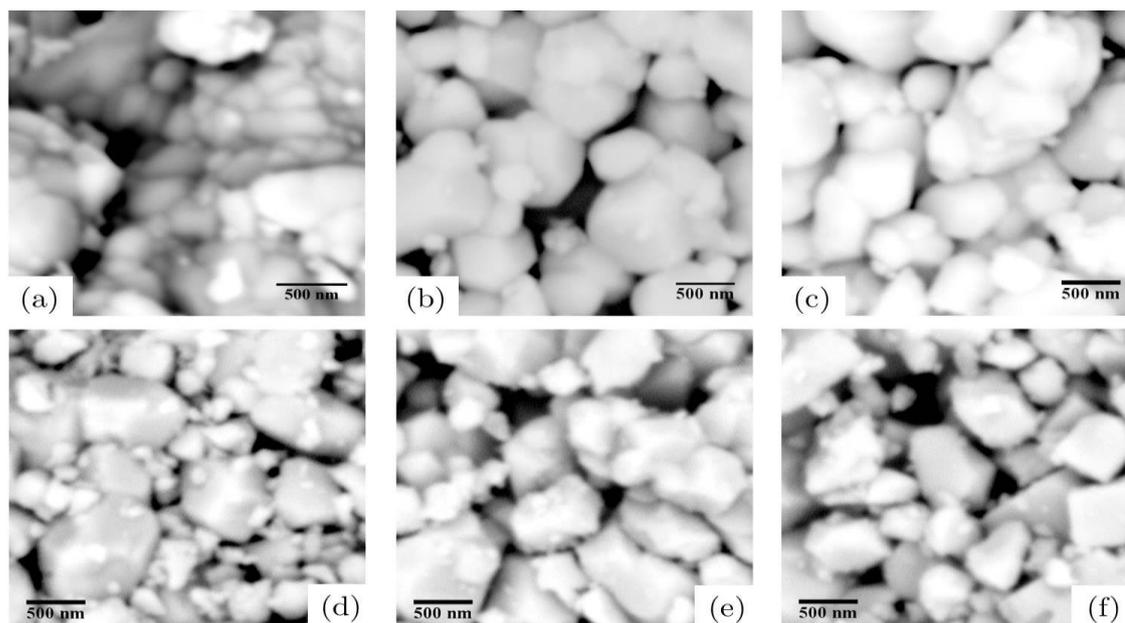


Figura 22 – Imagens de microscopia das partículas nanométricas nas amostras: (a) LNMO, (b) LB1NMO, (c) LB2NMO, (d) LB5NMO, (e) LB10NMO, (f) LB20NMO.

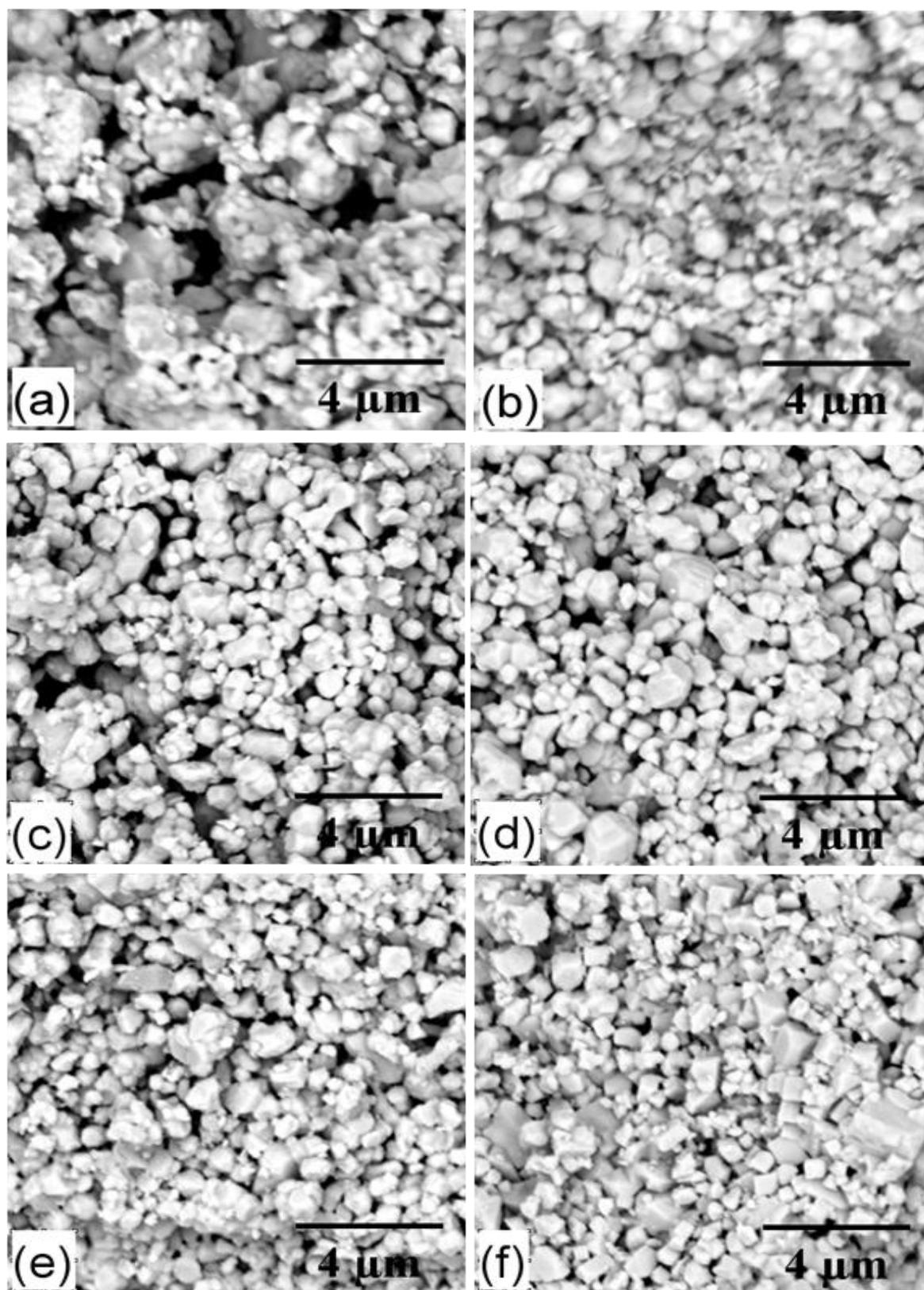


Figura 23 - Micrografias dos grãos das amostras: (a) LNMO, (b) LB1NMO, (c) LB2NMO, (d) LB5NMO, (e) LB10NMO, (f) LB20NMO.

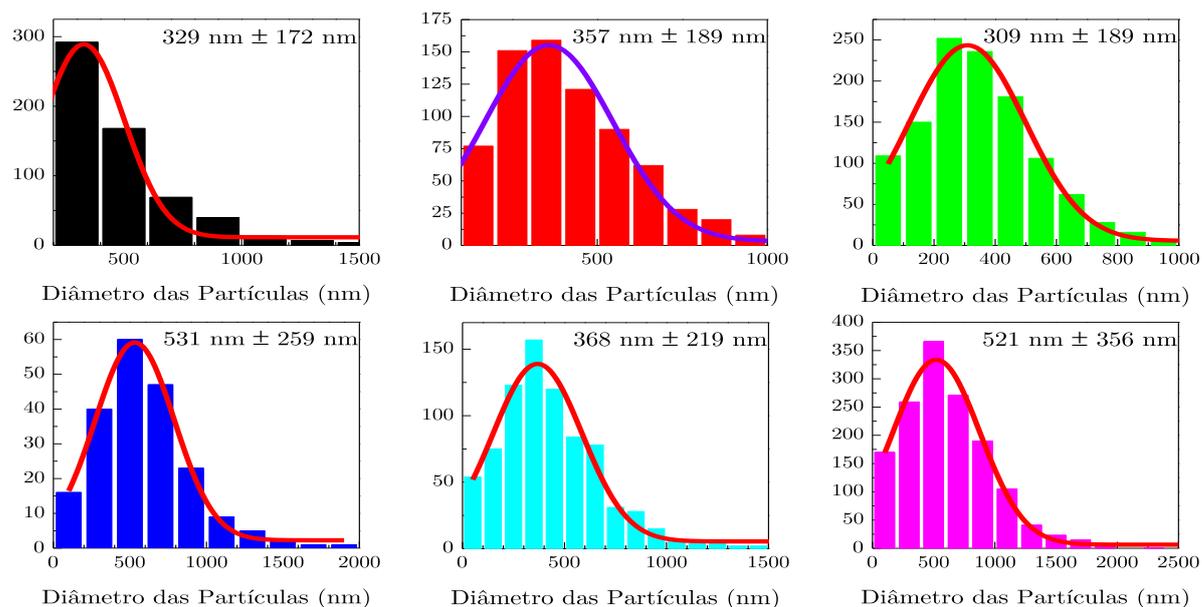


Figura 24 - Distribuições de tamanhos de partículas das amostras: (a)LNMO, (b) LB1NMO, (c) LB2NMO, (d) LB5NMO, (e) LB10NMO, (f) LB20NMO.

Tabela 3- Parâmetros microestruturais extraídos dos dados de MEV.

Dopagem (%)	Tamanho de Partícula (nm)	Desvio (nm)	Polidispersão (%)	Magnetização ($\mu_B/f.u$)
0	329	172	52,28	2,66
1	357	189	52,94	4,24
2	309	189	61,35	4,05
5	531	259	48,72	4,82
10	368	219	52,85	4,05
20	521	356	68,26	1,68

Recentemente, Zhao et al. [117] discutiram a importância do tamanho das partículas, no intervalo de tamanho até 70 nm para as propriedades da LNMO. O efeito nanométrico dessas partículas reflete principalmente nas propriedades magnéticas do material levando ao favorecimento do desordenamento com a

diminuição do tamanho de partícula. Esse comportamento pode ser entendido através da tendência de nucleação de defeitos pontuais de anti-sítio, Ni-O-Ni ou Mn-O-Mn, nos contornos de grãos das amostras o que cria interações antiferromagnéticas nessas regiões, que dão origem às antifases antiferromagnéticas, resultando no decréscimo das propriedades magnéticas. Mesmo com tamanhos de grão significativamente maiores, podemos observar tendência semelhante nas nossas amostras. As amostras com tamanhos de grão maiores e menor polidispersão apresentaram maior magnetização que as demais. Podemos entender esse comportamento através do aumento da área superficial e formação das antifases antiferromagnéticas que interferem negativamente na propriedade magnética da amostra. A ocorrência de antifases antiferromagnéticas como principal defeito na estrutura cristalina leva ao aparecimento do efeito de Exchange Bias na curva de histerese [118]. O Exchange Bias é característico de sistemas heterogêneos com acoplamento das estruturas de *spin* ferro e antiferromagnéticas numa interface e ocorre quando o sistema é resfriado na presença de um campo magnético externo [119]. A assinatura do Exchange bias é um deslocamento da histerese do centro gerando uma assimetria do campo coercivo [120]. Para o nosso sistema de amostras não foi observado tal comportamento o que sugere que os defeitos de antifases antiferromagnéticas tem caráter minoritário frente à desordem estrutural.

3.4 Espectroscopia de Absorção de Raios-X Dispersiva (XANES)

Para verificar os possíveis estados de oxidação dos metais de transição nas amostras foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção de Raios-X

dispersivo. As Figura 25(a) e (b) mostram, respectivamente, a absorção nas bordas K do níquel e do manganês nas amostras. Os perfis de absorção são comparados com os estados de oxidação Ni^{2+} , Ni^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} nos padrões de NiO , LaNiO_3 , MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , respectivamente.

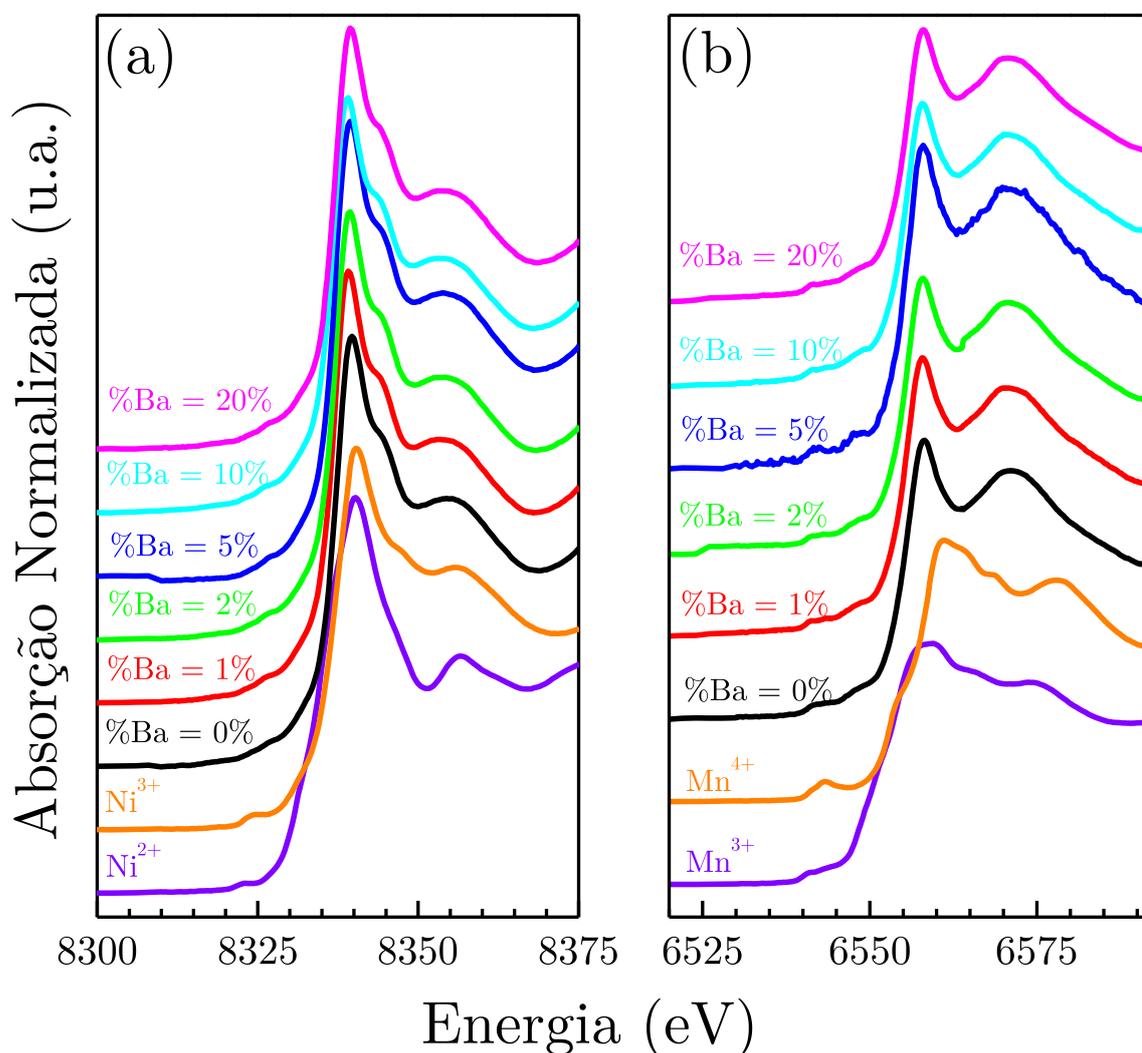


Figura 25 -Absorção na borda K do (a)Ni e (b)Mn.

Na Figura 25 podemos observar que todos os perfis de absorção, tanto na borda do Ni quanto do Mn, não variam com a dopagem indicando, portanto, que não há variação na concentração de estados de oxidação em cada uma das amostras, o que mostra que a presença destes estados de oxidação depende essencialmente das condições de síntese. Por outro lado, os perfis de absorção indicam a presença tanto

de Ni^{2+} e Ni^{3+} quanto de Mn^{3+} e Mn^{4+} nas amostras o que está de acordo com o caráter ferromagnético, os momentos magnéticos medidos e a possível formação de antifases antiferromagnéticas mencionadas anteriormente. Além disso, dada a ausência de variação nas proporções de estados de oxidação o aumento do momento magnético nas amostras pode, à princípio, ser atribuído ao ordenamento estrutural da mesma. Essa hipótese será investigada a seguir.

A técnica de Espectroscopia de Absorção por Raios-X Dispersivos apresenta algumas limitações quanto à disponibilidade de padrões adequados para correta comparação e quantificação de estados de oxidação. Há necessidade de padrões de compostos com grupos espaciais iguais, com mesmo tipo de ligação cátion-ânion, tamanhos de ligação parecidos, estados de oxidação bem definidos e mesmo ambiente químico (poliedro de coordenação) em torno do íon investigado. Caso contrário, há possibilidade de obter perfis de absorção com estruturas bastante diferentes daquelas investigadas o que dificulta as comparações e quantificações dos estados de oxidação presentes nos compostos, por isso, para análises quantitativas usaremos apenas os espectros de absorção na borda K do níquel, pois as simetrias ($\text{LaNiO}_3 - R\bar{3}$ e $\text{NiO} - Fm\bar{3}m$) e coordenações (octaedros NiO_6) dos padrões comparativos são mais próximas das encontradas na estrutura perovskita do que os padrões de manganês ($\text{Mn}_2\text{O}_3 - Ia\bar{3}$ e $\text{MnO}_2 - P4_2/mmm$). Assim, os ajustes são feitos mediante superposições lineares dos perfis de absorção dos padrões fixando-se o valor de energia da borda de absorção ou ponto de inflexão da mesma, afim de modelar os dados experimentais. Os ajustes dos perfis de absorção da borda K do níquel encontram-se na Figura 26.

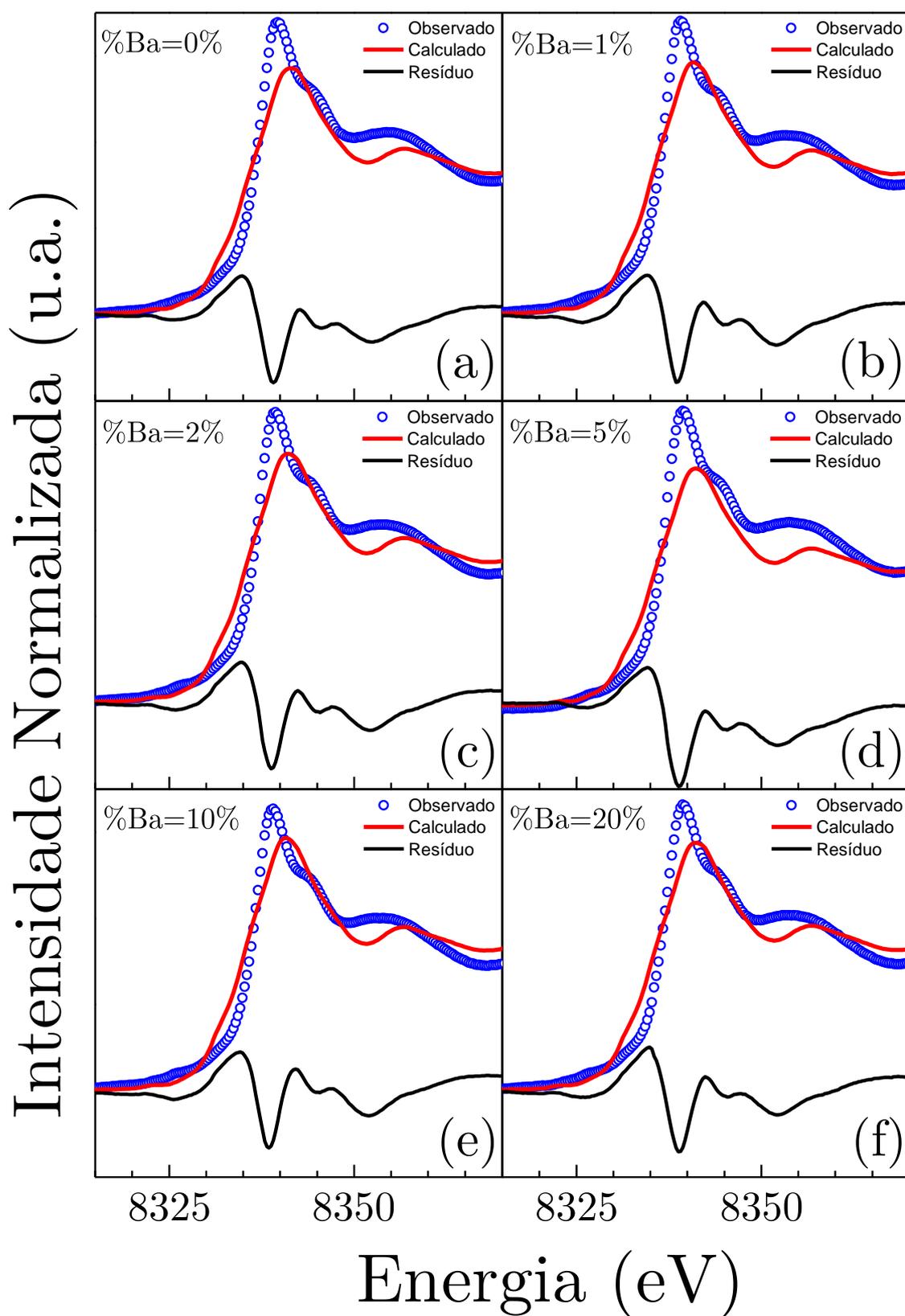


Figura 26 - Ajuste do espectro de absorção de Raios-X na borda K do Níquel na região de XANES das amostras sintetizadas.

O resultado dos ajustes dos perfis de absorção da borda do níquel podem ser vistos na Figura 27. Podemos observar pelos dados extraídos do ajuste que as concentrações de Ni^{2+} e Ni^{3+} permanecem praticamente estáveis em torno de 75% de Ni^{2+} e 25% de Ni^{3+} para todas as amostras, de forma análoga e obedecendo a neutralidade de carga, podemos sugerir que as concentrações de Mn^{3+} e Mn^{4+} também pouco variam e devem flutuar em torno de 25% e 75%, respectivamente. Dada a dificuldade relacionada aos padrões de manganês usaremos a Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS) na próxima seção para extrair a valência dos íons de manganês. Se confirmada a hipótese poderemos atribuir o incremento na resposta magnética ao aumento do ordenamento estrutural nas amostras dopadas.

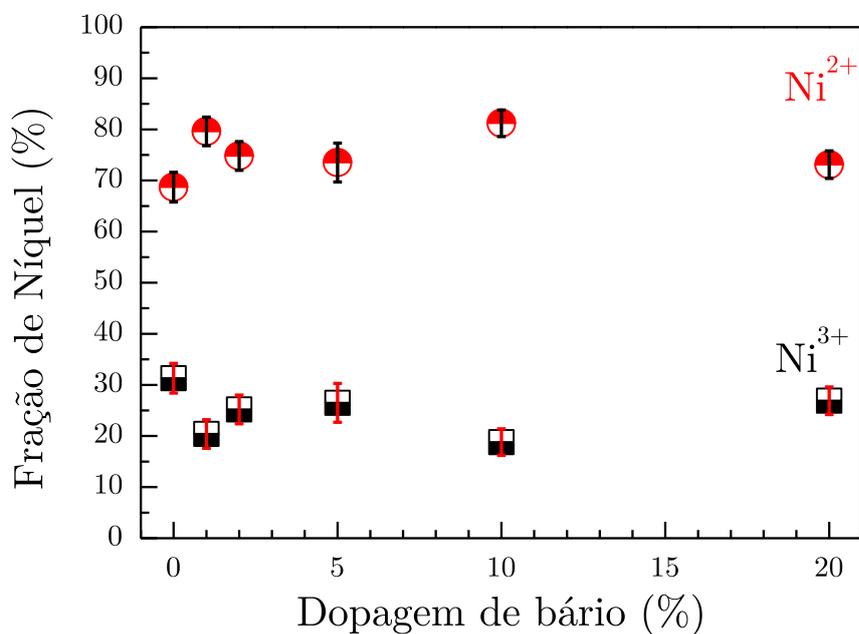


Figura 27 - Frações dos estados de oxidação do níquel com dependência da dopagem.

3.5 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)

Para investigar os estados de oxidação do manganês presentes nas amostras sintetizadas foram realizadas medidas de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS). O método mais direto de análise da valência do íon de manganês em cerâmicas mediante XPS é a medida da diferença de energia entre os singletos do espectro do Mn 3s [121,122]. Essa diferença é originada a partir da interação dos buracos originados pela fotoionização dos elétrons do orbital 3s com os elétrons do orbital 3d [121]. A Figura 28 mostra os espectros de alta resolução do Mn 3s das amostras sintetizadas. Dependendo do protocolo experimental e dos compostos analisados o valor do splitting do Mn 3s varia de 4,2-5,5 eV para o Mn⁴⁺, 5,5-6,0 eV para o Mn³⁺ e 6-7 eV para o Mn²⁺ [122–127]. Na Figura 28(a), que corresponde a amostra não-dopada, as componentes de maior energia são relacionadas ao La 4d (89.5 eV e 91.9 eV) enquanto que as de menor energia são relacionadas ao Mn 3s (83.4 eV e 88.9 eV). Na Figura 28(b), que corresponde a dopagem com 1% de bário, aparecem as duas componentes intermediárias devido ao Ba 4d (87.3 eV e 89.9 eV). Através da deconvolução dos picos das amostras obtemos uma diferença de energia que varia no intervalo 5.1 - 5.6 eV entre os picos, valor que concorda bem com a presença de estados Mn³⁺ e Mn⁴⁺ [123–125].

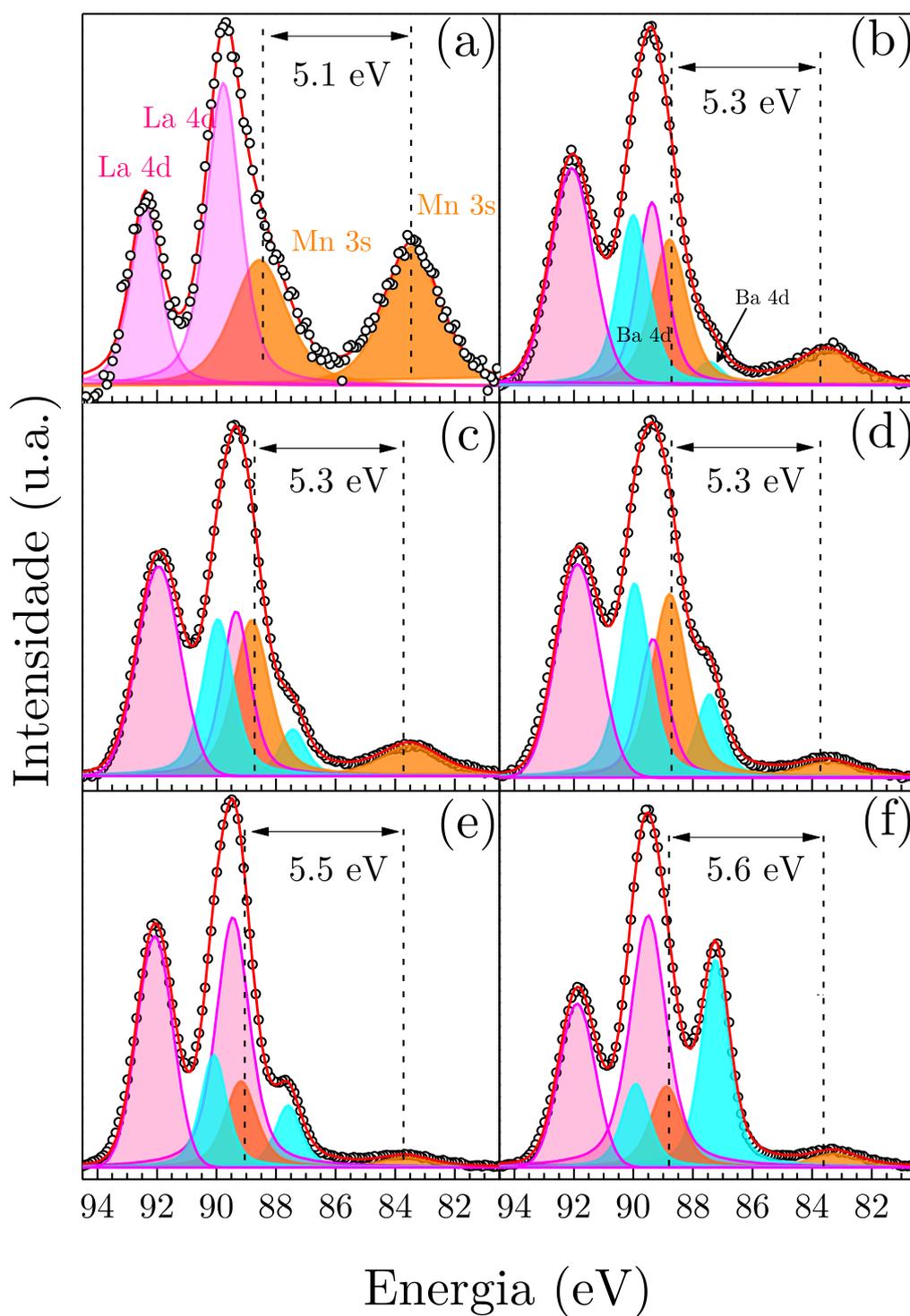


Figura 28 – Espectros de energia do Manganês 3s das amostras sintetizadas: (a)LNMO; (b)LB1NMO; (c)LB2NMO; (d)LB5NMO; (e)LB10NMO; (f)LB20NMO.

Apesar da correlação direta entre estados de oxidação presentes e a energia de separação dos singletos do Mn 3s, não é possível extrair as componentes de cada estado de oxidação a partir deste espectro de energia devido a ausência da estrutura de multipletos eletrônicos. Para isso devemos investigar o manganês Mn 2p, pois este apresenta *splitting* dos multipletos eletrônicos causados pelo acoplamento de um elétron desemparelhado no nível mais interno com outro elétron desemparelhado em um nível mais externo devido criação de vacâncias eletrônicas na fotoionização [128]. Devido a menor intensidade e para comparação com os dados disponíveis na literatura desconsideraremos o multipletto do Mn 2p_{1/2} e analisaremos apenas o multipletto Mn 2p_{3/2}. A Figura 29 mostra os espectros de alta resolução do manganês Mn 2p_{3/2} com suas respectivas deconvoluções. A presença de múltiplos estados de oxidação dá origem a variações na energia de ligação de cada multipletto possibilitando a sua deconvolução e assinatura segundo padrões encontrados na literatura. A configuração 2p_{3/2} possui quatro estados com números magnéticos quânticos iguais a -3/2, -1/2, 1/2 e 3/2 logo são previstas 4 componentes para cada estado de oxidação no multipletto do Mn 2p_{3/2}. Após extração do background e normalização dos espectros a proporção de estados de oxidação foi calculada seguindo a metodologia do fator de sensibilidade [122,129] mediante a razão das somas das áreas das componentes de cada estado de oxidação pela área total segundo a fórmula:

$$\frac{Mn_{componente}}{Mn_{Total}} = \frac{\sum A_{Mn_{componente}}}{A_{Total}} \times \frac{S_2}{S_1} \quad (3.4)$$

Na qual A representa área do pico da componente do estado de oxidação em questão, A_{Total} é a area total do espectro do Mn 2p_{3/2} e S é o fator de sensibilidade atômica, nesse caso a razão é igual a 1 visto que há apenas manganês envolvido. A Tabela 4 mostra os dados dos ajustes numéricos de ambos espectros.

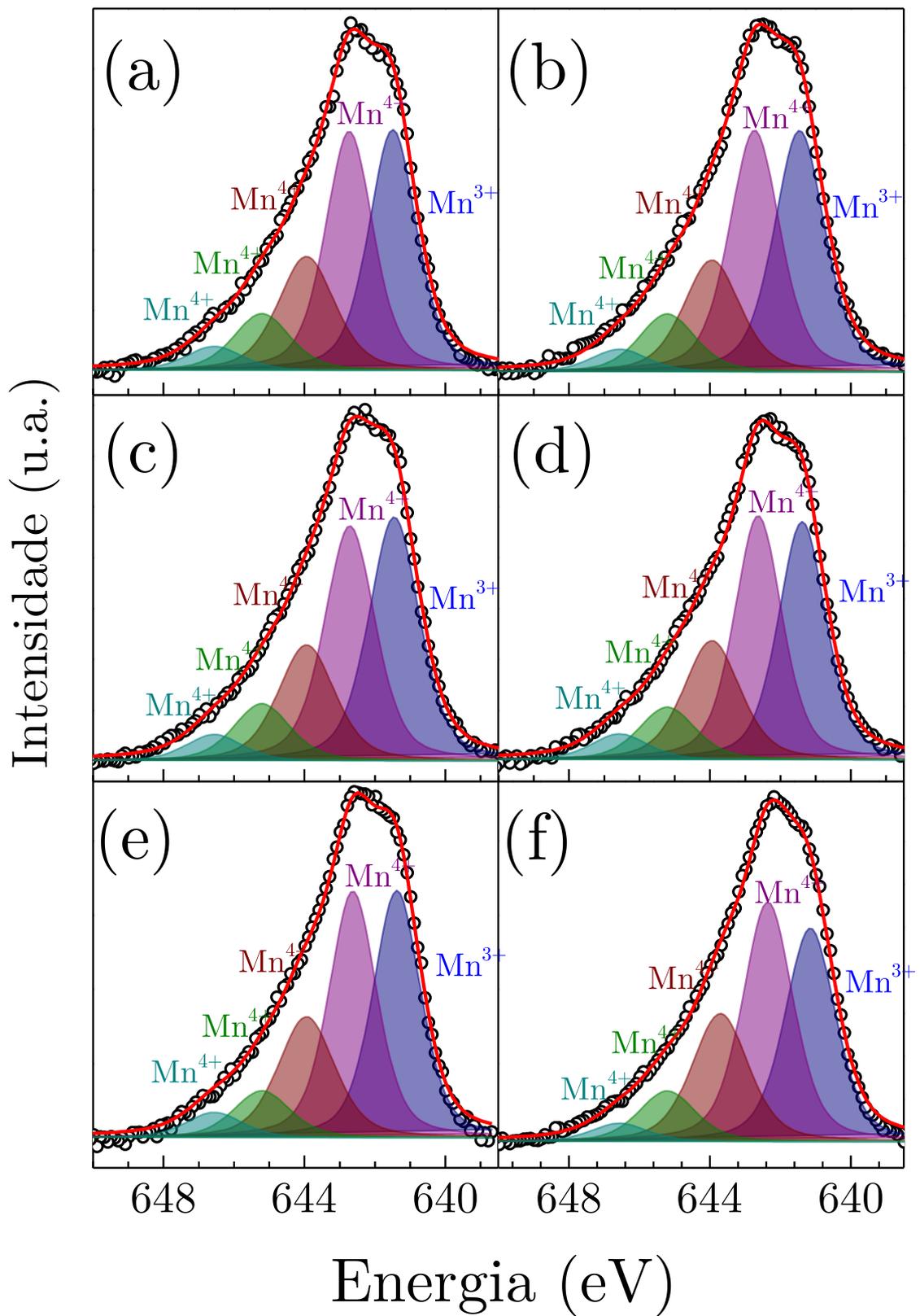


Figura 29 – Espectros de energia do Manganês 2p_{3/2} das amostras sintetizadas: (a)LNMO; (b)LB1NMO; (c) LB2NMO;(d)LB5NMO;(e) LB10NMO; (f) LB20NMO.

Tabela 4 - Parâmetros dos ajustes dos espectros do Mn 3s e Mn 2p_{3/2}, respectivamente. Os picos observados foram separados por espectro: posição dos picos (eV), largura (eV), percentual da Área (%) e componente de separação espectral (eV).

Picos Observados no espectro do Mn 3s															
Amostra	Picos do La 4d				Picos do Mn 3s						Picos Ba 4d				
	Pico 1 (eV)	Largura (eV)	Pico 2 (eV)	Largura (eV)	ΔPico 1-2 (eV)	Pico 3 (eV)	Largura (eV)	Pico 4 (eV)	Largura (eV)	ΔPico 3-4 (eV)	Pico 5 (eV)	Largura (eV)	Pico 6 (eV)	Largura (eV)	ΔPico 5-6 (eV)
LNMO	92.38	1.21	89.77	1.35	2.61	88.55	2.26	83.43	2.26	5.12					
LB1NMO	92.07	1.53	89.37	1.14	2.70	88.78	1.42	83.50	2.37	5.28	88.78	1.42	83.50	2.37	5.28
LB2NMO	91.94	1.70	89.34	1.14	2.60	88.82	1.42	83.50	2.37	5.32	89.95	1.23	87.43	1.05	2.52
LB5NMO	91.87	1.70	89.34	1.14	2.53	88.77	1.42	83.50	2.37	5.27	89.95	1.23	87.43	1.05	2.52
LB10NMO	92.07	1.43	89.45	1.33	2.62	89.18	1.26	83.64	1.98	5.53	90.09	1.04	87.59	1.04	2.50
LB20NMO	91.89	1.43	89.50	1.43	2.39	88.89	1.26	83.26	1.91	5.63	89.91	1.11	87.24	1.11	2.67

Componentes Observadas no espectro do Mn 2p _{3/2}															
Amostra	Mn3+			Mn4+			Mn4+			Mn4+			Mn4+		
	Pico 1 (eV)	Largura (eV)	Área (%)	Pico 2 (eV)	Largura (eV)	Área (%)	Pico 3 (eV)	Largura (eV)	Área (%)	Pico 4 (eV)	Largura (eV)	Área (%)	Pico 5 (eV)	Largura (eV)	Área (%)
LNMO	641.49	0.80	33.81%	642.73	0.80	33.59%	643.94	0.95	19.03%	645.21	0.95	9.52%	646.56	0.95	4.05%
LB1NMO	641.45	0.85	34.55%	642.73	0.85	34.59%	643.94	0.95	17.90%	645.21	0.95	9.30%	646.56	0.95	3.66%
LB2NMO	641.45	0.85	34.72%	642.71	0.85	33.47%	643.94	0.95	18.47%	645.21	0.95	9.13%	646.56	0.95	4.21%
LB5NMO	641.38	0.80	33.20%	642.63	0.80	34.03%	643.94	0.95	19.74%	645.21	0.95	8.73%	646.56	0.95	4.30%
LB10NMO	641.38	0.80	34.16%	642.63	0.80	34.07%	643.94	0.95	19.86%	645.21	0.95	7.72%	646.56	0.95	4.18%
LB20NMO	641.15	0.85	31.70%	642.35	0.85	35.53%	643.70	0.95	21.25%	645.21	0.95	8.45%	646.56	0.95	3.07%

A Figura 30 mostra as proporções de estados de oxidação do manganês nas amostras extraídas da deconvolução dos espectros. Podemos observar que todas as amostras exibem uma proporção em torno de 65% de Mn^{4+} e 35% de Mn^{3+} o que está em bom acordo com os dados extraídos do espectros de XANES para o níquel e confirmando que as frações dos estados de oxidação do manganês são pouco alteradas. Notavelmente, a dopagem de bário não induz alterações significativas na valência do manganês em relação a amostra pura devido a menor quantidade de carga positiva nos cátions. Poderíamos inferir que a deficiência de cargas positivas induziria um aumento significativo do Ni^{3+} assim como uma predominância maior de Mn^{4+} , o que ocasionaria necessariamente uma ocorrência de ligações de supertroca vibrônicas que diminuiriam a temperatura de transição magnética, contudo isso não ocorre. Tendo em vista que a grande estabilidade eletrônica da interação de supertroca no sistema já foi estudada frente a altas pressões [65] e o caráter predominantemente ferromagnético do sistema dopado com Bário foi confirmado via cálculo por primeiros princípios [76], não podemos desconsiderar a estabilidade da interação de supertroca frente a um moderado desequilíbrio de cargas.

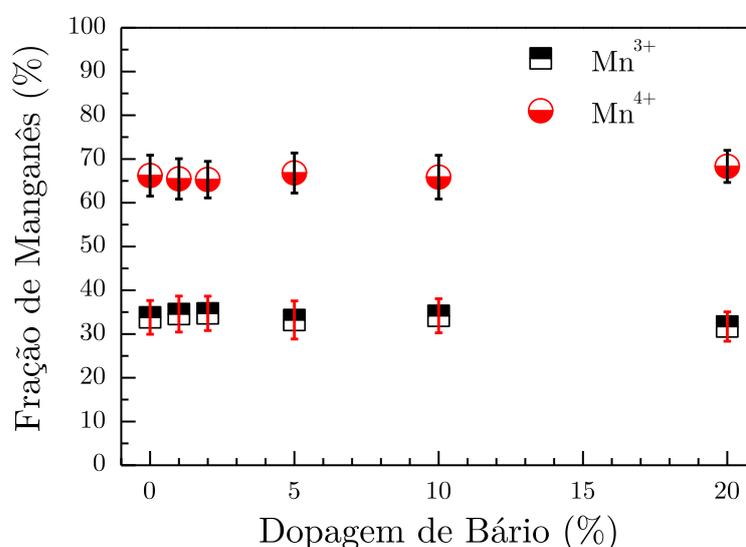


Figura 30 – Frações dos estados de oxidação de manganês presentes nas amostras sintetizadas com dependência da dopagem.

3.6 Espectroscopia Raman

Após constatar que a proporção de estados de oxidação permanece constante em todas as amostras, podemos atribuir o aumento da magnetização ao ordenamento estrutural visto que o magnetismo das perovskitas duplas $\text{RE}_2\text{NiMnO}_6$ depende exclusivamente dos átomos de Ni e Mn. Para investigar o ordenamento estrutural podemos aplicar a espectroscopia Raman, que é uma técnica reconhecida na investigação de ordenamento cristalino devido ao seu caráter local, possibilitando a investigação do grau de defeitos de anti-sítio [58,77,130,131]. Assim, a fim de investigar a influência da dopagem no ordenamento das amostras sintetizadas, executamos medidas de espectroscopia Raman em um amplo intervalo de temperatura, 10 K a 600 K. Começaremos a análise vibracional com os espectros obtidos à temperatura ambiente de todas as amostras sintetizadas apresentados na Figura 31. De acordo com a ocupação dos sítios pelos íons, aplicando a teoria de grupos [132], podemos prever 8 fônons Raman ativos na fase trigonal da LNMO, cuja distribuição mediante representação irredutível do grupo fator $\bar{3}$ é $4A_g \oplus 4E_g$. A Tabela 5 mostra a distribuição de modos para o grupo espacial trigonal $R\bar{3}$. Equivalentemente, a Tabela 6 mostra a distribuição de modos para fase monoclinica do grupo espacial $P2_1/n$, na qual temos 24 modos ativos no Raman: $12A_g \oplus 12B_g$. Podemos observar pelas tabelas que a diferença nos modos ópticos ativos das duas simetrias está, em primeiro lugar, no número de modos previstos para as duas fases e nas simetrias dos modos ativos no Raman (E_g para trigonal e B_g para monoclinica) e no infravermelho (E_u para trigonal e B_u para monoclinica).

Inspecionando visualmente os espectros da Figura 31 verificamos a presença de 10 modos à temperatura ambiente em quase todas as amostras. Isso pode ser entendido em termos da presença das duas fases nas amostras já que a quantidade

de modos observados é maior que o previsto para simetria trigonal e menor que o previsto para monoclinica. Notamos também que alguns modos: 160, 240, 390, e 430 cm^{-1} , de menor intensidade e número de onda aumentam de intensidade para dopagens de bário até 5% e diminuem de intensidade nas amostras dopadas a 10% e 20%, o que sugere um maior ordenamento nas amostras dopadas até 5% e menor ordenamento nas amostras dopadas com 10% e 20% visto que modos com simetria A_g e $B_g(E_g)$ possuem diferentes sensibilidades ao ordenamento estrutural [133,134].

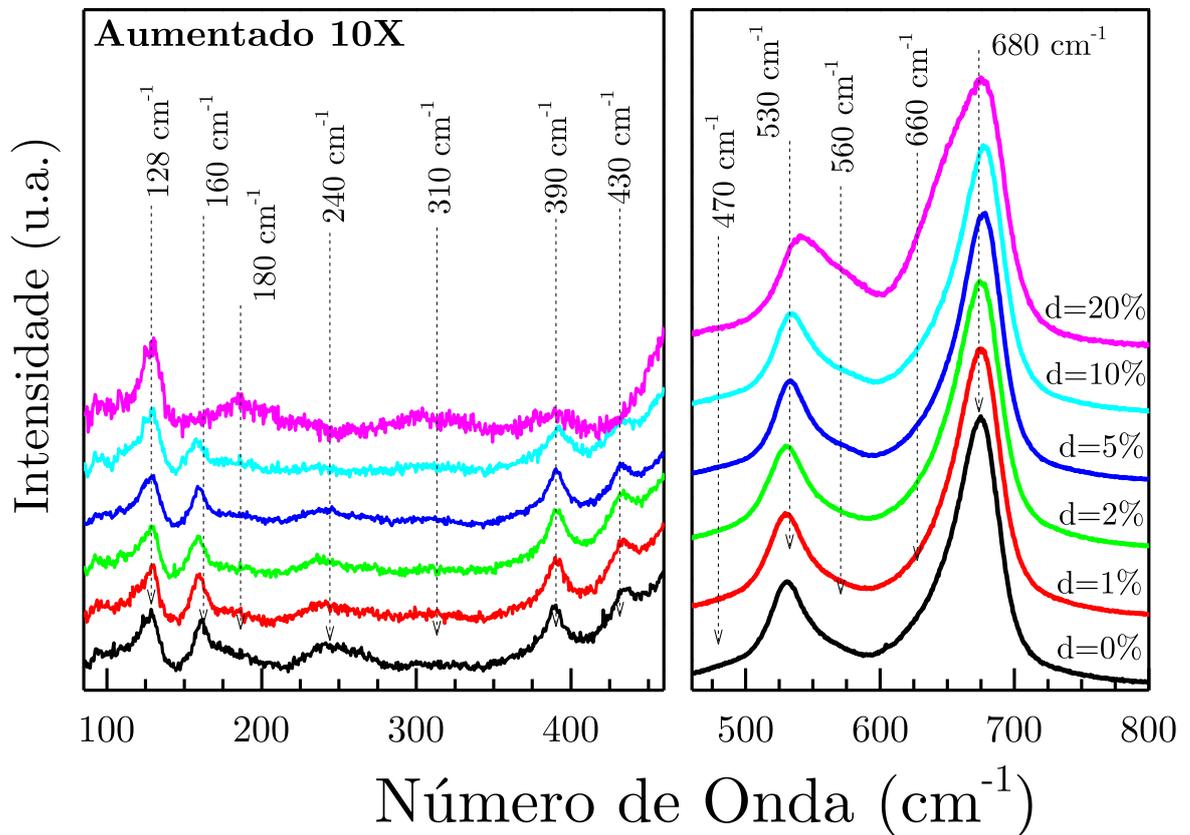


Figura 31 - Espectros Raman normalizados à temperatura ambiente das amostras sintetizadas.

Tabela 5 - Distribuição de modos calculada para a fase trigonal pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}$.

Átomos	Sítios	Simetria	Distribuição de modos
La/ Ba	6c	C_3	$A_g \oplus E_g \oplus A_u \oplus E_u$
Ni	3a	S_6	$A_u \oplus E_u$
Mn	3b	S_6	$A_u \oplus E_u$
O	18f	C_1	$3A_g \oplus 3E_g \oplus 3A_u \oplus 3E_u$
Total de modos			$4A_g \oplus 4E_g \oplus 6A_u \oplus 6E_u$
Acústicos			$A_u \oplus E_u$
Raman			$4A_g \oplus 4E_g$
Infravermelho			$5A_u \oplus 5E_u$

Tabela 6 - Distribuição de modos calculada para a fase monoclinica pertencente ao grupo espacial $P2_1/n$.

Átomos	Sítios	Simetria	Distribuição de modos
La/ Ba	4e	C_1	$3A_g \oplus 3B_g \oplus 3A_u \oplus 3B_u$
Ni	2c	C_i	$3A_u \oplus 3B_u$
Mn	2d	C_i	$3A_u \oplus 3B_u$
O1	4e	C_1	$3A_g \oplus 3B_g \oplus 3A_u \oplus 3B_u$
O2	4e	C_1	$3A_g \oplus 3B_g \oplus 3A_u \oplus 3B_u$
O3	4e	C_1	$3A_g \oplus 3B_g \oplus 3A_u \oplus 3B_u$
Total de modos			$12A_g \oplus 12B_g \oplus 18A_u \oplus 18B_u$
Acústicos			$A_u \oplus 2B_u$
Raman			$12A_g \oplus 12B_g$
Infravermelho			$17A_u \oplus 16B_u$

A Figura 32 mostra o ajuste numérico feito com lorentzianas para os espectros à temperatura ambiente das amostras não dopada e dopada a 5%, respectivamente. A deconvolução dos modos revela 16 modos ativos no Raman tanto nos casos dopado e não-dopado o que reflete a coexistência das fases monoclinica e trigonal. Os fônons foram classificados de acordo com a literatura e podem ser divididos em duas regiões: uma abaixo e outra acima de 450 cm^{-1} . Na região de baixo número de onda as vibrações, usualmente, compreendem combinações de estiramentos, dobramentos e *tiltings* com grandes deslocamentos dos íons do sítio A. Na região acima 450 cm^{-1} , o fônons mais intenso, em torno de 680 cm^{-1} , e o segundo fônons mais intenso, em torno de 530 cm^{-1} , são associados ao estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente, dos octaedros $(\text{Mn,Ni})\text{O}_6$ devido ao movimento dos oxigênios equatoriais. E ambos são os modos vibracionais mais proeminentes tanto na fases ordenadas trigonal $R\bar{3}$ como monoclinica $P2_1/n$ [95,135,136]. Usando os dados da investigação de Iliev et al. em monocristais e cálculos de dinâmica de rede [137,138] podemos classificar os modos 128, 180, 240, 263/267, 310/305, 378/373, 390, 434/432 e $676/678\text{ cm}^{-1}$ como A_g , e os modos 111/109, 160, 498/503, 530/533, 560/564, 630/623, 653/650 cm^{-1} como $B_g(E_g)$.

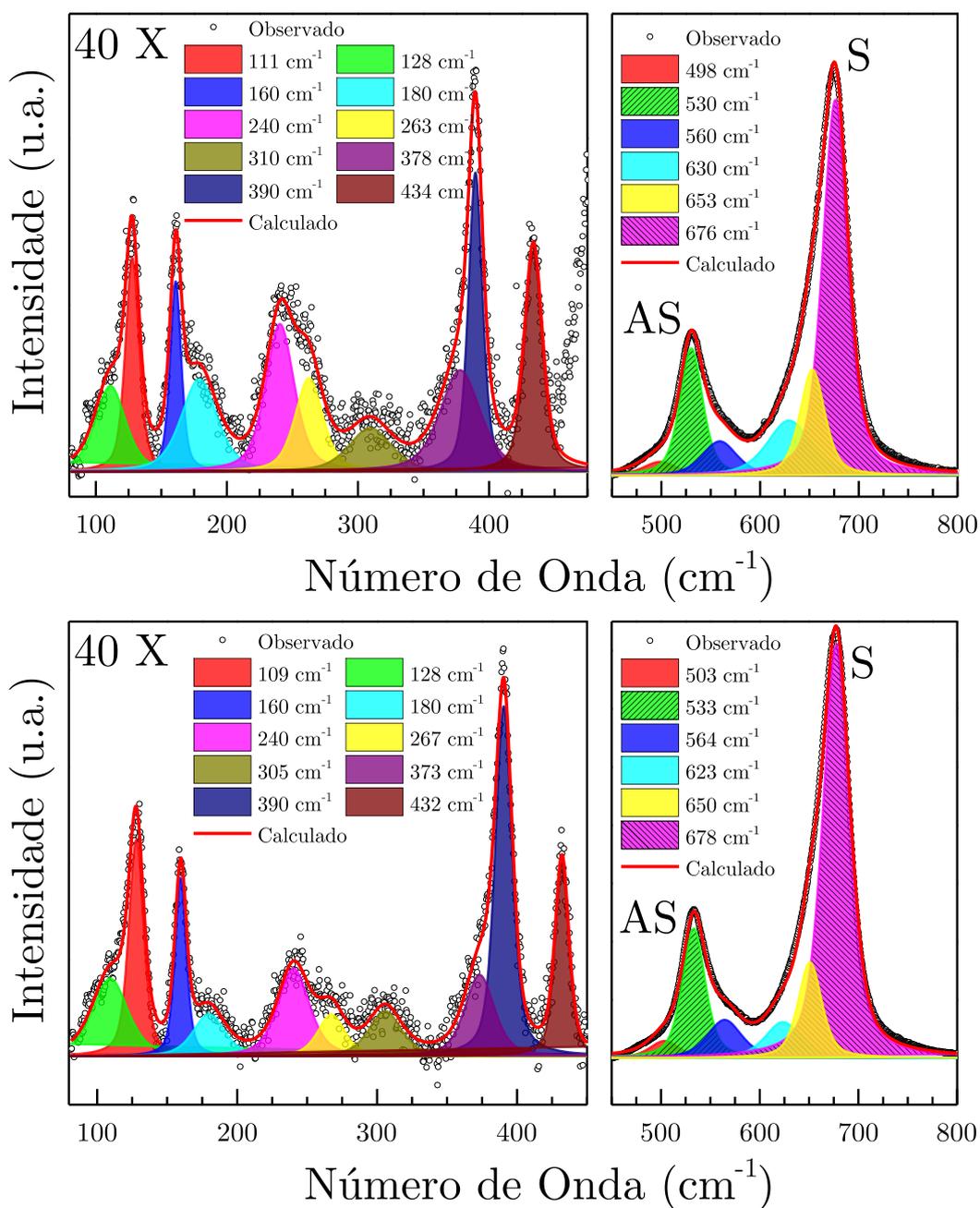


Figura 32 - Ajuste do espectro à temperatura ambiente das amostras (a) não-dopada e (b) dopada a 5%.

Continuando com a investigação do ordenamento estrutural à temperatura ambiente podemos correlacionar o tempo de vida dos fônons de estiramento à presença de defeitos de anti-sítio. Para isso, vamos analisar as larguras dos modos de estiramento simétrico e antissimétrico. A dependência da largura dos modos de estiramento com a dopagem é mostrada na Figura 33. As larguras mínimas dos

modos de estiramento ocorrem também na dopagem a 5% confirmando a tendência de ordenamento refletida pelo aumento do tempo de vida desses fônons. A grande diferença de variação nas larguras dos modos AS e S é devida ao alargamento não-homogêneo dos fônons. Esse alargamento não-homogêneo é devido a diferença de simetria dos modos ($B_g[E_g]$ e A_g) ocasionando diferentes sensibilidades ao ordenamento.

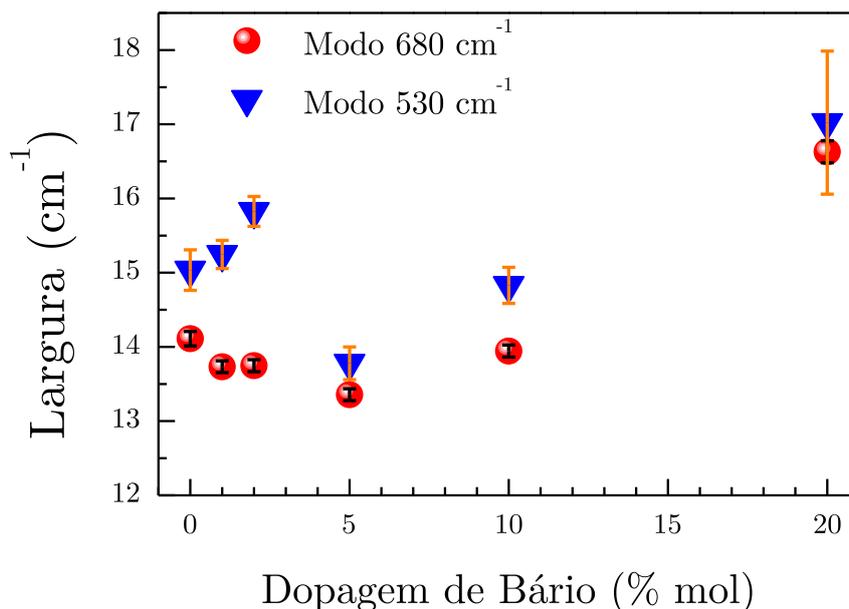


Figura 33 - Dependência das larguras dos modos de estiramento com a dopagem.

As medidas de espectroscopia Raman à temperatura ambiente confirmam um ordenamento estrutural maior na amostra dopada a 5% resultando em fônons de estiramento, dos grupos moleculares octaédrais $(Ni,Mn)O_6$, mais intensos e com largura reduzidas. Conforme a concentração de bário aumenta para 10% e 20% observamos o desaparecimento de fônons de menor intensidade, 160, 240, 378/373, 390, 434/432 cm^{-1} , e o alargamento dos fônons de maior intensidade, estiramento simétrico e anti-simétrico, em torno de 530 e 680 cm^{-1} indicando aumento da desordem estrutural.

Os espectros Raman dependentes da temperatura dos modos de estiramento simétrico das amostras selecionadas são mostrados na Figura 34. As amostras que apresentaram NiO residual foram excluídas da análise, pois o mesmo apresenta transição antiferromagnética em torno de 523 K [139,140] o que poderia poluir os resultados. Podemos perceber que os modos de estiramento não acompanham o comportamento anarmônico usual, que corresponde a um endurecimento do modo em baixas temperaturas, pelo contrário há um comportamento anômalo do fônon evidenciado pelo amolecimento dos modos A_g conforme a temperatura diminui. O amolecimento do modo A_g na amostra não-dopada começa em torno de 400 K, ou seja, muito acima da temperatura de Curie, o que denota a presença de interações ferromagnéticas de curto alcance no bulk e está de acordo com resultados de Espectroscopia de Ressonância de Spin Eletrônico para amostras parcialmente ordenadas [141]. Essas interações de curto alcance são características de amostras parcialmente ordenadas que possuem uma quantidade significativa de estados de oxidação Ni^{3+} e Mn^{3+} e defeitos de anti-sítio devido à presença de antifases antiferromagnéticas [51]. A presença dessas antifases antiferromagnéticas reduz a resposta magnética do material e causa uma competição entre os defeitos de anti-sítio e a ordem de longo alcance na região do contorno de grão. A presença de interações ferromagnéticas de curto alcance também ocorre nas amostras dopadas a 1% e 2%, o que faz o amolecimento do modo de estiramento começar em 300 K e 325 K, respectivamente. Entretanto, devido ao grau de ordenamento estrutural maior dessas amostras, o amolecimento do fônon ocorre em temperaturas mais próximas a T_c . Para a amostra dopada a 5%, a mais ordenada do sistema em estudo, o amolecimento do modo A_g ocorre na temperatura de Curie.

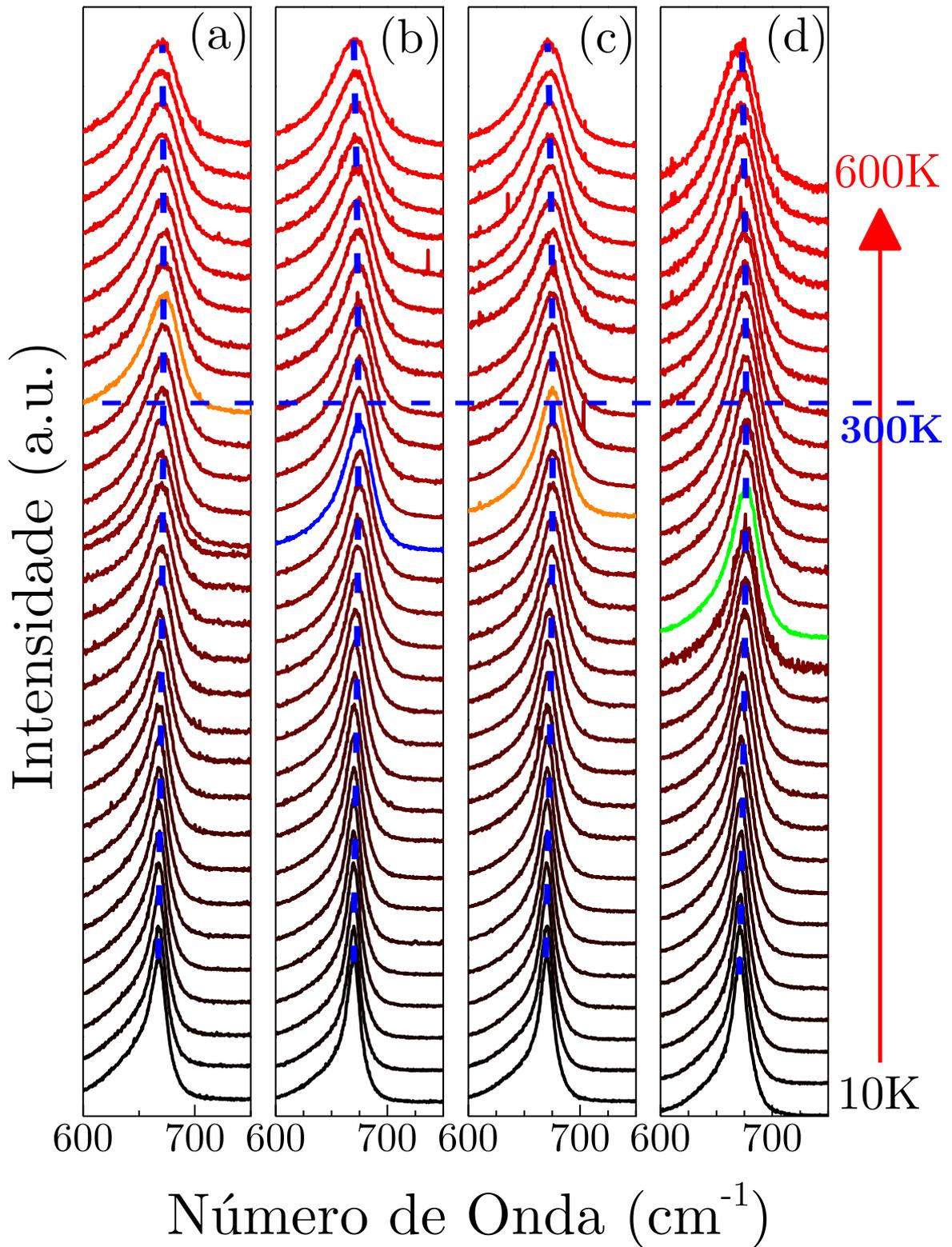


Figura 34 - Amolecimento dos modos de estiramento simétrico das amostras (a) LNMO, (b) LB1NMO, (c) LB2NMO e (d) LB5NMO (as linhas tracejadas são guias para os olhos).

O acoplamento dos fônons com a ordem magnética é um importante mecanismo de mediação entre as propriedades elétricas e magnéticas nos óxidos, pois o acoplamento *spin*-fônon é fundamental no entendimento das propriedades magnetodielétricas [66,142–144]. A fim de investigar a influência da dopagem de bário no acoplamento *spin*-fônon da $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$, nós investigamos a dependência com a temperatura no número de onda do modo de estiramento simétrico. Para tanto utilizaremos o modelo de Balkanski [145] que propõe a contribuição anarmônica como principal para a dependência do número de onda com a temperatura. No nosso caso, como se trata de temperaturas abaixo de 600°C , o processo de três fônons é dominante e uma aproximação cúbica para a anarmonicidade em segunda ordem é suficiente. Tal aproximação é dada por:

$$\omega(T) = \omega_0 - C \left[1 + \frac{2}{e^{\hbar\omega_0/K_\beta T} - 1} \right] \quad (3.5)$$

Na qual C e ω_0 são constantes ajustáveis e \hbar e K_β são as constantes de Planck e Boltzmann, respectivamente. Entretanto, foi observado em diversas perovskitas uma renormalização do número de onda induzida pelo ordenamento magnético, naturalmente, a partir da temperatura de Curie. Tal renormalização é proporcional a função de correlação escalar dos *spins*, $\langle \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \rangle$, que domina a interação de supertroca, no nosso caso Ni e Mn. Essa renormalização tem origem na modulação da integral de supertroca (J_{ij}) pela variação das posições atômicas devido às vibrações da rede cristalina. Assim usando uma aproximação para os primeiros vizinhos podemos escrever a renormalização do fônon da seguinte forma:

$$\Delta\omega_f = -\sum_{i<j} J_{ij} \langle \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \rangle \quad (3.6)$$

Na aproximação de campo médio feita por Granado et al. [146], que considera o momento magnético não-nulo apenas nos sítios octaédrais, a renormalização é proporcional ao quadrado da magnetização normalizada:

$$\Delta\omega_{spin-f\u00f4non} \propto \frac{\partial^2 J_{ij}}{\partial u_{est}^2} \left(\frac{M(T)}{M_{sat}} \right)^2 \quad (3.7)$$

na qual J_{ij} é a integral de troca no plano do acoplamento magn\u00e9tico, u_{est} \u00e9 vetor de deslocamento em rela\u00e7\u00e3o \u00e0 posi\u00e7\u00e3o de equil\u00edbrio do modo de estiramento, $M(T)$ \u00e9 depend\u00eancia da magnetiza\u00e7\u00e3o com a temperatura e M_{sat} \u00e9 o valor da magnetiza\u00e7\u00e3o de satura\u00e7\u00e3o. Recentemente, Macedo et al. [147] baseado no modelo de Amrani [148] para as ortocromitas, mostrou que na fase ferromagn\u00e9tica, o desvio da posi\u00e7\u00e3o do f\u00f4non em rela\u00e7\u00e3o \u00e0s contribui\u00e7\u00f5es anarm\u00f4nicas segue uma lei de pot\u00eancia, descrita como:

$$\Delta\omega_f \propto - \left(1 - \frac{T}{T_A} \right)^\gamma \quad (3.8)$$

na qual T_A \u00e9 a temperatura na qual ocorre o amolecimento do modo e γ \u00e9 o expoente de amolecimento do modo. Essa descri\u00e7\u00e3o sugere um comportamento independente do tamanho do \u00edon de terra-rara.

Para investigar a magnitude do acoplamento *spin*-f\u00f4non nas amostras aplicaremos os modelos de Balkanski [145] e Amrani [148] no ajuste da depend\u00eancia do n\u00famero de onda do modo de estiramento sim\u00e9trico com a temperatura. A Figura 35 mostra essa depend\u00eancia e os respectivos ajustes, linha tracejada para Balkanski e linha s\u00f3lida para Amrani. A Tabela 7 mostra os dados extra\u00eddos do ajuste.

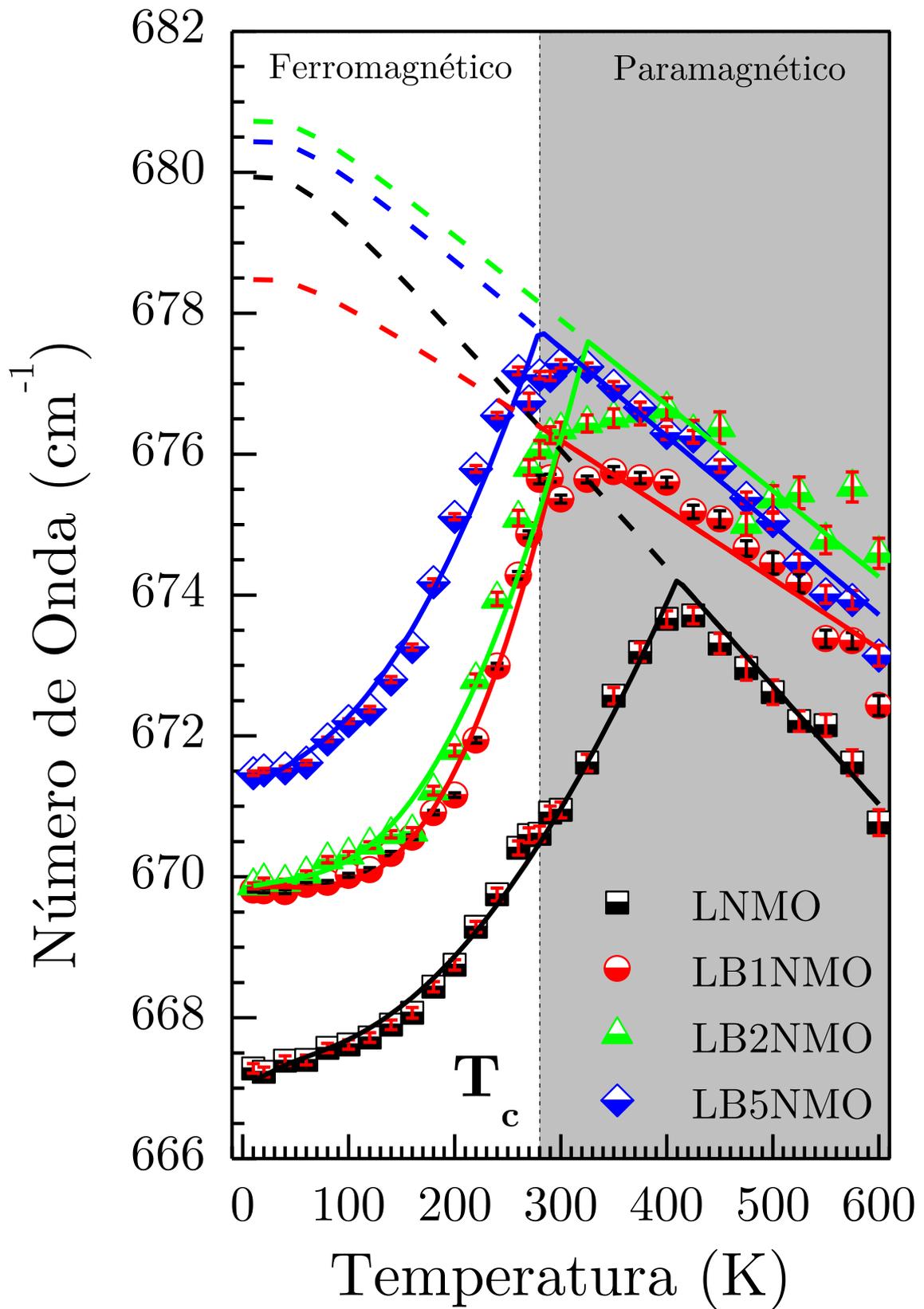


Figura 35 - Dependência do número de onda do modo de estiramento simétrico (A_g) com a temperatura.

Tabela 7 - Parâmetros calculados com o ajuste pelo modelo de Balkanski (ω_0 , C) e Amrani(T_A , $\Delta\omega$, γ).

Dopagem	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	C (cm^{-1})	T_A (K)	$\Delta\omega$ (cm^{-1})	γ
0%	681,25	1,32	410	12,85	1,61
1%	679,25	0,77	300	8,63	2,63
2%	681,68	0,96	325	10,85	2,13
5%	681,43	0,99	280	9,13	1,74

Podemos observar que o maior amolecimento do fônon, desvio do comportamento anarmônico típico, ocorre para a amostra não-dopada, pois este começa acima da temperatura de Curie. Este efeito é proveniente de ordenamento ferromagnético de curto alcance acima da T_c o que é característico de fases menos ordenadas estruturalmente [141,149]. Tal efeito influencia fortemente a magnitude do acoplamento do modo de estiramento aumentando o seu valor, já que o amolecimento do fônon começa muito acima da temperatura de Curie. Esse valor efetivo de acoplamento é maior para o sistema com menor ordenamento devido a maior ocorrência de interações ferromagnéticas de curto alcance. Logo, comparativamente, o acoplamento na LNMO não-dopada é grande, porém não há contribuição devido a ordenamento magnético de longo alcance para o *spin*-fônon acima de 280 K, visto que a transição magnética é bem definida. Por outro lado, o valor do acoplamento diminui com o aumento do ordenamento estrutural, aumento da dopagem de bário até 5%, devido a menor ocorrência das interações ferromagnéticas de curto alcance e convergência da temperatura de amolecimento do modo e da temperatura de Curie.

Além disso, não foram reportadas interações ferromagnéticas de curto alcance acima da temperatura da T_c em diversas amostras investigadas, visto que o comportamento anarmônico característico destas era bem definido em altas temperaturas [147] e as mesmas possuem momentos magnéticos e temperaturas de

Curie bem menores que a LNMO [147,150–152]. À vista desses fatos, nossos resultados dão suporte para afirmar que o ordenamento estrutural está crescendo conforme a dopagem aumenta até o valor de 5%, minimizando a ocorrência das interações de curto alcance acima da T_c , devido a uma maior diluição dos clusters de Ni^{3+}/Mn^{3+} , visto que as frações dos estados de oxidação mantiveram-se praticamente constantes, e evidenciando a convergência entre a temperatura de amolecimento do fônon e a temperatura de transição magnética. Esse resultado ainda é corroborado pela ausência de ordenamento de curto alcance acima da T_c e pela magnitude do acoplamento *spin*-fônon observado em monocristais de LNMO [137], cerca de 10 cm^{-1} , o que está de bom acordo com o desvio observado aqui na amostra dopada a 5%, cerca de 9 cm^{-1} .

O acoplamento *spin*-fônon tem grande importância no entendimento das propriedades magnetodielétricas do material já que em materiais multiferróicos magneticamente induzidos, o efeito magnetoelétrico se manifesta na ocorrência de estados polares abaixo da anomalia dielétrica na vizinhança da transição magnética [143]. Esses estados polares podem decorrer da formação de ligação covalente do tipo $M^{3+}-O-M^{3+}$ na qual o elétron permanece mais tempo próximo do átomo mais eletronegativo e tem papel fundamental na ocorrência do efeito magnetodielétrico colossal, uma vez que seu alinhamento a um campo magnético externo diminui a energia de hopping responsável pela grande constante dielétrica [4]. Sendo assim o amolecimento anômalo do fônon de estiramento simétrico muito acima da T_c sugere a presença do efeito magnetodielétrico colossal, pois este último se manifesta numa temperatura acima da transição magnética (280 K) sendo observado, até agora, somente em amostras parcialmente desordenadas.

3.7 Espectroscopia no Infravermelho

A fim de estudar as propriedades dielétricas intrínsecas das amostras, empregamos outra ferramenta de investigação vibracional bastante útil: Espectroscopia no Infravermelho. A Figura 36 mostra o espectro de refletividade medido nas pastilhas das amostras sinterizadas. Como podemos observar não há nenhuma mudança dramática no espectro observado o que sugere que as bandas observadas são oriundas da superposição dos modos das fases presentes nas amostras.

O espectro da amostra não dopada apresenta bandas largas com forte sobreposição de modos devido à presença das fases, predominantemente monoclinica e trigonal. Podemos observar, também, a presença de 4 bandas principais que visualmente lembram o espectro da perovskita cúbica $Fm\bar{3}m$. Conforme a dopagem aumenta observamos o aparecimento de novos modos, neste caso a fase predominante é trigonal. Para as amostras com baixa dopagem de bário as bandas se apresentam um pouco mais resolvidas, possivelmente devido ao maior ordenamento já que o fator de tolerância muda pouco. As principais mudanças nos espectros ocorrem com o aparecimento de um modo em 150 cm^{-1} e o aparecimento de ombros mais intensos nas bandas centrais. Por outro lado, para a amostra dopada a 20%, os modos apresentam mais difusos devido ao menor ordenamento.

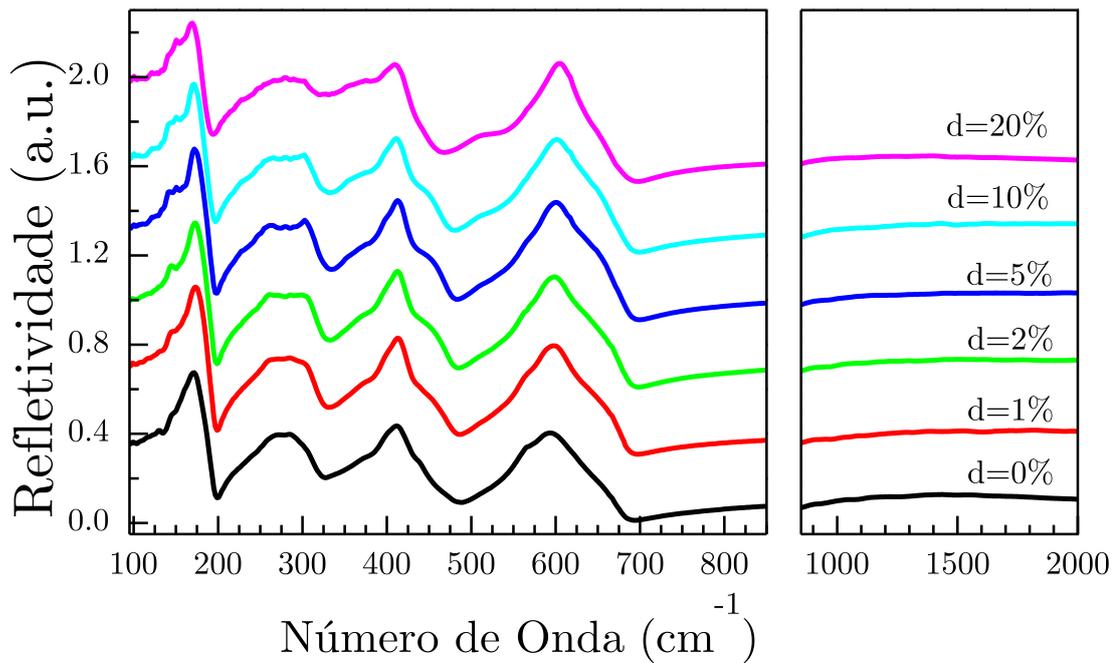


Figura 36 - Espectros infravermelho à temperatura ambiente das amostras sintetizadas.

Para deconvolução e análise dos modos observados, os espectros de refletividade foram submetidos à análise de Kramers-Kronig. A Figura 37(a) e (b) mostram a parte real da condutividade óptica que fornece aproximadamente o valor dos modos TO e o inverso da parte imaginária da função dielétrica que mostra os modos LO, respectivamente. Com essas funções e usando um ajuste lorentziano para os picos podemos extrair valores iniciais de frequência e amortecimento para serem usados no ajuste numérico dos espectros.

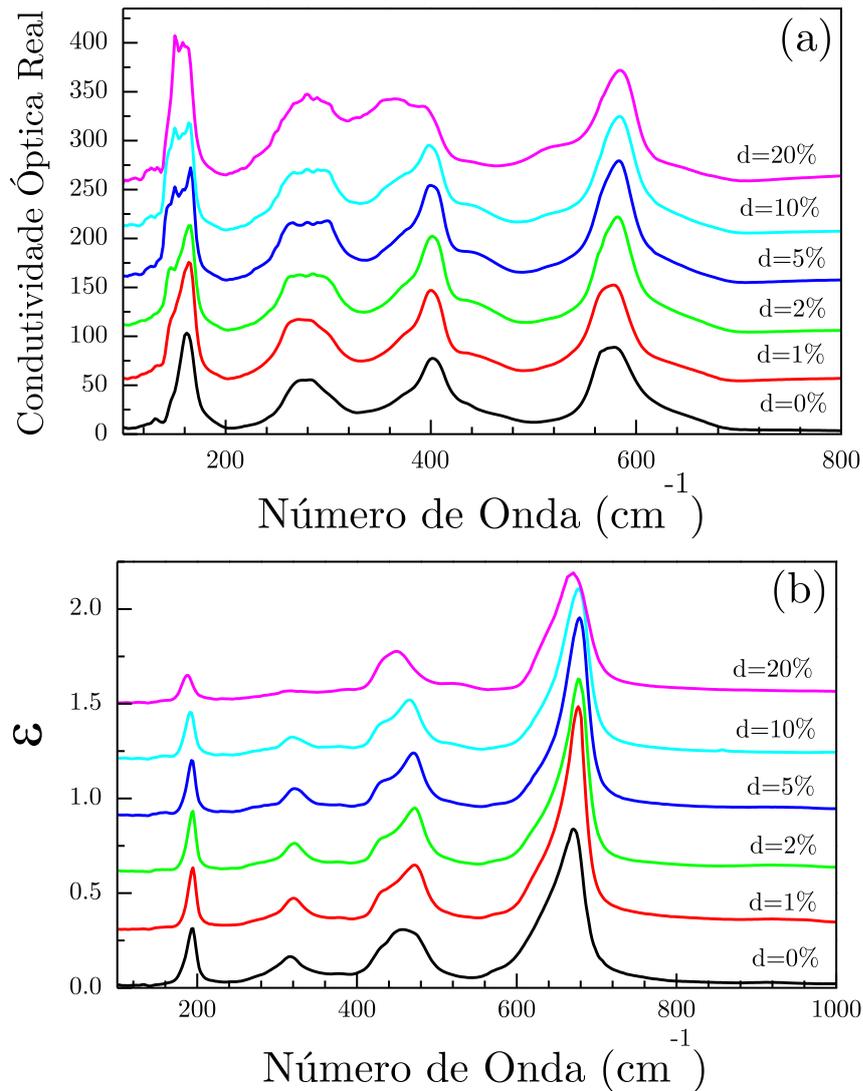


Figura 37 - Funções dielétricas das amostras sintetizadas: (a) Parte real da condutividade óptica (\approx frequência dos modos TO) (b) Inverso da parte imaginária da função dielétrica (frequência dos modos LO).

As posições e larguras dos picos extraídos da análise de Kramers-Kronig foram usados como valores iniciais para o ajuste dos espectros de refletividade das amostras vistos na Figura 38. Para isso usamos um programa de ajuste não linear por mínimos quadrados, IRFit [153], baseado em um modelo semiquântico de quatro parâmetros proposto por Gervais e Piriou [154]. De acordo com esse modelo, a contribuição dos fônons do infravermelho para a constante dielétrica $\epsilon(\omega)$ é:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^N \frac{\Omega_{j,LO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{j,LO}}{\Omega_{j,TO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{j,TO}}, \quad (3.9)$$

Na qual N é o número de fônons, ε_∞ é a constante dielétrica em altas frequências devido a polarização eletrônica, $\Omega_{j,LO}$, $\Omega_{j,TO}$ e $\gamma_{j,LO}$, $\gamma_{j,TO}$ são as frequências dos modos ópticos longitudinais (transversais) e constantes de amortecimento do j -ésimo oscilador amortecido, respectivamente. A refletividade, considerando o ângulo de reflexão como quasi-normal, é relacionada a função dielétrica pela fórmula de Fresnel:

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (3.10)$$

Usando as equações (3.10) e (3.11) podemos modelar o espectro infravermelho obtido. Os ajustes são mostrados na Figura 38 pelas linhas sólidas. Após o ajuste numérico listamos todos os parâmetros extraídos e calculados para as amostras sintetizadas na Tabela 18 no Apêndice B.

Os parâmetros de dispersão obtidos após o ajuste nos fornecem informações úteis acerca das propriedades dielétricas dos sistemas tais como: a contribuição intrínseca dos fônons ópticos para resposta dielétrica em microondas. Para isso, precisamos calcular a permissividade dielétrica estática no limite de microondas $\Omega_{j,TO} \gg \omega$, que é dada por:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \Delta\varepsilon_j, \quad (3.11)$$

Nessa aproximação a resposta estática é dada pela soma da polarizabilidade eletrônica ε_∞ com a contribuição dielétrica de cada oscilador $\Delta\varepsilon_j$, dada por:

$$\Delta\varepsilon_j = \frac{\varepsilon_\infty}{\Omega_{j,TO}^2} \times \frac{\prod_k \Omega_{k,LO}^2 - \Omega_{j,TO}^2}{\prod_{k \neq j} \Omega_{k,TO}^2 - \Omega_{j,TO}^2} \quad (3.12)$$

Por outro lado, o fator de qualidade Q_u pode ser calculado como o recíproco da tangente de perda dielétrica $Q_u = \tan \delta^{-1}$, escrita como

$$\tan \delta = \sum_j \tan \delta_j = \sum_j \omega \frac{\Delta\varepsilon_j \gamma_{j,TO}}{\varepsilon_0 \Omega_{j,TO}^2} \quad (3.13)$$

De acordo com a teoria de grupos, são previstos 10 modos ativos no infravermelho para a LNMO na fase trigonal, em representações irredutíveis do grupo fator $\bar{3}$: $5A_u \oplus 5E_u$. Enquanto que para simetria monoclinica são previstos 33 modos: $17A_u \oplus 16B_u$ (ver Tabela 5 e Tabela 6 - Distribuição de modos calculada para a fase monoclinica pertencente ao grupo espacial $P2_1/n$). Dessa forma, o número de modos observados (de 8 a 12 modos) está coerente com a previsão e evidencia a forte superposição dos modos ocasionando a formação das 4 bandas principais. Assim, uma classificação de modos referentes a cada fase é complicada devido à superposição dos modos das fases monoclinica e trigonal no espectro do infravermelho. Contudo, como a fase trigonal transforma-se termodinamicamente em monoclinica [59], os modos da fase monoclinica são originados da fase trigonal adicionados àqueles agora permitidos por regra de seleção. Ademais, ambas fases derivam da fase protótipo das perovskitas duplas $Fm\bar{3}m$, logo uma classificação baseada na teoria de Hlinka et al. [155] para estes fônons é pertinente.

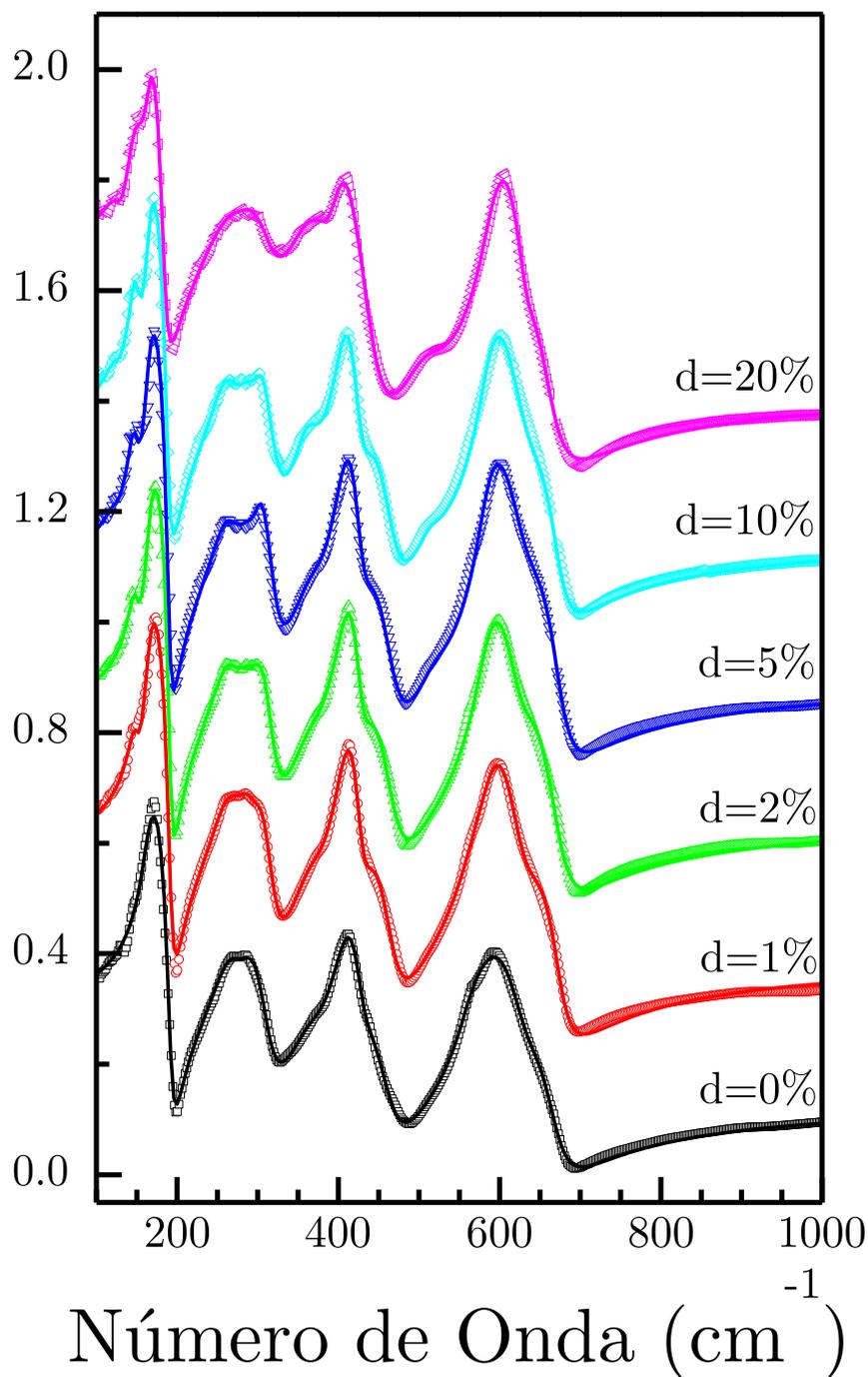


Figura 38 - Ajuste numérico dos espectros de infravermelho à temperatura ambiente das amostras sintetizadas, as linhas sólidas são os ajustes calculados e os pontos abertos são os dados observados.

Para perovskitas relaxoras como a LNMO a polarização é sensível à ocorrência de flutuações nanoscópicas e desordem ocupacional [155]. Ainda não há consenso sobre a origem dessas flutuações bem como a interpretação da sua influência

varia a cada material, porém alguns estudos teóricos recentes e de difração de nêutrons sugerem que a localização dos fônons domina a dinâmica de formação dessas flutuações [156,157]. De forma geral, esse fenômeno é chamado de nanoregião polar, e no caso da LNMO a formação de nanoregiões polares é oriunda da presença de múltiplos estados oxidação, bem como da existência de defeitos de anti-sítio [70].

De acordo com Hlinka et al. [155], devido a típica ocorrência de desordem química e nano-regiões polares em materiais relaxores, a correta classificação dos modos ópticos ativos nos infravermelho desses materiais deve observar a frequência de plasma de cada fônons, dada pela equação (3.14), pois esta torna a classificação dos modos independente da temperatura de investigação [158].

$$\Omega_{P_j} = \sqrt{\Delta\varepsilon_j} \cdot \omega_{TO_j} \quad (3.14)$$

Na qual Ω_{P_j} é frequência de plasma do modo, $\Delta\varepsilon_j$ é força dielétrica do oscilador e ω_{TO_j} é a frequência do modo TO. No caso de uma banda possuir mais de um oscilador a soma das contribuições é dada por:

$$\Omega_{Banda} = \left(\sum_j \Omega_{P_j}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.15)$$

Usando a metodologia de Hlinka et al. [155] podemos classificar os modos fazendo uso da Tabela 8 que apresenta a frequência dos modos transversais, forças dielétricas dos osciladores e respectivas frequências de plasma extraídas do ajuste numérico para todos os modos observados nas amostras sintetizadas.

Tabela 8 – Frequências dos modos transversais (ω_{TO} , cm^{-1}), força dielétrica ($\Delta\epsilon$) e frequências de plasma (Ω_P , cm^{-1}) dos modos observados nas amostras.

Parâmetros	LNMO	LB1NMO	LB2NMO	LB5NMO	LB10NMO	LB20NMO	
ω_{TO_1}	--	--	--	124	123,5	129	
$\Delta\epsilon_1$	--	--	--	0,44	0,65	1,83	
Ω_{P_1}	--	--	--	82	100	174	
ω_{TO_2}	--	148	147,5	146	147	147	
$\Delta\epsilon_2$	--	1,65	1,60	2,22	2,30	5,39	
Ω_{P_2}	--	190	186	217	222	341.5	
ω_{TO_3}	163	164	165,5	164	165	165	
$\Delta\epsilon_3$	4,46	4,10	3,73	3,52	3,11	1,70	
Ω_{P_3}	344	333	320	307	290.5	215	
$\Omega_{\text{Banda 1}}$	344	383	370	384	379	439	$\sqrt{\sum \Omega^2} = 941$
ω_{TO_4}	274	263	262	261,5	261	267	
$\Delta\epsilon_4$	2,42	1,49	1,34	1,45	1,45	2,77	
Ω_{P_4}	426	321	304	315	314,5	444	
ω_{TO_5}	--	286	287	287	287	279	
$\Delta\epsilon_5$	--	0,76	0,62	0,64	0,68	1,02	
Ω_{P_5}	--	249	226	230	236	282.5	
ω_{TO_6}	--	301	301	302	301	301	
$\Delta\epsilon_6$	--	0,35	0,49	0,50	0,51	0,32	
Ω_{P_6}	--	178	210	212	216	171	
$\Omega_{\text{Banda 2}}$	426	443,5	433	444	449	553	$\sqrt{\sum \Omega^2} = 1127$
ω_{TO_7}	366	365	364,5	365	361	361	
$\Delta\epsilon_7$	0,33	0,29	0,21	0,34	0,36	1,70	
Ω_{P_7}	210	196	166	213	218	471	
ω_{TO_8}	404	405	406	404	404	398	
$\Delta\epsilon_8$	0,64	1,06	1,18	1,11	1,00	0,35	
Ω_{P_8}	324,5	418	440	426	402	238	
ω_{TO_9}	451	437	436	437	437,5	--	

$\Delta\varepsilon_9$	0,09	0,27	0,28	0,27	0,32	--	
Ω_{P_9}	136	226	231	228	246	--	
$\Omega_{\text{Banda 3}}$	410	514	524	528	520	528	$\sqrt{\sum \Omega^2} = 1238$
$\omega_{TO_{10}}$	--	--	--	519	513	506	
$\Delta\varepsilon_{10}$	--	--	--	0,04	0,03	0,15	
$\Omega_{P_{10}}$	--	--	--	105	96	198	
$\omega_{TO_{11}}$	566	573	--	--	--	--	
$\Delta\varepsilon_{11}$	0,04	0,71	--	--	--	--	
$\Omega_{P_{11}}$	113	482	--	--	--	--	
$\omega_{TO_{12}}$	579	585,5	582	582	584	588	
$\Delta\varepsilon_{12}$	0,55	0,13	0,80	0,76	0,74	0,79	
$\Omega_{P_{12}}$	430	213	521	508	502	524	
$\omega_{TO_{12}}$	662,5	640	635	645	647	637	
$\Delta\varepsilon_{12}$	0,06	0,09	0,11	0,1	0,10	0,05	
$\Omega_{P_{12}}$	163	196	211	197	201	141	
$\Omega_{\text{Banda 4}}$	473,5	562	562	554	549	578	$\sqrt{\sum \Omega^2} = 1341$

Para o caso modelo da perovskita cúbica de simetria aristotípica $Fm\bar{3}m$, o espectro infravermelho possui 4 modos ativos, de simetria F_{1u} , destes 3 são os modos da base Last, Axe e Slater. A Figura 39 mostra a representação esquemática dos modos desta base, e um modo adicional relativo a vibração anti-simétrica dos íons B' e B". A partir deste modelo e usando a frequência de plasma podemos classificar as bandas relativas a cada modo. Dessa forma a Banda 1, 50-200 cm^{-1} , possui a menor frequência de plasma e é associada aos modos de Last [159] que correspondem ao movimento do íon A contra a vibração do octaedro (Ni/Mn)O₆. A Banda 2, 200-300 cm^{-1} , corresponde ao modo Axe [160] relativos ao dobramento do octaedro (Ni/Mn)O₆. A Banda 3, 300-500 cm^{-1} , corresponde ao estiramento B'-B" pois a frequência do modo TO obedece a mesma dependência linear com a raiz quadrada da

massa reduzida para os íons de metais de transição [155]. Além disso a frequência de plasma é menor que do modo Slater. E mais importante, a frequência de plasma da Banda 3 concorda razoavelmente com o grau de ordenamento das amostras com máximo em 5% e sendo menor para as menos ordenadas. A Banda 4, 500-700 cm^{-1} , corresponde ao modo de Slater [161], vibração do octaedro $(\text{Ni/Mn})\text{O}_6$, devido a maior frequência de plasma já que a estrutura do octaedro é a mais rígida do sistema.

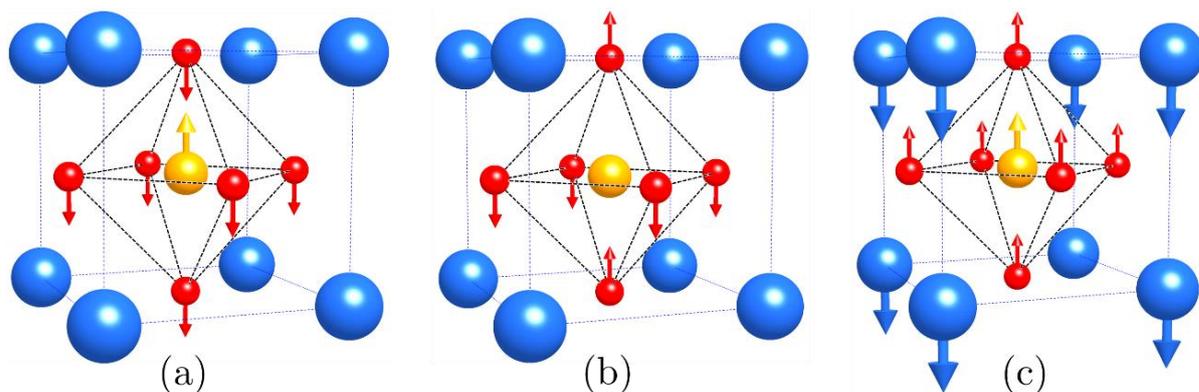


Figura 39 – Modos vibracionais: (a) Modo de Slater, (b) Modo de Axe e (c) Modo de Last.

Ainda observando a Tabela 8, podemos perceber que, desconsiderando a polarização eletrônica, apenas alguns poucos modos contribuem com mais da metade da força dielétrica para a constante dielétrica estática sendo estes fônons oriundos das Bandas 1 e 2, que acoplam fortemente com o ordenamento magnético confirmando os cálculos de primeiros princípios realizados por Das et al. [66]. No caso da LNMO as forças dielétricas dos modos em 163 cm^{-1} e 274 cm^{-1} , contribuem com cerca de 70% para a constante dielétrica.

A constante dielétrica gigante (GDC) e o acoplamento magnetodielétrico colossal (CMC) na LNMO foram observados no bulk cerâmico [162,163] e alguns autores afirmam que a origem intrínseca desse efeito se deve ao ordenamento Ni^{2+} - O - Mn^{4+} . Apesar da origem intrínseca ter sido confirmada para filmes finos [56,72], ela

sozinha não explica a GDC e o CMC no bulk cerâmico. Além disso, resultados recentes obtidos por Choudhury et al. [4] mostram que as constantes dielétricas em amostras ordenadas e desordenadas diferem por até uma ordem de magnitude. É mais impressionante, a ocorrência de efeito magnetodielétrico colossal na amostra desordenada, mas não na amostra ordenada. Ademais, Chen et al. e outros [108,164,165] afirmam que a GDC tem origem extrínseca, mas o mecanismo microscópico que a origina ainda é controverso. Os valores de constante dielétrica relaxada obtidos experimentalmente, em baixas temperaturas e altas frequências, e calculados por primeiros princípios [4,66] diferem por uma ordem de magnitude. Também, a constante dielétrica obtida sob diferentes condições experimentais apresenta contribuições de várias origens, tais como: eletrodos, grãos, contorno de grão, tornando a estimativa da constante dielétrica ainda mais desafiadora [108,164,165].

Para estimar a real ordem de grandeza da constante dielétrica devido a contribuição intrínseca dos fônons, calculamos os parâmetros de dispersão dos modos infravermelhos. O fator de qualidade foi calculado na região de microondas (10 GHz). Os dados são apresentados na Tabela 9. As constantes dielétricas das amostras evidenciam as contribuições extrínsecas para a ocorrência de constante dielétrica gigante já que todas se encontram na mesma ordem de grandeza, apesar dos diferentes graus de ordenamento. A constante dielétrica calculada devido a contribuição intrínseca dos fônons ($\epsilon_0 = 13 - 22$) é muito menor que constante dielétrica gigante amplamente reportada [4,5,66,108,162–164]. De fato, a constante dielétrica calculada é comparável apenas à constante dielétrica medida em baixas temperaturas e altas frequências [165,166]. Além disso, a constante dielétrica tem a mesma ordem de magnitude em todas as amostras, independentemente dos diferentes graus de ordenamento, ao invés da discordância de uma ordem de magnitude entre a

constante dielétrica reportada para a LNMO parcialmente ordenada e a constante dielétrica da LNMO totalmente ordenada [4,5].

Tabela 9 - Constantes dielétricas (ϵ_0 , ϵ_∞), perdas dielétricas ($\tan\delta$), fator de qualidade em 10 GHz (Q) e densidades relativas calculadas para as amostras $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiMnO}_6$.

Dopagem	ϵ_0	ϵ_∞	$\tan\delta(10^{-7})$	Q em 10GHz	Densidade Relativa (%)
0%	12,94	4,41	1210	$8,3 \times 10^3$	64,6
1%	15,65	4,76	976	$10,2 \times 10^3$	68,5
2%	15,27	4,92	894	$11,2 \times 10^3$	67,6
5%	16,28	4,91	987	$10,1 \times 10^3$	68,3
10%	16,38	5,13	981	$10,2 \times 10^3$	68,3
20%	21,8	5,72	1960	$5,1 \times 10^3$	67,0

As amostras dopadas com 1%, 2%, 5% e 10% apresentaram fatores de qualidade acima de 10^4 , característicos de perovskitas ordenadas [167]. Por outro lado, as amostras não-dopada e dopada a 20% apresentaram baixos valores de fator de qualidade devido ao baixo ordenamento e a presença de óxido de níquel residual, no caso da última. A dependência do fator de qualidade e do momento magnético com a dopagem são mostradas na Figura 40. Observamos que a amostra não-dopada possui um fator de qualidade razoável em 10 GHz e que pode ser aumentado com a dopagem de bário. Este aumento é devido principalmente ao maior ordenamento estrutural [20]. Contudo, curiosamente a amostra de maior magnetização não possui o maior valor de Q. Como a magnetização reflete o grau de ordenamento catiônico na LNMO seria esperado a ocorrência do máximo do fator de qualidade na amostra dopada a 5%, mas isso não foi observado. Para explicar esse desvio é necessário entender o caráter não-homogêneo das distribuições de carga em materiais relaxores.

De forma geral, é bem estabelecido que dentre os vários tipos de defeitos da rede cristalina em cerâmicas o desordenamento tenha o maior impacto no fator de qualidade das cerâmicas; contudo a microestrutura também pode afetar o fator de qualidade indiretamente [168–172]; no nosso caso, gerando desordenamento de carga devido a formação de defeitos de anti-sítio e nanoregiões polares, o que torna a separação das contribuições do ordenamento catiônico e de carga algo mais desafiador. Além disso, os sistemas podem ser ainda mais complexos devido a presença de fases líquidas e variações de porosidade [173,174].

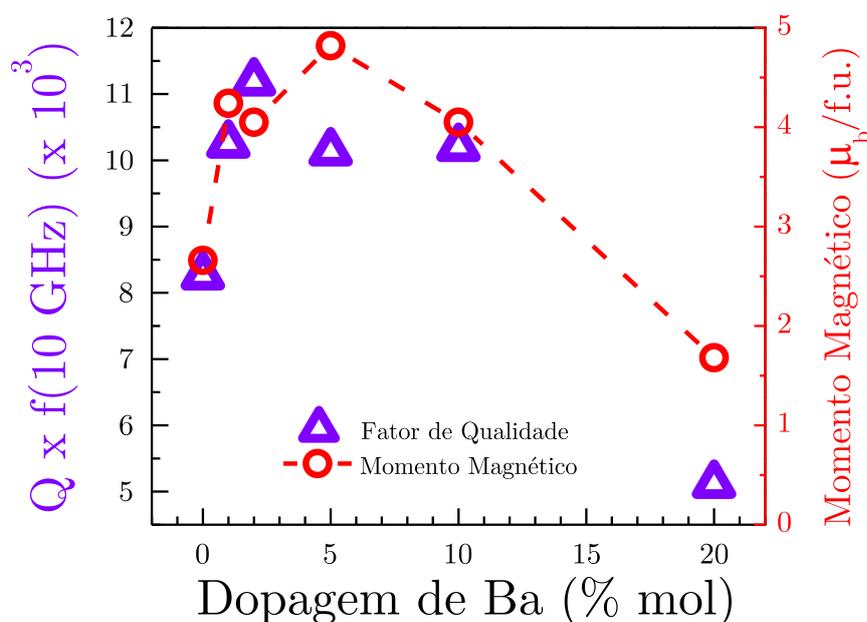


Figura 40 - Dependência do fator de qualidade com a dopagem de bário.

Para analisar a contribuição do ordenamento catiônico nós analisamos o fator de qualidade escalonado com medidas magnéticas das amostras. Considerando apenas a contribuição do ordenamento catiônico, o fator de qualidade deveria seguir a curva da magnetização de saturação, linha tracejada na Figura 40, que reflete o ordenamento estrutural da rede cristalina do sistema Ba-LNMO, com um máximo na amostra dopada a 5%. Entretanto, o máximo do fator de qualidade é observado na dopagem a 2%. Este desvio pode ser entendido em termos do desordenamento de

carga oriundo da presença de diferentes estados de oxidação influenciados pelas distribuições dos tamanhos das partículas.

Na teoria de Schlömann [175], a perda dielétrica é descrita em termos de uma frequência de correlação (ω_0), característica da onda propagada, segundo a equação (3.16). A frequência de correlação pode ser entendida como a frequência na qual as perdas dielétricas devido ao desordenamento de carga seriam mínimas.

$$\tan \delta \propto \frac{\omega}{C_t^3} \cdot \left(1 - \frac{1}{(1 + (\omega / \omega_0)^2)^2} \right) \quad (3.16)$$

Por sua vez, a frequência de correlação requer a condição de neutralidade de carga imposta pela distância de correlação, segundo a equação (3.17), na qual C_t é o valor da velocidade do fônon na cerâmica. Em termos físicos, a distância de correlação é o comprimento mínimo necessário para manter a neutralidade de carga [176].

$$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{C_t}{l} \quad (3.17)$$

Assumindo a partícula como a estrutura mínima para manter a neutralidade de carga podemos estimar a distância de correlação para uma cerâmica. Em nosso caso, os resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura revelam que os diâmetros das partículas das amostras possuem de 300-500 nm, conforme Tabela 10. Esse intervalo é superior ao valor teórico de 64 nm calculado por Schlömann para uma desordem localizada o suficiente para que frequência característica seja 10 GHz. Dessa forma, a condição de neutralidade de carga se torna viável apenas em volumes maiores tornando a contribuição das partículas para o desordenamento de carga não-desprezíveis. Um agravante para a situação é a ocorrência de nanoregiões polares em materiais relaxores como a LNMO. Tendo em vista que todas as densidades relativas

das pastilhas sinterizadas flutuaram em torno de 65% é possível descartar a influência da densidade e usar um valor típico de velocidade de propagação de onda em cerâmicas, 4000 m/s [175,176], e assim estimar a frequência característica (f_0) com respeito ao tamanho de partícula extraído dos dados microestruturais.

Tabela 10 – Parâmetros utilizados no cálculo da curva de interpolação para o fator de qualidade.

Dopagem (%)	Densidade Relativa (%)	Q em 10 GHz	Tamanho de Partícula (nm)	f_0 (GHz)	Magnetização ($\mu_B/f.u$)
0%	64,6	8,3 x10 ³	329	12.15	2.66
1%	68,5	10,2 x10 ³	357	11.19	4.24
2%	67,6	11,2 x10 ³	309	12.93	4.05
5%	68,3	10,1 x10 ³	531	7.52	4.82
10%	68,3	10,2 x10 ³	368	10.87	4.05
20%	67,0	5,1 x10 ³	521	7.66	1.68

Considerando que ambas contribuições: ordenamento catiônico e ordenamento de carga são reflexos da magnetização de saturação e da frequência característica; e ambas são proporcionais à perda dielétrica e, conseqüentemente, ao fator de qualidade, podemos contabilizar essas propriedades para modelar o fator de qualidade escalonando-as em termos de parâmetros adimensionais. Primeiramente, normalizando a frequência característica e a magnetização de saturação, separadamente, obtemos duas curvas distintas. A primeira contempla a influência da desordem de carga para a frequência característica segundo a condição de neutralidade de carga imposta pelo tamanho de partícula, já que em materiais relaxores é comum a ocorrência de nanoregiões polares dentro da matriz cristalina não-polar, e a segunda reflete a contribuição do ordenamento catiônico dos íons B' e

B^{''}. Somando as duas curvas e normalizando novamente o resultado geramos uma curva que se escalonada ao fator de qualidade reproduz o máximo do fator de qualidade em 2% da dopagem de bário, como mostrado na Figura 41. Assim, considerando a contribuição do ordenamento catiônico e de carga para a perda dielétrica nas amostras podemos explicar o desvio do máximo do fator qualidade em relação ao ordenamento catiônico como devido ao maior ordenamento de carga na amostra dopada a 2% devido ao seu menor tamanho de partícula o que favorece a menor ocorrência de nanoregiões polares, visto que há uma menor diluição de clusters. Dessa forma, o tamanho de partícula se mostra uma peça-chave na fabricação de cerâmicas magnetodielétricas com alto fator de qualidade.

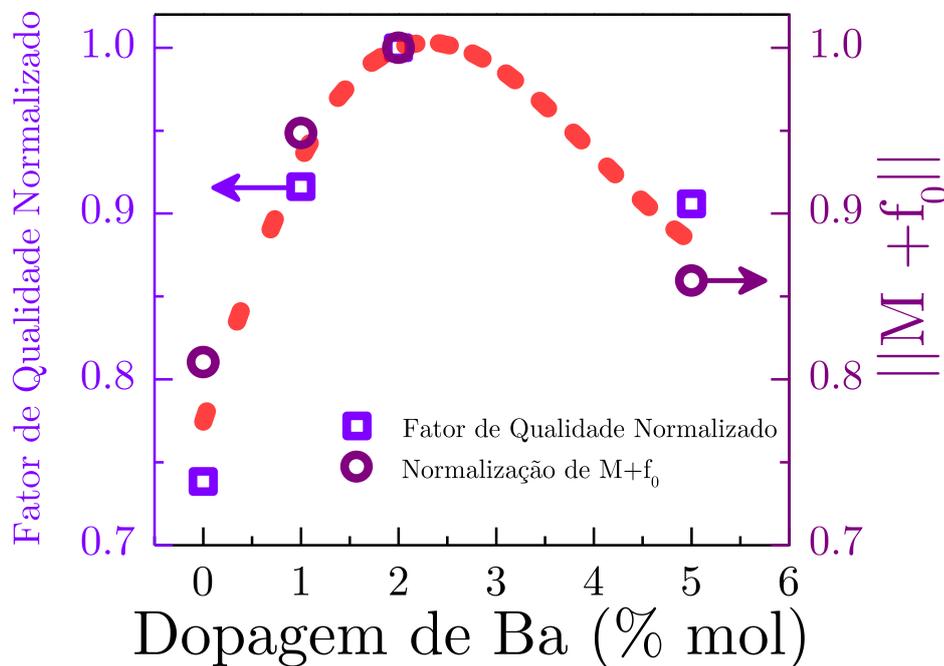


Figura 41 – Fator de qualidade normalizado escalonado com a interpolação das funções de momento magnético e frequência característica (a linha pontilhada é guia para os olhos).

4 Conclusões

Nesta investigação sintetizamos perovskitas duplas dopadas com bário em diferentes graus mediante reação de estado sólido. Realizamos caracterização estrutural, magnética e vibracional. Os resultados mostraram que o bário tem grande influência nos aspectos estruturais e é capaz de mudar a simetria da fase majoritária (monoclínica) da amostra não dopada para majoritariamente trigonal nas amostras dopadas. Não obtivemos monofases em nenhum dos casos. A partir da dopagem a 10% ocorreu crescente presença de NiO residual.

Observamos que a entrada de bário na sub-rede do íon A induz um aumento do *microstrain* já que a estrutura se distorce para acomodar o Ba^{2+} resultando no aumento do volume da cela unitária devido ao aumento nos parâmetros de rede. A microestrutura foi investigada por MEV e verificou-se que a morfologia e tamanho de partícula também se modificaram com a dopagem.

As medidas magnéticas demonstraram que as amostras tem diferentes graus de ordenamento refletindo diretamente na magnetização de saturação em baixas temperaturas enquanto que a temperatura de Curie se manteve inalterada para todas as amostras (280 K). A amostra dopada a 5% atingiu o valor de magnetização de saturação de $4,82 \mu_B/\text{f.u}$ que é muito próximo do valor máximo teórico para a magnetização devida somente a *spins* ($5,0 \mu_B/\text{f.u}$), calculado para a ligação $\text{Ni}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$. Este é o primeiro relato de um *bulk* cerâmico de perovskita LNMO dopada que apresenta alto valor de magnetização sem diminuição da temperatura de Curie.

Os espectros de XANES e XPS mostraram que a proporção dos estados de oxidação dos íons responsáveis pela resposta magnética, Ni e Mn, se mantiveram

inalteradas nas amostras sintetizadas. A espectroscopia Raman foi usada para investigar o ordenamento e a presença de defeitos de anti-sítio na estrutura cristalina das amostras confirmando que a amostra dopada a 5% é a mais ordenada de todas as amostras.

As propriedades dielétricas intrínsecas foram investigadas mediante Espectroscopia no Infravermelho e revelaram altos valores de fator de qualidade, acima de 10^4 , para as estruturas com grande magnetização. Por outro lado, há competição do efeitos de ordenamento catiônico e de carga na perdas dielétricas dos *bulks* cerâmicos. Independente do grau de ordenamento a constante dielétrica gigante/colossal da LNMO provou ter origem puramente extrínseca.

Tendo em vista esses resultados podemos concluir que a resposta magnética nas amostras dopadas não se deve a mudanças drásticas nos estados de oxidação presentes na amostra. A primeira evidência neste sentido é que a temperatura de Curie permanece igual para todas as amostras. Em seguida através dos espectros XANES vemos que todas as amostras tem o mesmo perfil de absorção tanto no caso do níquel quanto do manganês o que mostra que não há variação nestes estados de oxidação. Por último, o espectro XPS nos dá informação direta sobre a valência do manganês mostrando que as proporções dos estados de oxidação se mantêm constantes corroborando assim a análise do espectro XANES do níquel. Dessa forma, o melhoramento das propriedades magnéticas via dopagem estão inequivocamente relacionadas ao aumento do ordenamento estrutural da rede cristalina do material. Tal ordenamento pode ser verificado localmente via espectroscopia Raman que confirmou o aumento do tempo de vida dos fônons mais simétricos, característica comum das estruturas ordenadas. Além disso, o estudo da influência da dopagem no acoplamento *spin*-fônon do material evidencia a presença de interações ferromagnéticas de curto alcance acima da temperatura de Curie para a

amostra não-dopada o que é característico de amostra parcialmente ordenadas com grande presença de antifases antiferromagnéticas. Essas interações de curto alcance diminuem sistematicamente conforme a dopagem induz um maior ordenamento estrutural até que no ordenamento máximo não há interações ferromagnéticas de curto alcance acima da transição magnética corroborando assim o aumento do ordenamento estrutural obtido com a dopagem de bário a 5%.

5 Perspectivas

As principais perspectivas abertas por este trabalho são:

Investigação do acoplamento e da influência da dopagem no acoplamento *spin*-fônon e magnetodielétrico nos modos do infravermelho.

Estudo das propriedades dielétricas extrínsecas e magnetodielétricas para amostras puramente hexagonais com diferentes graus de ordenamento.

Fabricação de filmes finos poli/monocristalinos para estudos de efeitos de interface nas propriedades magnéticas do filme.

Referências

- [1] N. A. Spaldin e M. Fiebig, *Science* **309**, 391 (2005).
- [2] W. Eerenstein, N. D. Mathur, e J. F. Scott, *Nature* **442**, 759 (2006).
- [3] H. Schmid, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 434201 (2008).
- [4] D. Choudhury, P. Mandal, R. Mathieu, A. Hazarika, S. Rajan, A. Sundaresan, U. Waghmare, R. Knut, O. Karis, P. Nordblad, e D. Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **108**, (2012).
- [5] N. S. Rogado, J. Li, A. W. Sleight, e M. A. Subramanian, *Adv. Mater.* **17**, 2225 (2005).
- [6] Y. Guo, L. Shi, S. Zhou, J. Zhao, e W. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 222401 (2013).
- [7] G. Catalan, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 102902 (2006).
- [8] J. F. Scott, *Nat. Mater.* **6**, 256 (2007).
- [9] S. A. Wolf, *Science* (80-.). **294**, 1488 (2001).
- [10] H. Béa, M. Gajek, M. Bibes, e a Barthélémy, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 434221 (2008).
- [11] M. Bibes e A. Barthélémy, *IEEE Trans. Electron Devices* **54**, 1003 (2007).
- [12] S.-W. Cheong e M. Mostovoy, *Nat. Mater.* **6**, 13 (2007).
- [13] R. Ramesh e N. A. Spaldin, *Nat. Mater.* **6**, 21 (2007).
- [14] W. Eerenstein, M. Wiora, J. L. Prieto, J. F. Scott, e N. D. Mathur, *Nat. Mater.* **6**, 348 (2007).
- [15] D. Chiba, M. Sawicki, Y. Nishitani, Y. Nakatani, F. Matsukura, e H. Ohno, *Nature* **455**, 515 (2008).
- [16] I. Žutić e S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).

-
- [17] M. Fiebig, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **38**, R123 (2005).
- [18] M. Fiebig e N. A. Spaldin, *Eur. Phys. J. B* **71**, 293 (2009).
- [19] A. K. Agyei e J. L. Birman, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 3007 (1990).
- [20] D. Khomskii, *Physics (College. Park. Md)*. **2**, 1 (2009).
- [21] D. Khomskii, *J. Magn. Magn. Mater.* **306**, 1 (2006).
- [22] N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B* **104**, 6694 (2000).
- [23] G. Rogez, N. Viart, e M. Drillon, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **49**, 1921 (2010).
- [24] G. A. S. I. E. Chupis, *Sov. Phys. Usp.* **25**, 475 (1982).
- [25] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, e R. Ramesh, *Science (80-.)*. **303**, 661 (2004).
- [26] F. Zavaliche, T. Zhao, H. Zheng, F. Straub, M. P. Cruz, P.-L. Yang, D. Hao, e R. Ramesh, *Nano Lett.* **7**, 1586 (2007).
- [27] R. Ramesh, *Nature* **461**, 1218 (2009).
- [28] P. Jain, V. Ramachandran, R. J. Clark, H. D. Zhou, B. H. Toby, N. S. Dalal, H. W. Kroto, e A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 13625 (2009).
- [29] N. J. Dunning e H. D. Megaw, *Trans. Faraday Soc.* **42**, 705 (1946).
- [30] V. M. Goldschmidt, *Nor. Vidensk.* (1927).
- [31] A. S. Bhalla, R. Y. Guo, e R. Roy, *Mater. Res. Innov.* **4**, 3 (2000).
- [32] A. M. Glazer, *Acta Crystallogr. Sect. A* **31**, 756 (1975).
- [33] A. M. Glazer, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **28**, 3384 (1972).
- [34] M. W. Lufaso e P. M. Woodward, *Acta Crystallogr. B.* **57**, 725 (2001).

-
- [35] L. LANDAU, *Nature* **138**, 840 (1936).
- [36] L. D. Landau e E. M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Elsevier Science, 2013).
- [37] C. J. Howard, B. J. Kennedy, e P. M. Woodward, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **59**, 463 (2003).
- [38] M. Anderson, K. Greenwood, G. Taylor, e K. Poeppelmeier, *Prog. Solid State Chem.* **22**, 197 (1993).
- [39] M. G. Harwood, *Proc. Phys. Soc. Sect. B* **68**, 586 (1955).
- [40] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. a Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, e R. Ramesh, *Science* (80-.). **299**, 1719 (2003).
- [41] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, a. P. Ramirez, e Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257201 (2004).
- [42] G. Catalan e J. F. Scott, *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
- [43] J. van den Brink e D. I. Khomskii, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 434217 (2008).
- [44] B. B. Van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, e N. A. Spaldin, *Nat. Mater.* **3**, 164 (2004).
- [45] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, e Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
- [46] C. Xin, Y. Sui, Y. Wang, Y. Wang, X. Wang, Z.-G. Liu, B. Li, e X. Liu, *RSC Adv.* (2015).
- [47] R. Ranjith, A. K. Kundu, M. Filippi, B. Kundys, W. Prellier, B. Raveau, J. Laverdière, M. P. Singh, e S. Jandl, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 062909 (2008).
- [48] M. P. Singh, K. D. Truong, e P. Fournier, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 042504 (2007).
- [49] J. Krishna Murthy e a. Venimadhav, *J. Appl. Phys.* **111**, 024102 (2012).
- [50] Y. Hou, Q. X. Yu, Y. P. Yao, X. H. Huang, S. N. Dong, Y. Chen, e X. G. Li, *Ferroelectrics* **409**, 196 (2010).

-
- [51] S. M. Zhou, Y. Q. Guo, J. Y. Zhao, S. Y. Zhao, e L. Shi, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 262507 (2010).
- [52] Y. Q. Lin e X. M. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 782 (2011).
- [53] P. Padhan, P. Leclair, A. Gupta, M. a Subramanian, e G. Srinivasan, *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 306004 (2009).
- [54] S. Kumar, G. Giovannetti, J. van den Brink, e S. Picozzi, *Phys. Rev. B* **82**, 134429 (2010).
- [55] R. Dass, J.-Q. Yan, e J. Goodenough, *Phys. Rev. B* **68**, 064415 (2003).
- [56] P. Padhan, H. Z. Guo, P. LeClair, e A. Gupta, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 022909 (2008).
- [57] M. P. Singh, C. Grygiel, W. C. Sheets, P. Boullay, M. Hervieu, W. Prellier, B. Mercey, C. Simon, e B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 012503 (2007).
- [58] H. Guo, J. Burgess, E. Ada, S. Street, A. Gupta, M. Iliev, A. Kellock, C. Magen, M. Varela, e S. Pennycook, *Phys. Rev. B* **77**, 174423 (2008).
- [59] C. L. Bull, D. Gleeson, e K. S. Knight, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 4927 (2003).
- [60] V. Joly, P. Joy, S. Date, e C. Gopinath, *Phys. Rev. B* **65**, 184416 (2002).
- [61] J. Blasco, M. C. Sánchez, J. Pérez-Cacho, J. García, G. Subías, e J. Campo, *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 781 (2002).
- [62] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [63] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1959).
- [64] M. P. Singh, K. D. Truong, S. Jandl, e P. Fournier, *J. Appl. Phys.* **107**, 09D917 (2010).
- [65] D. Haskel, G. Fabbris, N. M. Souza-Neto, M. van Veenendaal, G. Shen, A. E. Smith, e M. A. Subramanian, *Phys. Rev. B* **84**, 100403 (2011).
- [66] H. Das, U. V. Waghmare, T. Saha-Dasgupta, e D. D. Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 186402 (2008).

-
- [67] R. Dass e J. Goodenough, *Phys. Rev. B* **67**, 014401 (2003).
- [68] J. Goodenough, A. Wold, R. Arnott, e N. Menyuk, *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
- [69] K. Asai, K. Fujiyoshi, N. Nishimori, Y. Satoh, Y. Kobayashi, e M. Mizoguchi, *J. Phys. Soc. Japan* **67**, 4218 (1998).
- [70] M. G. Masud, A. Ghosh, J. Sannigrahi, e B. K. Chaudhuri, *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 295902 (2012).
- [71] Y. Mao, *RSC Adv.* **2**, 12675 (2012).
- [72] Z. Zhang, H. Jian, X. Tang, J. Yang, X. Zhu, e Y. Sun, *Dalton Trans.* **41**, 11836 (2012).
- [73] Z. Zhang, H. Jian, X. Tang, J. Dai, X. Zhu, e Y. Sun, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **61**, 224 (2011).
- [74] K. D. Chandrasekhar, a. K. Das, A. Venimadhav, A. Ghoshray, B. Bandyopadhyay, e C. Mazumdar, in *Int. Conf. Magn. Mater.* (2011), p. 23–26.
- [75] J.-S. Kang, H. Lee, D. Kim, S. Kolesnik, B. Dabrowski, K. Świerczek, J. Lee, B. Kim, e B. Min, *Phys. Rev. B* **80**, 045115 (2009).
- [76] B. Kim, H. C. Choi, B. H. Kim, e B. I. Min, *Phys. Rev. B* **81**, 224402 (2010).
- [77] Y. Guo, L. Shi, S. Zhou, J. Zhao, C. Wang, W. Liu, e S. Wei, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **46**, 175302 (2013).
- [78] Y. Guo, L. Shi, S. Zhou, J. Zhao, e S. Wei, *J. Supercond. Nov. Magn.* **26**, 3287 (2013).
- [79] N. Sethulakshmi, A. N. Unnimaya, I. A. Al-Omari, S. Al-Harthi, S. Sagar, S. Thomas, G. Srinivasan, e M. R. Anantharaman, *J. Magn. Magn. Mater.* **391**, 75 (2015).
- [80] R. J. Booth, R. Fillman, H. Whitaker, A. Nag, R. M. Tiwari, K. V. Ramanujachary, J. Gopalakrishnan, e S. E. Lofland, *Mater. Res. Bull.* **44**, 1559 (2009).
- [81] A. N. Demina, V. A. Cherepanov, A. N. Petrov, e M. V. Klokovala, *Inorg. Mater.* **41**, 736 (2005).

- [82] M. W. Lufaso, Chem. Mater. **16**, 2148 (2004).
- [83] J. Blasco, J. García, M. C. Sánchez, J. Campo, G. Subías, e J. Pérez-Cacho, Eur. Phys. J. B - Condens. Matter **30**, 469 (2002).
- [84] A.C. Larson e R. B. Von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)* (1994).
- [85] B. H. Toby, J. Appl. Crystallogr. **34**, 210 (2001).
- [86] S. W. Freiman e N. M. Trahey, 5 (2000).
- [87] B. P. Payne, A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, B. A. Kobe, e N. S. McIntyre, Surf. Interface Anal. **39**, 582 (2007).
- [88] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, e R. S. C. Smart, Appl. Surf. Sci. **257**, 2717 (2011).
- [89] M. Sonobe e K. Asai, J. Phys. Soc. Japan **61**, 4193 (1992).
- [90] M. Retuerto, Á. Muñoz, M. J. Martínez-Lope, J. A. Alonso, F. J. Mompeán, M. T. Fernández-Díaz, e J. Sánchez-Benítez, Inorg. Chem. **6**, acs.inorgchem.5b01951 (2015).
- [91] S. a. Larrégola, J. a. Alonso, D. Sheptyakov, M. Algueró, A. Muñoz, V. Pomjakushin, e J. C. Pedregosa, J. Am. Chem. Soc. **132**, 14470 (2010).
- [92] S. a. Larrégola, J. a. Alonso, V. a. De La Peña-Oshea, D. Sheptyakov, V. Pomjakushin, M. T. Fernandez-Díaz, e J. C. Pedregosa, Inorg. Chem. **53**, 5609 (2014).
- [93] F. N. Sayed, S. N. Achary, O. D. Jayakumar, S. K. Deshpande, P. S. R. Krishna, S. Chatterjee, P. Ayyub, e A. K. Tyagi, J. Mater. Res. **26**, 567 (2011).
- [94] P. Tolédano e V. Dmitriev, *Reconstructive Phase Transitions* (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1996).
- [95] P. Kumar, S. Ghara, B. Rajeswaran, D. V. S. Muthu, A. Sundaresan, e A. K. Sood, Solid State Commun. **184**, 47 (2014).
- [96] J. a Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, e M. T. Fernández-Díaz, Inorg. Chem. **39**, 917 (2000).

-
- [97] E. M. Diniz e C. W. a. Paschoal, *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 153 (2007).
- [98] G. . Williamson e W. . Hall, *Acta Metall.* **1**, 22 (1953).
- [99] P. Scardi, M. Leoni, e R. Delhez, *J. Appl. Crystallogr.* **37**, 381 (2004).
- [100] J. I. Langford e A. J. C. Wilson, *J. Appl. Crystallogr.* **11**, 102 (1978).
- [101] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
- [102] S. Bhagat e K. Prasad, *Phys. status solidi* **207**, 1232 (2009).
- [103] K. Prasad, K. P. Chandra, S. Bhagat, S. N. Choudhary, e A. R. Kulkarni, *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 190 (2010).
- [104] G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 1969 (1965).
- [105] S. F. Matar, M. A. Subramanian, A. Villesuzanne, V. Eyert, e M.-H. Whangbo, *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 116 (2007).
- [106] M. Zhu, Y. Lin, E. W. C. Lo, Q. Wang, Z. Zhao, e W. Xie, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 062406 (2012).
- [107] H. Jian Zhao e X. Ming Chen, *AIP Adv.* **2**, 042143 (2012).
- [108] Z. Cao, Z. Li, Y. Gao, J. Liu, X. Ruan, e M. Fang, *Phys. status solidi* **211**, 1207 (2014).
- [109] W. Liu, L. Shi, S. Zhou, J. Zhao, Y. Li, e Y. Guo, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **47**, 485003 (2014).
- [110] P. Nautiyal, M. Motin Seikh, V. Pralong, e A. K. Kundu, *J. Magn. Magn. Mater.* **347**, 111 (2013).
- [111] R. a. Ricciardo, A. J. Hauser, F. Y. Yang, H. Kim, W. Lu, e P. M. Woodward, *Mater. Res. Bull.* **44**, 239 (2009).
- [112] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, e J. C. Denardin, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 2836 (2008).
- [113] S. Bedanta e W. Kleemann, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42**, 013001 (2009).
- [114] S. M. Zhou, Y. Q. Guo, J. Y. Zhao, S. Y. Zhao, e L. Shi, *Appl. Phys. Lett.* **96**,

- 262507 (2010).
- [115] J.-S. Kang, H. Lee, D. Kim, S. Kolesnik, B. Dabrowski, K. Świerczek, J. Lee, B. Kim, e B. Min, *Phys. Rev. B* **80**, 045115 (2009).
- [116] B. Kim, J. Lee, B. H. Kim, H. C. Choi, K. Kim, J.-S. Kang, e B. I. Min, *J. Appl. Phys.* **105**, 07E515 (2009).
- [117] S. Zhao, L. Shi, S. Zhou, J. Zhao, H. Yang, e Y. Guo, *J. Appl. Phys.* **106**, 123901 (2009).
- [118] X. Wang, Y. Sui, Y. Li, L. Li, X. Zhang, Y. Wang, Z. Liu, W. Su, e J. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 252502 (2009).
- [119] J. Nogués e I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 203 (1999).
- [120] S. Giri, M. Patra, e S. Majumdar, *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 073201 (2011).
- [121] V. Galakhov, M. Demeter, S. Bartkowski, M. Neumann, N. Ovechkina, E. Kurmaev, N. Lobachevskaya, Y. Mukovskii, J. Mitchell, e D. Ederer, *Phys. Rev. B* **65**, 3 (2002).
- [122] E. Beyreuther, S. Grafström, L. M. Eng, C. Thiele, e K. Dörr, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73**, 1 (2006).
- [123] C. S. Fadley e D. a Shirley, *Phys. Rev. A* **2**, 1109 (1970).
- [124] J. C. Carver, G. K. Schweitzer, e T. a Carlson, *J. Chem. Phys.* **57**, 973 (1972).
- [125] G. K. Wertheim, S. Hüfner, e H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. B* **7**, 556 (1973).
- [126] H. Ju, H.-C. Sohn, e K. Krishnan, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3230 (1997).
- [127] M. Oku, K. Hirokawa, e S. Ikeda, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **7**, 465 (1975).
- [128] J. F. Moulder e J. Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data* (Physical Electronics, 1995).
- [129] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V Zeller, J. a Taylor, R. H. Raymond, e L. H. Gale, *Surf. Interface Anal.* **3**, 211 (1981).

-
- [130] K. Truong, J. Laverdière, M. Singh, S. Jandl, e P. Fournier, *Phys. Rev. B* **76**, 132413 (2007).
- [131] S. Zhao, L. Shi, S. Zhou, J. Zhao, H. Yang, e Y. Guo, *J. Appl. Phys.* **106**, 123901 (2009).
- [132] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, e S. P. S. Porto, *J. Raman Spectrosc.* **10**, 253 (1981).
- [133] I. Levin, S. A. Prosandeev, e J. E. Maslar, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 011919 (2005).
- [134] A. P. Ayala, I. Guedes, E. N. Silva, M. S. Augsburger, M. del C. Viola, e J. C. Pedregosa, *J. Appl. Phys.* **101**, 123511 (2007).
- [135] H. Guo, J. Burgess, E. Ada, S. Street, A. Gupta, M. Iliev, A. Kellock, C. Magen, M. Varela, e S. Pennycook, *Phys. Rev. B* **77**, 174423 (2008).
- [136] M. N. Iliev, M. M. Gospodinov, M. P. Singh, J. Meen, K. D. Truong, P. Fournier, e S. Jandl, *J. Appl. Phys.* **106**, 023515 (2009).
- [137] M. N. Iliev, M. M. Gospodinov, M. P. Singh, J. Meen, K. D. Truong, P. Fournier, e S. Jandl, *J. Appl. Phys.* **106**, 023515 (2009).
- [138] M. Iliev, M. Abrashev, A. Litvinchuk, V. Hadjiev, H. Guo, e A. Gupta, *Phys. Rev. B* **75**, 104118 (2007).
- [139] L. C. Bartel e B. Morosin, *Phys. Rev. B* **3**, 1039 (1971).
- [140] D. Rodic, V. Spasojevic, V. Kusigerski, R. Tellgren, e H. Rundlof, *Phys. status solidi* **218**, 527 (2000).
- [141] S. Zhou, L. Shi, H. Yang, e J. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 172505 (2007).
- [142] A. Nonato, B. S. Araujo, A. P. Ayala, A. P. Maciel, S. Yanez-Vilar, M. Sanchez-Andujar, M. A. Senaris-Rodriguez, e C. W. A. Paschoal, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 222902 (2014).
- [143] P. Mandal, V. S. Bhadram, Y. Sundarayya, C. Narayana, A. Sundaresan, e C. N. R. Rao, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 137202 (2011).
- [144] H. Das, U. Waghmare, T. Saha-Dasgupta, e D. Sarma, *Phys. Rev. B* **79**, 144403 (2009).

-
- [145] M. Balkanski, R. Wallis, e E. Haro, *Phys. Rev. B* **28**, 1928 (1983).
- [146] E. Granado, A. García, J. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, F. Prado, R. Sánchez, A. Caneiro, e S. Oseroff, *Phys. Rev. B* **60**, 11879 (1999).
- [147] R. B. M. Filho, D. A. B. Barbosa, H. Reichlova, X. Marti, A. S. de Menezes, A. P. Ayala, e C. W. A. Paschoal, *Mater. Res. Express* **2**, 075201 (2015).
- [148] M. El Amrani, M. Zaghrioui, V. Ta Phuoc, F. Gervais, e N. E. Massa, *J. Magn. Magn. Mater.* **361**, 1 (2014).
- [149] M. N. Iliev, H. Guo, e A. Gupta, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 151914 (2007).
- [150] R. B. Macedo Filho, A. Pedro Ayala, C. William de Araujo Paschoal, e C. W. A. Paschoal, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 192902 (2013).
- [151] H. S. Nair, D. Swain, H. N., S. Adiga, C. Narayana, e S. Elizabeth, *J. Appl. Phys.* **110**, 123919 (2011).
- [152] K. D. Truong, M. P. Singh, S. Jandl, e P. Fournier, *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 052202 (2011).
- [153] D. D. S. Meneses, (1999).
- [154] F. Gervais e B. Piriou, *Phys. Rev. B* **10**, 1642 (1974).
- [155] J. Hlinka, J. Petzelt, S. Kamba, D. Noujni, e T. Ostapchuk, *Phase Transitions* **79**, 41 (2006).
- [156] D. Sherrington, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 227601 (2013).
- [157] M. E. Manley, J. W. Lynn, D. L. Abernathy, E. D. Specht, O. Delaire, a R. Bishop, R. Sahul, e J. D. Budai, *Nat. Commun.* **5**, 3683 (2014).
- [158] S. Kamba, V. Goian, V. Skoromets, J. Hejtmánek, V. Bovtun, M. Kempa, F. Borodavka, P. Vaněk, a. a. Belik, J. H. Lee, O. Pacherová, e K. M. Rabe, *Phys. Rev. B* **89**, 064308 (2014).
- [159] J. T. Last, *Phys. Rev.* **105**, 1740 (1957).
- [160] J. D. Axe, *Phys. Rev.* **157**, 429 (1967).
- [161] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **78**, 748 (1950).

-
- [162] Y. Q. Lin, X. M. Chen, e X. Q. Liu, *Solid State Commun.* **149**, 784 (2009).
- [163] M. H. Tang, J. W. Hou, J. Zhang, G. J. Dong, e W. Shu, *Solid State Commun.* **150**, 1453 (2010).
- [164] H. Chen, Z. Cao, L. Wang, W. He, J. Sun, Y. Zhang, e X. Ruan, *J. Alloys Compd.* **616**, 213 (2014).
- [165] K. Devi Chandrasekhar, A. K. Das, C. Mitra, e A. Venimadhav, *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 495901 (2012).
- [166] W. Z. Yang, X. Q. Liu, Y. Q. Lin, e X. M. Chen, *J. Appl. Phys.* **111**, 084106 (2012).
- [167] A. Dias e R. L. Moreira, *J. Appl. Phys.* **94**, 3414 (2003).
- [168] N. Ichinose, in *J. Eur. Ceram. Soc.* (2006), p. 1755–1759.
- [169] E. S. Kim e K. H. Yoon, *J. Mater. Sci.* **29**, 830 (1994).
- [170] X. M. Chen, D. Liu, R. Z. Hou, X. Hu, e X. Q. Liu, *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 2208 (2004).
- [171] M. P. McNeal, S. J. Jang, e R. E. Newnham, *J. Appl. Phys.* **83**, 3288 (1998).
- [172] S. K. and H.-J. K. and S.-J. Y. and H.-J. Jung, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 198 (1997).
- [173] K. V. R. Prasad, A. R. Raju, e K. B. R. Varma, *J. Mater. Sci.* **29**, 2691 (1994).
- [174] I.-T. Kim, Y.-H. Kim, e S. J. Chung, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 4096 (1995).
- [175] E. Schlömann, *Phys. Rev.* **135**, (1964).
- [176] H. Tamura, in *J. Eur. Ceram. Soc.* (2006), p. 1775–1780.
- [177] J. G. Bednorz e K. A. Müller, *Zeitschrift für Phys. B Condens. Matter* **64**, 189 (1986).
- [178] L. E. Smart e E. A. Moore, *Solid State Chemistry: an Introduction* (Taylor & Francis, 2005).
- [179] J. N. Lalena, D. A. Cleary, E. E. Carpenter, e N. F. Dean, *Inorganic Materials*

-
- Synthesis And Fabrication* (John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 1996).
- [180] D. K. Fisler e R. T. Cygan, *Am. Mineral.* **84**, 1392 (1999).
- [181] R. Subramanian, P. E. Denney, J. Singh, e M. Otooni, *J. Mater. Sci.* **33**, 3471 (1998).
- [182] S. Chandra, *Superionic solids: principles and applications* (North Holland, 1981).
- [183] W. C. Röntgen, *Nature* **53**, 274 (1896).
- [184] W. H. Bragg e W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **88**, 428 (1913).
- [185] W. L. Bragg, *Nature* **90**, 410 (1912).
- [186] A. S. de Araujo, Determinação de estruturas moleculares cristalinas por difração de Raios X e desenvolvimento de um sistema computacional para comparação de fragmentos moleculares de configuração similar, Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2002.
- [187] J. L. Antoniassi, A difração de Raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto de Trombetas, PA, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.
- [188] L. A. Gobbo, Aplicação da Difração de Raios X e Método de Rietveld no Estudo de Cimento Portland, Universidade de São Paulo, 2009.
- [189] H. P. Klug e L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials* (Wiley, 1974).
- [190] E. Post e B. D.L., *Modern powder diffraction* (Mineralogical Society of America, 1989).
- [191] S. A. Howard e K. D. Preston, *Rev. Mineral. Geochemistry* **20**, 217 (1989).
- [192] M. Newville, *Fundamentals of XAFS* (2004), p. 43.
- [193] G. Vlaic e L. Olivi, *Croat. Chem. Acta* **77**, 427 (2004).
- [194] C. V. RAMAN e K. S. KRISHNAN, *Nature* **121**, 501 (1928).

- [195] G. Turrell e J. Corset, *Raman microscopy: developments and applications* (Elsevier Academic Press, San Diego, California, 1996).
- [196] D. A. Long, *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules* (John Wiley & Sons, England, 2011).
- [197] B. Schrader, organizador , *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and applications* (VCH, 2011).

Apêndice A

Tabelas do Refinamento Rietveld

Tabela 11 - Posições atômicas e parâmetros de rede refinados da amostra $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ (%Ba=0%)

Cela Unitária Monoclínica ($P2_1/n$)						
Átomo	Sítio	x	y	z	Ocupação	U_{iso} (Å^2)
La1	4e	-0,0014(11)	0,01801(34)	0,2456(6)	1	0,0250
Ni1	2d	1/2	0	0	1	0,0250
Mn1	2c	0	1/2	0	1	0,0250
O1	4e	0,074(4)	0,503(4)	0,261(9)	1	0,0250
O2	4e	0,728(10)	0,315(7)	0,017(6)	1	0,0250
O3	4e	0,280(8)	0,751(8)	0,544(6)	1	0,0250
Parâmetros de Rede		a=5,5134(2) Å, b=5,4676(2) Å, c=7,7502(3) Å, $\beta=89,950(5)^\circ$				
Volume da Cela Unitária		233,63(2) Å ³				
Cela Unitária Trigonal ($R\bar{3}$)						
Átomo	Sítio	x	y	z	Ocupação	U_{iso} (Å^2)
La1	6c	0	0	0,2492(26)	1	0,0250
Ni1	3b	0	0	1/2	1	0,0250
Mn1	3a	0	0	0	1	0,0250
O1	18f	0,522(17)	0,008(23)	0,256(5)	1	0,0250
Parâmetros de Rede		a=5,5037(4) Å, c=13,2377(11) Å				
Volume da Cela Unitária		347,26(6) Å ³				
χ^2 , R_p , R_{wp}		1,72, 6,96%, 8,98%				

Tabela 12 - Posições atômicas e parâmetros de rede refinados da amostra $\text{La}_{1,98}\text{Ba}_{0,02}\text{NiMnO}_6$ (%Ba=1%).

Cela Unitária Monoclínica ($P2_1/n$)						
Átomo	Sítio	x	y	z	Ocupação	$U_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
La1	4e	-0,0014(24)	0,0173(7)	0,2437(9)	0,99	0,0250
Ba1	4e	-0,0014(24)	0,0173(7)	0,2437(9)	0,01	0,0250
Ni1	2d	1/2	0	0	1	0,0250
Mn1	2c	0	1/2	0	1	0,0250
O1	4e	0,074(10)	0,518(7)	0,253(22)	1	0,0250
O2	4e	0,701(11)	0,396(8)	0,008(14)	1	0,0250
O3	4e	0,239(20)	0,716(10)	0,510(21)	1	0,0250
Parâmetros de Rede		a=5,5106(6) Å, b=5,4607(5) Å, c=7,7502(9) Å, $\beta=89,950(8)^\circ$				
Volume da Cela Unitária		233,22(4) Å ³				
Cela Unitária Trigonal ($R\bar{3}$)						
Átomo	Sítio	x	y	z	Ocupação	$U_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
La1	6c	0	0	0,2480(5)	0,99	0,0250
Ba1	6c	0	0	0,2480(5)	0,01	0,0250
Ni1	3b	0	0	1/2	1	0,0250
Mn1	3a	0	0	0	1	0,0250
O1	18f	0,546(7)	-0,001(14)	0,2520(32)	1	0,0250
Parâmetros de Rede		a= 5,5108(1) Å, c= 13,2345(3) Å				
Volume da Cela Unitária		348,07(1) Å ³				
χ^2 , R_p , R_{wp}		1,91, 7,27%, 9,12%				

Tabela 13 - Posições atômicas e parâmetros de rede refinados da amostra $\text{La}_{1,96}\text{Ba}_{0,04}\text{NiMnO}_6$ (%Ba=2%).

Cela Unitária Monoclínica ($P2_1/n$)						
Átomo	Sítio	x	y	z	Ocupação	$U_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
La1	4e	-0,002(6)	0,0150(16)	0,2560(18)	0,98	0,0250
Ba1	4e	-0,002(6)	0,0150(16)	0,2560(18)	0,02	0,0250
Ni1	2d	1/2	0	0	1	0,0250
Mn1	2c	0	1/2	0	1	0,0250
O1	4e	0,043(30)	0,513(17)	0,297(12)	1	0,0250
O2	4e	0,700(18)	0,418(15)	0,004(28)	1	0,0250
O3	4e	0,335(19)	0,728(18)	0,515(28)	1	0,0250
Parâmetros de Rede		a=5,5139(10) Å, b=5,4646(8) Å, c=7,7485(14) Å, $\beta=89,950(13)^\circ$				
Volume da Cela Unitária		233,47(8) Å ³				
Cela Unitária Trigonal ($R\bar{3}$)						
Átomo	Sítio	x	y	z	Ocupação	$U_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
La1	6c	0	0	0,2486(6)	0,98	0,0250
Ba1	6c	0	0	0,2486(6)	0,02	0,0250
Ni1	3b	0	0	1/2	1	0,0250
Mn1	3a	0	0	0	1	0,0250
O1	18f	0,549(5)	0,002(9)	0,2543(26)	1	0,0250
Parâmetros de Rede		a= 5,5103(1) Å, c= 13,2368(2) Å				
Volume da Cela Unitária		348,06(1) Å ³				
χ^2 , R_p , R_{wp}		1,97, 7,25%, 9,33%				

Tabela 14 - Posições atômicas e parâmetros de rede refinados da amostra $\text{La}_{1,90}\text{Ba}_{0,10}\text{NiMnO}_6$ (%Ba=5%).

Cela Unitária Monoclínica ($P2_1/n$)						
Átomo	Sítio	x	y	z	Ocupação	U_{iso} (Å^2)
La1	4e	0,001(10)	0,0205(15)	0,249(4)	0,95	0,0250
Ba1	4e	0,001(10)	0,0205(15)	0,249(4)	0,05	0,0250
Ni1	2d	1/2	0	0	1	0,0250
Mn1	2c	0	1/2	0	1	0,0250
O1	4e	0,053(34)	0,530(18)	0,295(13)	1	0,0250
O2	4e	0,81(4)	0,324(35)	0,013(27)	1	0,0250
O3	4e	0,35(4)	0,83(4)	0,562(18)	1	0,0250
Parâmetros de Rede		a=5,5072(12) Å, b=5,4337(8), Å c=7,7599(13) Å, $\beta=89,950(8)^\circ$				
Volume da Cela Unitária		232,21(9) Å ³				
Cela Unitária Trigonal ($R\bar{3}$)						
Átomo	Sítio	x	y	z	Ocupação	U_{iso} (Å^2)
La1	6c	0	0	0,24761(34)	0,95	0,0250
Ba1	6c	0	0	0,24761(34)	0,05	0,0250
Ni1	3b	0	0	1/2	1	0,0250
Mn1	3a	0	0	0	1	0,0250
O1	18f	0,549(6)	-0,003(11)	0,2507(21)	1	0,0250
Parâmetros de Rede		a= 5,5086(1) Å, c= 13,2512(3) Å				
Volume da Cela Unitária		348,24(2) Å ³				
χ^2 , R_p , R_{wp}		2,09, 7,33%, 9,45%				

Tabela 15 - Posições atômicas e parâmetros de rede refinados da amostra $\text{La}_{1,80}\text{Ba}_{0,20}\text{NiMnO}_6$ (%Ba=10%).

Cela Unitária Monoclínica ($P2_1/n$)						
Átomo	Sítio	x	y	z	Ocupação	U_{iso} (Å^2)
La1	4e	-0,001(6)	0,0136(20)	0,2583(14)	0,90	0,0250
Ba1	4e	-0,001(6)	0,0136(20)	0,2583(14)	0,10	0,0250
Ni1	2d	1/2	0	0	1	0,0250
Mn1	2c	0	1/2	0	1	0,0250
O1	4e	0,071(26)	0,545(21)	0,268(29)	1	0,0250
O2	4e	0,822(23)	0,308(22)	0,002(32)	1	0,0250
O3	4e	0,358(24)	0,576(21)	0,553(18)	1	0,0250
Parâmetros de Rede		a=5,5038(16) Å, b=5,4606(10) Å, c=7,7487(17) Å, β =89,950(12)°				
Volume da Cela Unitária		232,88(10) Å ³				
Cela Unitária Trigonal ($R\bar{3}$)						
Átomo	Sítio	x	y	z	Ocupação	U_{iso} (Å^2)
La1	6c	0	0	0,2491(7)	0,90	0,0250
Ba1	6c	0	0	0,2491(7)	0,10	0,0250
Ni1	3b	0	0	1/2	1	0,0250
Mn1	3a	0	0	0	1	0,0250
O1	18f	0,543(5)	0,004(9)	0,2565(19)	1	0,0250
Parâmetros de Rede		a= 5,5069(2) Å, c= 13,2768(5) Å				
Volume da Cela Unitária		348,68(3) Å ³				
χ^2 , R_p , R_{wp}		2,61, 8,28%, 10,43%				

Tabela 16 - Posições atômicas e parâmetros de rede refinados da amostra $\text{La}_{1,60}\text{Ba}_{0,40}\text{NiMnO}_6$ (%Ba=20%).

Cela Unitária Monoclínica ($P2_1/n$)						
Átomo	Sítio	x	y	z	Ocupação	U_{iso} (Å^2)
La1	4e	0,001(6)	0,0128(15)	0,252(4)	0,80	0,0250
Ba1	4e	0,001(6)	0,0128(15)	0,252(4)	0,20	0,0250
Ni1	2d	1/2	0	0	1	0,0250
Mn1	2c	0	1/2	0	1	0,0250
O1	4e	0,071(6)	0,4851(15)	0,244(4)	1	0,0250
O2	4e	0,741(6)	0,2749(15)	0,031(4)	1	0,0250
O3	4e	0,286(6)	0,7254(15)	0,533(4)	1	0,0250
Parâmetros de Rede		a=5,5009(11) Å, b=5,4680(9) Å, c=7,7552(17) Å, $\beta=89,95(34)^\circ$				
Volume da Cela Unitária		233,27(7) Å ³				
Cela Unitária Trigonal ($R\bar{3}$)						
Átomo	Sítio	x	y	z	Ocupação	U_{iso} (Å^2)
La1	6c	0	0	0,2520(6)	0,80	0,0250
Ba1	6c	0	0	0,2520(6)	0,20	0,0250
Ni1	3b	0	0	1/2	1	0,0250
Mn1	3a	0	0	0	1	0,0250
O1	18f	0,552(4)	0,030(4)	0,2528(20)	1	0,0250
Parâmetros de Rede		a= 5,5043(3) Å, c= 13,3185(8) Å				
Volume da Cela Unitária		349,46(4) Å ³				
χ^2 , R_p , R_{wp}		3,05, 8,81%, 11,29%				

Tabela 17 - Comprimentos de ligações calculados nos sítios A e B das amostras $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiMnO}_6$ ($0 \leq x \leq 0,4$) ($0\% \leq \% \text{Ba} \leq 20\%$).

Comprimento das Ligações (Å)						
Cela Unitária Monoclínica ($P2_1/n$)						
Ligações	0%	1%	2%	5%	10%	20%
La/Ba--O	2,3584(229)	2,3134(959)	2,2206(1901)	2,4804(1938)	1,8364(1377)	2,3595(466)
La/Ba--O	2,4661(443)	2,3554(567)	2,2511(1933)	2,5346(1975)	2,3816(1474)	2,4453(385)
La/Ba--O	2,4914(451)	2,3799(984)	2,4613(1780)	2,5588(2021)	2,5601(1391)	2,5093(389)
La/Ba--O	2,5539(555)	2,6363(1299)	2,5640(1672)	2,6795(2066)	2,5904(1162)	2,6118(134)
La/Ba--O	2,6289(570)	2,6710(1359)	2,5714(1872)	2,7042(999)	2,7345(1993)	2,6527(385)
La/Ba--O	2,6868(222)	2,7348(1288)	2,7511(942)	2,7357(2147)	2,7704(1937)	2,7059(388)
La/Ba--O	2,7742(562)	2,7589(392)	2,7727(942)	2,7940(2159)	2,7985(1904)	2,7585(406)
La/Ba--O	2,8489(221)	2,7665(392)	2,9141(1567)	2,8060(998)	2,8501(1959)	2,7879(409)
La/Ba--O	2,9805(418)	2,9532(1280)	3,0112(1676)	2,9531(2054)	2,9297(1160)	2,9117(131)
La/Ba--O	3,0373(558)	3,1555(567)	3,1528(1606)	3,0538(1756)	3,1485(1472)	3,0505(388)
La/Ba--O	3,1585(229)	3,2098(751)	3,3708(1463)	3,0705(1943)	3,3198(1278)	3,1107(392)
La/Ba--O	3,1749(414)	3,4116(749)	3,5257(1446)	3,2657(1844)	3,8508(1300)	3,1503(466)
Ni-O (2x)	1,8968(683)	1,7697(900)	1,5923(951)	1,6255(1047)	1,8560(2202)	2,0149(266)
Ni-O (2x)	1,9754(590)	1,9597(1669)	2,2311(1033)	2,4544(2053)	2,0550(1318)	2,0186(228)
Ni-O (2x)	2,2356(366)	2,4304(478)	2,5367(855)	2,6762(2169)	2,4433(1236)	2,0250(311)
Mn-O (2x)	1,7603(417)	1,7439(591)	1,7141(982)	1,3293(2099)	1,4350(1232)	1,8981(256)
Mn-O (2x)	1,9353(561)	2,0052(1672)	1,7466(1009)	1,4211(2071)	2,1273(2214)	1,9251(216)
Mn-O (2x)	2,0636(685)	2,1165(851)	2,3146(941)	2,3134(1029)	2,4779(1172)	1,9339(311)
Cela Unitária Trigonal ($R\bar{3}$)						
Ligações	0%	1%	2%	5%	10%	20%
La/Ba--O (3x)	2,6546(781)	2,4997(432)	2,4918(372)	2,4765(628)	2,5296(372)	2,5525(241)
La/Ba--O (3x)	2,6880(873)	2,7288(495)	2,7074(365)	2,726(41)	2,6855(320)	2,7106(253)
La/Ba--O (3x)	2,7551(978)	2,7344(539)	2,7582(393)	2,7455(356)	2,7837(345)	2,7729(244)
La/Ba--O (3x)	2,8526(1353)	3,0121(546)	3,0206(370)	3,0328(344)	2,9809(515)	2,9593(156)
Ni-- O (6x)	2,0137(940)	1,9638(549)	1,9940(372)	1,9624(499)	2,0154(260)	2,0874(209)
Mn-O (6x)	1,8607(748)	1,9417(357)	1,9243(268)	1,9496(415)	1,8864(412)	1,8118(229)

Apêndice B

Tabelas do ajuste do Infravermelho

Tabela 18 - Parâmetros de dispersão para o ajuste numérico dos espectros das amostras $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiMnO}_6$.

d=0%						
Modo N°	$\Omega_{TO}(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_{TO}(\text{cm}^{-1})$	$\Omega_{LO}(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_{LO}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\epsilon_{TO}$	$\tan \delta_j(10^{-7})$
1	163	16	192,5	13	4,46	682
2	274	54	318	61	2,42	444
3	366	43	375	50	0,33	27,3
4	404	32	435	46	0,64	32,2
5	451	44	463	43	0,09	5,0
6	566	9	566,5	10	0,04	0,3
7	579	41	627	90	0,55	17,3
8	662,5	82	676	34	0,06	2,9
d=1%						
Modo N°	$\Omega_{TO}(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_{TO}(\text{cm}^{-1})$	$\Omega_{LO}(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_{LO}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\epsilon_{TO}$	$\tan \delta_j(10^{-7})$
1	148	14	151	15	1,65	224
2	164	12	193	13	4,10	385
3	263	38	274	41	1,49	172
4	286	34	296	28	0,76	66
5	301	27	320	35	0,35	22
6	365	46	370,5	51	0,29	21
7	405	33	427	23	1,06	45
8	437	43	469	44	0,27	13
9	573	48	583	40	0,71	22
10	585,5	35	625	49	0,13	2,9
11	640	61,5	676	32	0,09	3

d=2%

Modo N°	$\Omega_{TO}(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_{TO}(\text{cm}^{-1})$	$\Omega_{LO}(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_{LO}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\epsilon_{TO}$	$\tan \delta_j(10^{-7})$
1	147,5	13	151	15	1,60	205
2	165,5	12	192	10	3,73	353
3	262	35	273	40	1,34	149
4	287	33	294	30,5	0,62	54,4
5	301	27	320	35	0,49	31,3
6	364,5	46	368,5	51	0,21	15,5
7	406	33	427	23	1,18	50,7
8	436	42	470	47	0,28	13,3
9	582	35	623	49	0,80	18,2
10	635	56	675	43	0,11	3,32

d=5%

Modo N°	$\Omega_{TO}(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_{TO}(\text{cm}^{-1})$	$\Omega_{LO}(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_{LO}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\epsilon_{TO}$	$\tan \delta_j(10^{-7})$
1	124	19	125	19	0,44	110
2	146	12	151	17	2,22	257
3	164	11	191	11	3,52	293
4	261,5	35	273	40	1,45	150
5	287	33	294	30,5	0,64	52,8
6	302	23	320	35	0,50	25,1
7	365	46	372	51	0,34	23,8
8	404	31	427	25,5	1,11	43,3
9	437	46	470	45	0,27	13,4
10	519	45	521	50	0,04	1,41
11	582	32	629	62	0,76	14,6
12	645	64	677	37	0,1	2,9

d=10%

Modo N°	$\Omega_{TO}(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_{TO}(\text{cm}^{-1})$	$\Omega_{LO}(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_{LO}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\epsilon_{TO}$	$\tan \delta_j(10^{-7})$
1	123,5	19	125	20	0,65	165
2	147	11	152	18	2,30	236
3	165	11	190	13	3,11	254
4	261	35	272	40	1,45	151
5	287	33	294	30,5	0,68	55,5
6	301	26	320	38	0,51	29,2
7	361	33	369	41	0,36	18,8

8	404	31	425	25,5	1	38,4
9	437,5	46	469	45	0,32	15,4
10	513	35	515	40	0,03	0,95
11	584	33	629	60	0,74	14,3
12	647	64	675	37	0,10	3

d=20%						
Modo N°	$\Omega_{TO}(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_{TO}(\text{cm}^{-1})$	$\Omega_{LO}(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_{LO}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\epsilon_{TO}$	$\tan \delta_j(10^{-7})$
1	129	28	131	21	1,83	464
2	147	18	158	33	5,39	674
3	165	14	185	17	1,70	130
4	267	64	275	46	2,77	377
5	279	57	296	135	1,02	114
6	301	78	317	54	0,32	42,2
7	361	63	389,5	49,5	1,70	125
8	398	32	444,5	56	0,35	10,7
9	506	60,5	515	75	0,15	5,45
10	588	39	630	33	0,79	13,5
11	637	40	666	52	0,05	0,73

Apêndice C

Fundamentação Teórica

Neste apêndice iremos discutir sucintamente os fundamentos e aspectos teóricos relacionados à síntese por método cerâmico, difração de raios X, Método de Rietveld e o espalhamento Raman a fim de embasar a análise de nossos resultados.

Síntese e Método Cerâmico

As origens da fabricação de materiais remontam à antiguidade, quando ainda que por acaso, ou acidente, descobriu-se a fundição do ferro. A partir daí, o desenvolvimento da área foi motivado pelo interesse humano de produzir materiais melhores para as mais variadas aplicações. Entretanto, só recentemente esse ramo da ciência se organizou formalmente no que conhecemos como ciência de materiais.

O método de preparação de um composto tem importância central na ciência de materiais, e é alvo de constante aperfeiçoamento e inovação, o que nos garante uma riquíssima gama de processos de síntese e desenvolvimento de novos materiais cada vez mais específicos às suas aplicabilidades. Levando em consideração esse panorama, vamos abordar, sucintamente, neste trabalho um dos métodos mais simples, importantes e largamente utilizados na ciência de materiais: o método cerâmico. Mais detalhes podem ser obtidos nas referências [50,51]. Este método ganhou importância graças à sua simplicidade de execução e por possibilitar a obtenção de materiais com propriedades notórias. Como exemplo disso tem-se a

síntese do primeiro supercondutor de altas temperaturas feita através deste método [177].

De forma geral, uma cerâmica é um composto formado por pelo menos um metal e um ametal. Assim, o método cerâmico consiste em misturar pelo menos dois reagentes sólidos e aquecê-los. A reação de estado sólido acontece da seguinte forma. Os grãos dos óxidos reagentes entram em contato, a camada atômica mais externa de cada grão reage com a outra formando uma primeira camada atômica do composto, a partir daí os íons presentes nos reagentes movem-se de seus respectivos sítios, difundindo-se através da estrutura cristalina, atravessando inclusive a primeira camada atômica de composto formada. Logo, a reação torna-se progressivamente mais difícil, pois os íons têm que percorrer distâncias cada vez maiores, atravessando a camada de composto cada vez mais espessa.

Em geral, os íons dos reagentes têm de escapar de estruturas com alto fator de empacotamento o que gera uma grande dificuldade de mobilidade aos íons nas estruturas cristalinas originando baixíssimos coeficientes de difusão para os sólidos. Para se ter uma idéia, os coeficientes de difusão para os gases e líquidos são da ordem de 10^{-5} m²/s e 10^{-9} m²/s, respectivamente, já para os sólidos são de 10^{-24} m²/s. Em média, a distância difundida por um íon em um líquido em um minuto é da ordem de 0,02 cm, já em um sólido a distância difundida seria da ordem de 0,1 Å [178,179]. Segundo Fisler e Cygan [180] o coeficiente de difusão tem a seguinte forma:

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6.1)$$

Onde E_a é a energia de ativação para a difusão, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta, e se relaciona da seguinte forma com a distância difundida:

$$(\Delta x)^2 = 2Dt \quad (6.2)$$

Onde Δx é a distância difundida, t é o tempo e D é o coeficiente de difusão.

Assim a difusão do íon implica na superação de uma barreira de energia e apresenta uma dependência da temperatura tipo Arrhenius. Usamos aqui a constante dos gases (R) em vez da constante de Boltzmann (K_{β}), visto que estamos nos referindo à energia de ativação dada em termos de moles (J/mol) e não de moléculas (J/molécula).

Devido à baixíssima taxa de reação, são empregadas diversas técnicas de otimização da velocidade da reação, tais como: moagem, pastilhamento, utilização de altas temperaturas, utilização de solventes sólidos e a indução de formação de defeitos de Schottky nos reagentes. Fora isso, é necessário ter grande cuidado quanto à volatilidade dos mesmos em altas temperaturas, às atmosferas envolvidas, aos solventes utilizados e recipientes de contenção das amostras, assim como também é preciso evitar ao máximo a contaminação dos reagentes, visto que não há método de purificação de produtos sólidos após a síntese.

Nota-se que a forma mais óbvia de aumento do coeficiente de difusão é a utilização de altas temperaturas, porém essa solução simples demanda grandes quantidades de energia, já que as temperaturas necessárias para a obtenção de um aumento significativo do coeficiente de difusão são tipicamente da ordem de 1000°C, o que torna o processo muito dispendioso principalmente do ponto de vista industrial.

Tendo em vista as dificuldades da difusão dos íons na rede cristalina, algumas técnicas tornam-se recorrentes no aumento da velocidade da reação. A moagem, por exemplo, tem a função de reduzir o tamanho da partícula envolvida na reação a fim de diminuir a distância que os íons terão de percorrer até reagirem, além

de promover a liberação de novas superfícies de contato entre as partículas, a homogeneização do tamanho dos grãos e a mistura dos mesmos. Os aparatos envolvidos na moagem podem ser de um simples pilão a um moinho de bolas de altas energias capaz, em tempo suficientemente longo, de sintetizar até mesmo amostras nanométricas. Contudo, essa técnica pode ocasionar a contaminação da amostra com o ferro das esferas ou paredes do porta-amostra devido à trituração violenta dos reagentes [181].

Assim como a moagem, o pastilhamento também tem a intenção de diminuir a distância de difusão do íon necessária à reação de síntese, porém utilizando outro viés. Trata-se, simplesmente, da compressão dos reagentes em uma pastilha para que os grãos fiquem o mais próximo possível reduzindo os buracos entre eles. Durante esse processo é comum fazer-se uso de ligantes que proporcionam um melhor agregamento da pastilha. O pastilhamento, quando utilizado em conjunto com a moagem, promove uma redução significativa nas distâncias interatômicas relacionadas à reação. Soma-se a isso a calcinação da pastilha a temperaturas acima dos 1000°C durante várias horas a fim de aumentar o coeficiente de difusão dos íons e promover seu transporte de forma mais rápida.

A calcinação dos óxidos é responsável pela primeira formação do produto desejado, em seguida realiza-se uma moagem a fim de liberar novas superfícies para a reação. Repetindo o processo algumas vezes adquirimos uma proporção razoável de produto, então, afim de densificar a amostra, submetemo-la à sinterização por muitas horas para aglutinação (coalescência) dos grãos de produto. Microscopicamente, ocorrerá a formação de pontes entre os grãos de produto, conhecidas como "pescoços", garantindo uma maior densidade do mesmo.

Porém, ao se trabalhar com temperaturas tão altas deve-se observar a volatilidade dos reagentes com relação aos cadinhos, portas-amostras e atmosferas envolvidos, tendo em mente que possíveis reações indesejadas podem ocorrer nesse patamar de temperatura. Geralmente, para a síntese de óxidos, usam-se recipientes feitos de materiais inertes como alumina, sílica e platina. Outro detalhe importante refere-se ao próprio forno, dá-se preferência, quando possível, ao aquecimento através de microondas ao invés do forno de resistência, visto que as microondas aquecem a amostra por inteiro sem o surgimento de gradientes de temperatura, ao contrário do que acontece no forno de resistência.

A junção desses três processos: moagem, pastilhamento e calcinação, forma um ciclo, que se repetido várias vezes e com o devido cuidado acerca da contaminação, gera uma amostra com alto grau de pureza. Todavia, a execução de ciclos longos e cuidadosos como esses requer um gasto considerável de tempo e energia, além de grande preocupação com possíveis contaminações da amostra. Para diminuir a necessidade de uma grande quantidade de ciclos podemos fazer uso de duas técnicas mais refinadas: a indução de defeitos de Schottky nos reagentes e a introdução de solventes sólidos.

Os defeitos de Schottky são vacâncias na estrutura cristalina do material que podem ser utilizadas convenientemente pelos íons para facilitar sua difusão, na verdade muitos modelos de condutividade iônica baseiam-se nesses defeitos para explicar o transporte de carga, através do salto dos íons (mecanismo de hopping) para dentro das vacâncias propiciando um aumento de mobilidade [182]. Então, se induzirmos a formação de vacâncias durante o processo de fabricação dos reagentes aumentaremos, intrinsecamente, o coeficiente de difusão mediante o aumento da mobilidade dos íons, pois esses utilizarão as vacâncias para se difundir mais rapidamente.

Num aspecto mais macroscópico, podemos utilizar os chamados solventes sólidos, que são, geralmente, sais inertes com ponto de fusão sempre menor que dos reagentes, e quando adicionados à mistura, pastilhados e aquecidos funcionam como "lubrificantes" entre os grãos a fim de facilitar o contato entre as superfícies da maior quantidade possível de grãos. Contudo, a escolha do solvente mais apropriado para cada reação é, atualmente, um processo empírico [179].

Depois de usadas todas essas técnicas de otimização do tempo de reação, observando-se sempre o cuidado quanto à contaminação, reduziremos acentuadamente a necessidade de um grande número de ciclos para uma síntese satisfatória, restringindo assim o uso de um número grande de ciclos à escolha do grau de pureza da amostra propriamente dita.

Difração de Raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimentos de ondas que variam desde a região dos raios gama ($0,1 \text{ \AA}$) até a região do ultravioleta (700 \AA), cujas propriedades foram primeiramente descritas por Röntgen em 1896 [183], sendo que o intervalo de comprimentos de ondas utilizados na cristalografia varia de $0,4 \text{ \AA}$ até $2,5 \text{ \AA}$. Posteriormente, em 1913 Bragg e von Laue usaram padrões de difração de raios X para determinar a estrutura do NaCl, KCl, KBr e KI. Com isso, a natureza eletromagnética dos raios X bem como sua importância na análise de estruturas cristalinas foram definitivamente explicitadas [184].

Em 1912, Bragg notara a semelhança entre difração e reflexão ordinária e deduziu uma equação simples que trata a difração como uma "reflexão" da radiação eletromagnética por planos da rede cristalina [185]. Para melhor entender

consideremos a Figura 42. Considerando que raios X incidentes em um par de planos paralelos P_1 e P_2 separados por uma distância d fazem um ângulo θ com esses planos, eventuais elétrons localizados no ponto de incidência O e C vibrarão sob influência do campo elétrico oscilante do feixe de raios X e ao vibrarem irradiarão em todas as direções. Em particular, para as direções nas quais os raios paralelos $1'$ e $2'$ emergem, como se fossem refletidos pelos planos a um ângulo θ , ocorrerá um máximo de intensidade se as ondas refletidas estiverem em fase.

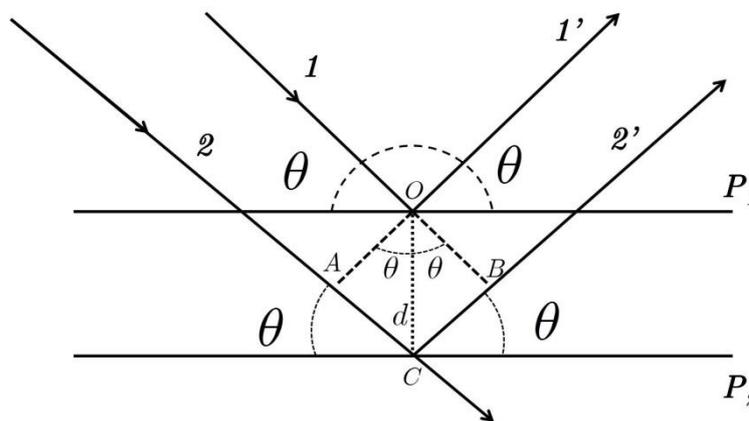


Figura 42 - Representação esquemática da reflexão dos raios X em dois planos cristalinos.

Relacionando as perpendiculares de \overline{OA} e \overline{OB} , podemos ver que $\widehat{AOC} = \widehat{BOC} = \theta$, então, $\overline{AC} = \overline{BC}$, e as ondas do raio $2'$ estarão em fase com as do raio $1'$ se $\overline{AC} + \overline{CB}$ for um número inteiro de comprimentos de onda (λ). Sendo $\frac{\overline{AC}}{d} = \text{sen}\theta$ e n um número inteiro de comprimentos de onda, Bragg mostrou que:

$$2d \cdot \text{sen}\theta = n\lambda \tag{6.3}$$

Discutimos apenas a reflexão de dois planos, neste caso os máximos de difração são pouco definidos e são observados até mesmo com grandes desvios em θ , porém, em cristais, onde milhares de planos atômicos compõem um cristal

macroscópico, essas condições são mais rigorosamente cumpridas e os máximos de difração serão bem definidos apenas para valores muito próximos de θ [186].

Geração dos Raios X

A geração de raios X, na sua forma mais amplamente utilizada, é realizada em tubos de vidro sob vácuo. Esses tubos possuem um filamento, geralmente de tungstênio (W), que é utilizado como cátodo, o qual é submetido a uma diferença de potencial gerando uma corrente elétrica de feixes de elétrons acelerados em direção a um ânodo metálico tais como cobalto, ferro, cobre e cromo. Depois de bombardeado pelos elétrons do cátodo, o ânodo emite raios X, esse processo é explicitado na Figura 43. Esse processo aquece muito o ânodo que precisa ser resfriado continuamente com água.

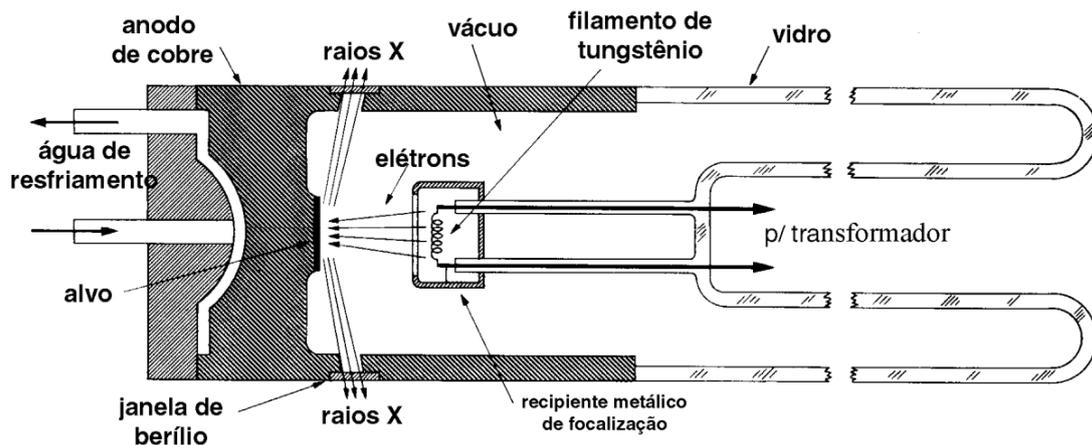


Figura 43 - Perspectiva longitudinal de um tubo de Raios X convencional, retirado de [187].

A geração de raios X decorre da colisão dos elétrons acelerados oriundos do cátodo com os elétrons localizados nos átomos do ânodo. Logo, como mostrado na Figura 44, os elétrons do ânodo são bombardeados e arrancados de suas camadas

estacionárias. Assim, suas vacâncias são preenchidas por outros elétrons, de maior energia, advindos de camadas mais externas e o excesso de energia potencial na sua camada é eliminado na forma de fótons de raios X, permitindo ao átomo atingir a configuração de menor energia.

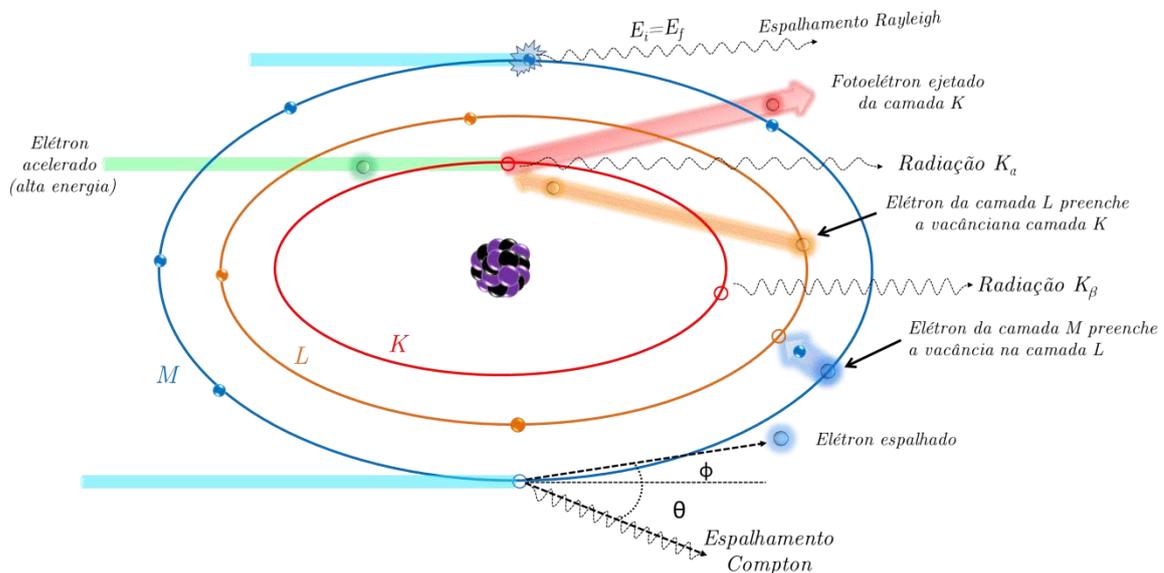


Figura 44 - Origem atômica dos raios X.

O espectro da radiação gerada a partir do bombardeamento do ânodo não é monocromático, também são gerados raios X de energia não-específica respectivos ao espectro contínuo emitido pelo tubo catódico (*Bremsstrahlung*) assim como radiação característica do material usado como ânodo (linhas K_α , K_β etc.). Tendo em vista que a radiação desejada na difração de raios X é monocromática, como mostra a lei de Bragg, e de grande intensidade na forma da linha K_α , faz-se necessário a utilização de filtros para a eliminação da radiação da linha K_β e outras, bem como do espectro contínuo (*Bremsstrahlung*) emitido pelo tubo.

Os difratômetros de raios X são construídos a partir de goniômetros com braços movimentados por motores de passo de alta precisão que controlam a variação angular para que a radiação difratada seja capturada por um detector. Como

resultado, o feixe difratado é expresso em termos de picos que se destacam da linha de base num gráfico que relaciona intensidade e varredura angular. Tal gráfico é denominado difratograma [187,188]. Cada pico do difratograma representa a difração dos raios X nos planos da estrutura cristalina das fases componentes da amostra. Logo, para amostras policristalinas os difratogramas são constituídos de picos estreitos e localizados em valores específicos de Θ , aqueles que satisfazem as condições de difração para a Lei de Bragg discutida anteriormente.

Fatores que modificam os difratogramas

Inúmeros fatores de diferentes origens podem influenciar ou modificar, de forma muito relevante, os difratogramas característicos de cada amostra. Dentre essas modificações podemos citar: a intensidade, posição, perfil e largura dos picos de difração. Propriedades inerentes ao material, fatores geométricos, instrumentais ou relacionados à preparação de amostras modificam determinantemente os difratogramas obtidos durante a difração de raios X e dificultam o trabalho de análise quantitativa em muitos casos [187], podendo até mesmo torná-la impraticável. Esses aspectos foram extensivamente discutidos por Klug e Alexander [189] e Post e Bish [190] e alguns deles serão aqui sucintamente descritos para situar a problemática envolvida neste trabalho.

Tamanho das partículas

Klug e Alexander [189] investigaram o efeito da distribuição de tamanhos de partículas e concluíram que o erro da medida aumenta linearmente com o granulometria da amostra. Para Post e Bish [190] o tamanho ideal de partículas das amostras em pó a serem analisadas por difração de raios X é de no máximo 10 μm . O

tamanho reduzido dessas partículas evita problemas como extinção, baixa estatística de partículas e microabsorção, assim como também influencia no grau de orientação preferencial da amostra. Por outro lado, partículas muito pequenas, obtidas, por exemplo, por moagem excessiva ou métodos de síntese de química mole, causam alargamento dos picos devido à redução do tamanho dos cristalitos o que modifica a linha de base dos difratogramas tornando-a não-linear podendo atrapalhar a resolução de picos menos intensos [187,188].

Microstrain Estrutural

O strain é definido como a deformação do objeto dividido pelo seu tamanho ideal, $\Delta d/d$. Nos cristais observamos dois tipos de strain. O primeiro é uniforme que ocasiona a expansão ou contração da célula de forma isotrópica originando ações nos parâmetros de rede e desvio dos picos, mas sem causar alargamento dos mesmos. E o segundo é não uniforme originado defeitos na rede cristalina tais como: vacâncias, desordem nos sítios atômicos, deformações plásticas e baixa cristalinidade, o que gera desvios sistemáticos nas posições atômicas e alargamento dos picos [191].

Orientação Preferencial

O efeito de orientação preferencial é capaz de favorecer os picos difratométricos de fases pouco predominantes bastando apenas para isso que elas estejam predominantemente concentradas na região de incidência dos raios X. Dessa forma, haverá um grande favorecimento da fase minoritária em detrimento da fase majoritária o que distorcerá as intensidades relativas do difratograma obtido. Para

esse efeito deve-se distribuir aleatoriamente a amostra dentro do porta-amostra garantindo uma estatística de grãos condizente com a realidade da amostra [187,188].

Superfície da amostra

Para ser analisada a amostra em pó deve ser arranjada de forma a ter uma superfície plana, sem rugosidades, curvaturas e inclinações. As rugosidades e curvaturas podem produzir desvios angulares e alargamentos assimétricos dos picos [188,190].

Espectroscopia de Absorção de Raios-X Dispersivo (XANES)

Para ocorrência de absorção de Raios-X pela matéria é necessário que o fóton incidente tenha energia menor que o nível de energia do elétron sobre o qual ele incide. Assim, o fóton é absorvido e o excesso de energia é transferido para o fotoelétron ejetado do nível. A Espectroscopia de Absorção de Raios-X Dispersivo é a medida da dependência do coeficiente de absorção com a energia de ligação de um nível de energia específico de uma determinada espécie química [192]. As medidas de absorção de Raios-X cobrem um intervalo de energia dividido em três partes: pré-borda, borda de absorção e pós-borda, ver Figura 45. A pré-borda de absorção é definida como a região cuja energia é menor que o ponto de inflexão da borda. Por sua vez, a borda de absorção é o ponto no qual o raio-X incidente tem energia igual a energia de ligação do elétron de um nível, caracterizando-se por um pico na absorção. Assim a borda de absorção corresponde a energia na qual o elétron é ejetado do nível

de energia, sendo característica de cada átomo. No caso de um gás isolado, o coeficiente de absorção decresce monotonamente com a energia de duas bordas subsequentes. Nas outras situações o espectro mostra oscilações que começam na borda e terminam até mil elétron-volts depois, região definida como pós-borda.

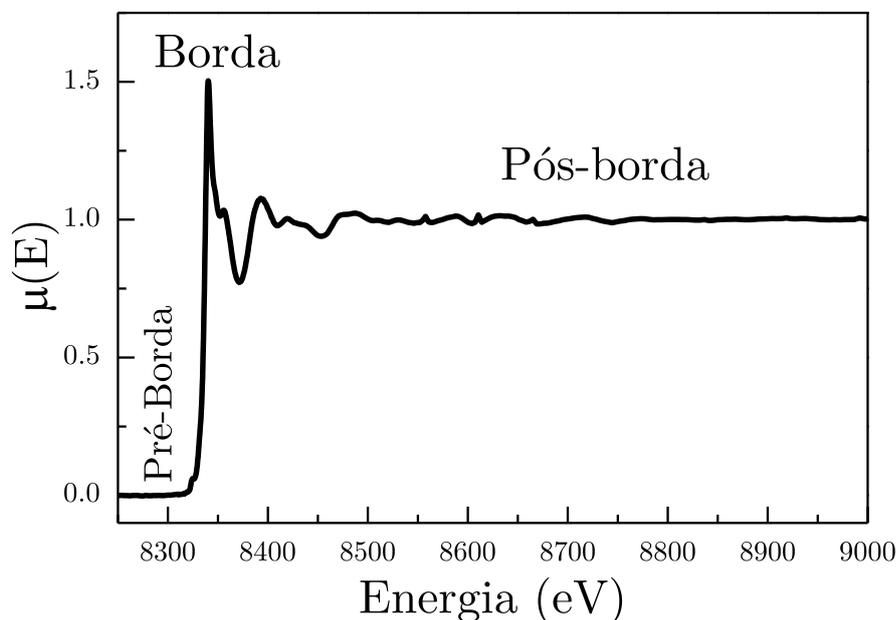


Figura 45 - Espectro do coeficiente de absorção do Ni na borda K para o LaNiO_3 , mostrando as regiões de pré-borda, borda e pós borda de absorção.

Fisicamente, todas as regiões do espectro de energia tem a mesma origem, porém as informações que cada uma contém são usadas de formas distintas. A pré-borda possui informações acerca de transições/hibridizações de orbitais. A borda contém informação do estado de oxidação e da coordenação química. A região da pós-borda contém informação das distâncias interatômicas, número de coordenação e espécie química dos primeiros vizinhos.

De acordo com a Lei de Beer, o coeficiente de absorção que dá a probabilidade dos raios-X serem absorvidos é:

$$\mu(E) = \frac{1}{x} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (6.4)$$

Na qual x é a espessura da amostra, I_0 é intensidade incidente e I a transmitida. Na maior parte do espectro de energia dos Raios-X, o coeficiente de absorção μ é uma função suave da energia E , com um valor que depende da densidade da amostra ρ , número atômico Z e massa atômica m , segundo a equação:

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{mE^3} \quad (6.5)$$

A forte dependência do coeficiente de absorção o número atômico e com a energia é uma propriedade fundamental dos Raios-X que o torna adequado para aplicações médicas tais como tomografia.

De forma mais geral, o coeficiente de absorção $\mu(E)$ de raios-X de um átomo é diretamente proporcional à probabilidade de absorção de um fóton, tal qual a equação (6.6), e decresce monotonicamente com a energia.

$$\mu(E) \propto \sum \Gamma_{ij} \quad (6.6)$$

$\mu(E)$ apresenta descontinuidades quando a energia do fóton é suficiente para arrancar um determinado elétron de uma camada (K, L, M etc). Essas descontinuidades são chamadas bordas de absorção [193]. Dado um fotoelétron sua energia cinética é dada por:

$$E = E_x - E_0 \quad (6.7)$$

Na qual E_x é energia do fóton de Raio-X incidente e E_0 é a energia da borda de absorção. Logo, o vetor de onda do fotoelétron pode ser escrito como:

$$|k| = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{h} = \frac{2\pi}{h} mv \quad (6.8)$$

$$|k| = \frac{2\pi}{h} m \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad (6.9)$$

$$|k| = \sqrt{\frac{4\pi^2 m^2}{h^2} \cdot \frac{2E}{m}} \quad (6.10)$$

$$|k| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \cdot E_x - E_0} \approx \sqrt{0.2624 \cdot E} \quad (6.11)$$

Assim o espectro de absorção é definido como função do vetor de onda k :

$$\mu(k) = \mu_1(k) [1 + \chi(k)] \quad (6.12)$$

Na qual $\mu(k)$ é o coeficiente de absorção medido, $\mu_1(k)$ é uma função suave de *background* que corresponde a absorção de um átomo isolado e χk é a função de absorção pela estrutura fina por um átomo isolado descrita como:

$$\chi(k) = \frac{\mu x - \mu_1 x}{\Delta \mu_1 x} \quad (6.13)$$

Na qual $\Delta \mu x$ é o salto na absorção que ocorre na borda de absorção o que fornece um meio de normalização do coeficiente de absorção independente da energia e da função de background $\mu_1(k)$. Tal definição faz com que a função χk contenha a parte oscilatória do coeficiente de absorção que é observada após a borda.

Espectroscopia Raman

Em 1928, Sir C. V. Raman observou pela primeira vez o sutil efeito de espalhamento de luz que leva seu nome [194]. Para tanto, ele utilizou o sol como fonte de luz, seus olhos como detectores e um telescópio como coletor. Sua realização foi histórica, tanto pela obtenção de um efeito tão sutil (cerca de 10^{-7} da luz sofre espalhamento Raman) com um aparato experimental rudimentar, quanto pelas mais variadas aplicações que sua descoberta adquiriu posteriormente [195]. Houve, desde então, um grande aperfeiçoamento dos instrumentos espectroscópicos utilizados na observação desse efeito que aliado a sua qualidade não-destrutiva, garantiu uma extensa gama de aplicações que vão da análise de fármacos e materiais biológicos às obras de arte e utilização forense. O impacto científico dessa descoberta concedeu ao Sir C. V. Raman o prêmio Nobel mais rápido da história. Atualmente, a sua larga utilização e progresso fazem da espectroscopia Raman, técnica desenvolvida a partir do efeito Raman, uma poderosa, frutífera e variada linha de pesquisa com mais de 25 tipos de técnicas conhecidas, dentre as mais utilizadas podemos citar os espalhamentos Raman, Raman estimulado e hiper-coerente dentre outros [196].

O espalhamento elástico da luz, interação da radiação eletromagnética com a matéria que ocorre sem mudança da frequência da onda incidente, recebe o nome de Rayleigh em homenagem a Lorde Rayleigh por seus estudos sobre a explicação da cor azul do céu que o levaram a elaborar um estudo do espalhamento de luz sem mudança de frequência. Já o espalhamento inelástico da luz, chamado de espalhamento Raman, é resultado da interação de movimentos moleculares rotacionais e/ou vibracionais com a radiação eletromagnética. Imaginando-o pictoricamente, podemos fazer uma analogia entre a modulação de amplitude de uma onda de rádio por um sinal de áudio. As vibrações moleculares modulam, então, a

polarizabilidade elétrica induzida pelo campo elétrico oscilante da radiação incidente [196].

A radiação incidente de energia $E_i = \hbar\omega_i$, geralmente coerente e monocromática, interage com a amostra, cedendo energia de seus fótons ou captando energia da vibração da rede cristalina. Na ocorrência da perda de energia do fóton para a rede cristalina teremos a diminuição na frequência do fóton espalhado, logo sua energia será $E_f = \hbar(\omega_i - \omega_f)$ e, conseqüentemente, a criação de um fônon devido à conservação de energia; é o chamado espalhamento Raman Stokes. Quando ocorre captação de energia da rede cristalina há um acréscimo na frequência do fóton espalhado e sua energia passa a ser $E_f = \hbar(\omega_i + \omega_f)$ ocasionando a aniquilação de um fônon da rede; é o chamado espalhamento Raman Anti-Stokes [196,197]. A discussão anterior é esquematizada na Figura 46.

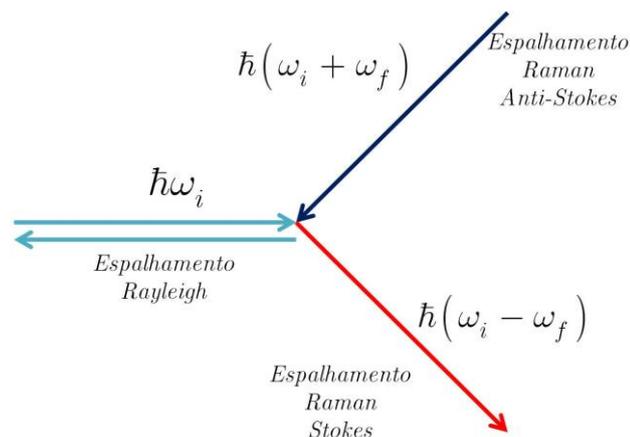


Figura 46 - Representação esquemática dos fônons nos espalhamentos Rayleigh e Raman.

Outra forma de pensarmos o espalhamento Raman é definir um estado transitório de energia de curtíssima duração chamado de estado virtual que efetivamente não corresponde a nenhum estado de transição eletrônica, pois a energia recebida do fóton não é exatamente aquela que fará o elétron passar de um estado eletrônico para outro acima. Logo o elétron receberá essa energia e passará para um

estado não-natural e instável decaindo rapidamente para um estado real através da emissão de radiação ou calor. Podemos esquematizar essa visão como mostra a Figura 47.

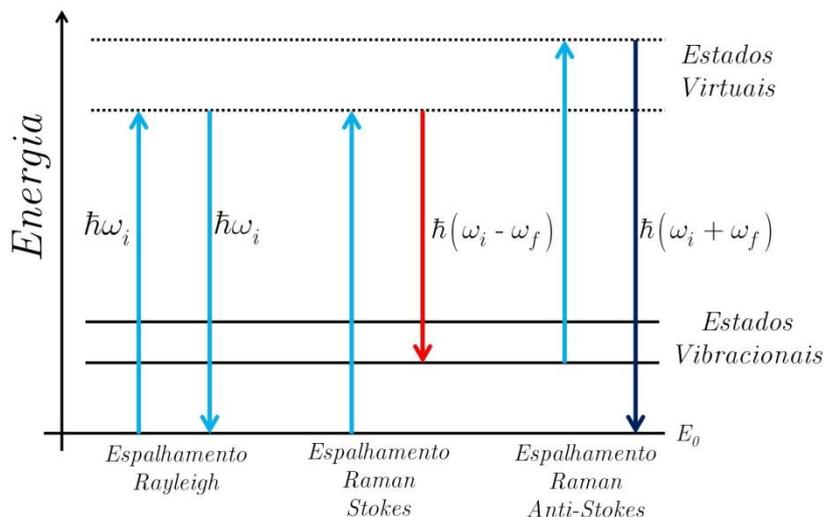


Figura 47 - Representação esquemática dos níveis de energia nos espalhamentos Rayleigh e Raman.

Um exemplo de espectro Raman é dado na Figura 48. Podemos identificar facilmente, no centro do espectro, uma linha de grande intensidade a qual corresponde o espalhamento Rayleigh, dada a sua imensa probabilidade de ocorrência em comparação ao espalhamento Raman. À esquerda temos linhas de baixa intensidade devidas ao espalhamento anti-Stokes ($\omega_i + \omega_f$) e à direita as linhas mais intensas, devidas ao espalhamento Stokes ($\omega_i - \omega_f$). Essa discrepância nas intensidades Raman dos espalhamentos Stokes e anti-Stokes pode ser entendida da seguinte forma: à temperatura ambiente, há muito mais fônons no estado fundamental de energia do que em qualquer estado excitado, portanto a probabilidade de aniquilação de um fônon é mínima em comparação com a

probabilidade de criação, levando as linhas Stokes a serem muito mais intensas que as linhas anti-Stokes no espectro Raman.

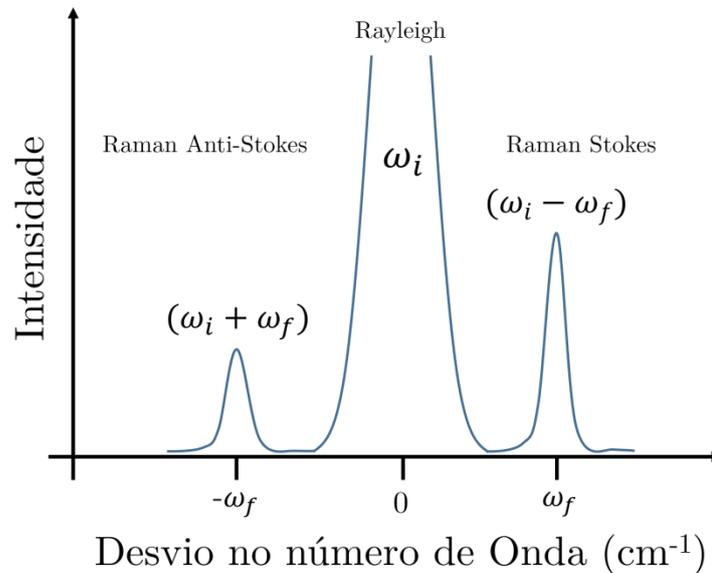


Figura 48 - Espectro genérico de espalhamento Raman.

Na espectroscopia Raman o mecanismo de interação da luz com a matéria deve-se ao momento de dipolo induzido na oscilação entre os elétrons e o núcleo pela exposição ao campo elétrico da fonte. O momento de dipolo induzido é proporcional à intensidade do campo elétrico e à polarizabilidade. Dessa forma, a vibração molecular apenas pode ser observada quando ocorre a modulação da polarizabilidade pelo campo elétrico oscilante. Matematicamente, a partir da equação do momento de dipolo:

$$\vec{p} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (6.14)$$

onde $\vec{\alpha}$ é o tensor de polarizabilidade e \vec{E} o vetor campo elétrico, expandimos $\vec{\alpha}$ em termos da série de Taylor, já que a polarizabilidade é modulada pelas excitações externas, assim:

$$\alpha_{\rho\sigma} = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (6.15)$$

Na qual Q é a coordenada generalizada da vibração. Reescrevendo a equação anterior de forma mais simples temos,

$$\alpha_{\rho\sigma} \big|_k = \alpha_{\rho\sigma} \big|_0 + \alpha'_{\rho\sigma} \big|_k Q_k + \dots \quad (6.16)$$

na qual

$$\alpha'_{\rho\sigma} \big|_k = \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0 \quad (6.17)$$

Como a equação (6.16) vale para todas as componentes do tensor polarizabilidade, temos

$$\alpha_k = \alpha_0 + \left(\alpha \right)'_k Q_k + \dots \quad (6.18)$$

Se assumirmos um movimento harmônico simples teremos a dependência temporal da coordenada generalizada Q da seguinte forma:

$$Q_k = Q_{k_0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (6.19)$$

Na qual Q_{k_0} é a amplitude e δ_k um fator de fase. Combinando as equações (6.18) e (6.19) obtemos a dependência temporal do tensor de polarizabilidade para a k-ésima vibração molecular, logo:

$$\vec{\alpha}_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_{k_0} \cos \omega_k t + \delta_k \quad (6.20)$$

Sendo o campo elétrico aplicado, harmônico, ou seja, dado por:

$$\vec{E} = E_0 \cos \omega_1 t \quad (6.21)$$

A equação do momento de dipolo se torna:

$$\vec{p} = \alpha_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega_1 t) + \alpha'_k \cdot \vec{E}_0 Q_{k_0} \cos(\omega_k t + \delta) \cos(\omega_1 t) \quad (6.22)$$

Utilizando a identidade trigonométrica:

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} \cos(A + B) + \cos(A - B) \quad (6.23)$$

Podemos reescrever a equação (6.22) como:

$$\vec{p} = \vec{p}(\omega_1) + \vec{p}(\omega_1 - \omega_k) + \vec{p}(\omega_1 + \omega_k) \quad (6.24)$$

Na qual,

$$\vec{p}(\omega_1) = p_0 \overset{\text{Rayleigh}}{\cos \omega_1 t} \quad (6.25)$$

$$p_0 \overset{\text{Rayleigh}}{=} \alpha \overset{\text{Rayleigh}}{\cdot E_0} \quad (6.26)$$

$$\alpha \overset{\text{Rayleigh}}{=} \alpha_0 \quad (6.27)$$

Podemos identificar o primeiro termo da expansão de Taylor do momento de dipolo, equação (6.25), como sendo responsável pelo espalhamento Rayleigh devido à

presença exclusiva da frequência relacionada à fonte, ou seja, um espalhamento elástico. As equações (6.26) e (6.27) representam os coeficientes lineares contidos na equação (6.25). Por outro lado o segundo e terceiro termos são,

$$\vec{p}(\omega_1 \pm \omega_k) = \vec{p}_{k_0} \overset{\rightarrow}{Raman} \cos \omega_1 \pm \omega_k \pm \delta_k \quad (6.28)$$

com,

$$\vec{p}_{k_0} \overset{\rightarrow}{Raman} = \overset{\leftrightarrow}{\alpha}_k \overset{\rightarrow}{Raman} \cdot E_0 \quad (6.29)$$

e

$$\overset{\leftrightarrow}{\alpha}_k \overset{\rightarrow}{Raman} = \frac{1}{2} \overset{\leftrightarrow}{\alpha}'_k Q_k \quad (6.30)$$

Aqui podemos identificar a presença dos termos relacionados ao espalhamento inelástico, ou espalhamento Raman. Isso porque na equação (6.28), observamos no termo que contém cosseno uma modulação da frequência da fonte pelas frequências das vibrações moleculares. Logo, a condição necessária para existir efeito Raman é que pelo menos uma das componentes da derivada do tensor de polarizabilidade ($\overset{\leftrightarrow}{\alpha}'_k$) seja diferente de zero. Assim,

$$\alpha'_{\rho\sigma k} \neq 0 \quad (6.31)$$

portanto, deve haver variação da polarizabilidade da molécula com a aplicação do campo elétrico oscilante da fonte de excitação para que haja ativação dos modos Raman.

O modelo eletromagnético clássico usado para modelar o efeito Raman tem algumas limitações, dentre elas podemos destacar que este modelo não pode ser aplicado às rotações moleculares, pois a teoria clássica não contabiliza frequências rotacionais discretas específicas para moléculas. Entretanto, ele prediz que o momento de dipolo oscila segundo as frequências: da fonte (ω_1), devido ao espalhamento elástico (Rayleigh), frequências da radiação Stokes ($\omega_k - \omega_1$) e Anti-Stokes ($\omega_k + \omega_1$) o que é consistente com o que foi discutido anteriormente.

Artigos Publicados

- [1] **D.A.B. Barbosa**, M.W. Lufaso, H. Reichlova, X. Marti, M.V.S. Rezende, A.P. Maciel, et al., Ba-doping effects on structural, magnetic and vibrational properties of disordered $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$, *J. Alloys Compd.* 663 (2016) 899–905. doi:10.1016/j.jallcom.2015.11.099.
- [2] R.B.M. Filho, **D.A.B. Barbosa**, H. Reichlova, X. Marti, A.S. de Menezes, A.P. Ayala, et al., Role of rare-earth ionic radii on the spin–phonon coupling in multiferroic ordered double perovskites, *Mater. Res. Express.* 2 (2015) 075201. doi:10.1088/2053-1591/2/7/075201.
- [3] R.X. Silva, H. Reichlova, X. Marti, **D.A.B. Barbosa**, M.W. Lufaso, B.S. Araujo, et al., Spin-phonon coupling in $\text{Gd}(\text{Co}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_3$ perovskite, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 194102. doi:10.1063/1.4829902.