

**Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física “Gleb Wataghin”**

Tese de Doutorado

**Estudo Estrutural de Sistemas
Nanoestruturados, Compostos
Intermetálicos e Cobaltitas**

Oscar Enrique Agüero

Orientadora: Dra. Iris L. Torriani

**Campinas – São Paulo
2007**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

Ag92e	<p>Agüero, Oscar Enrique Estudo estrutural de sistemas nanoestruturados, compostos intermetálicos e cobaltitas / Oscar Enrique Agüero. – Campinas, SP : [s.n.], 2007.</p> <p>Orientador: Iris Concepción Linares de Torriani. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.</p> <p>1. Raios X – Difração. 2. Nanoestrutura. 3. Compostos intermetálicos. 4. Cobaltitas. I. Torriani, Iris Concepción Linares de. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">(vsv/ifgw)</p>
-------	---

- **Título em inglês:** Structural studies of nanostructured systems, intermetallic compounds and cobaltates
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. X-rays – Diffraction
 2. Nanostructures
 3. Intermetallic compounds
 4. Cobaltates
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em Física
- **Banca examinadora:**

Prof^ª. Iris Concepción Linares de Torriani
Prof. Javier Alcides Ellena
Prof. Carlos Rettori
Prof. Carlos de Oliveira Paiva Santos
Prof. Fernando Cerdeira
- **Data da defesa:** 15.05.2007
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 - FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **OSCAR ENRIQUE AGÜERO – RA 011908**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 15/05/2007.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof^a. Dr^a. Iris Concepcion Linares de Torriani (Orientadora do Candidato)
DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Javier Alcides Ellena
IF/USP/SÃO CARLOS

Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos
IF/UNESP/ARARAQUARA

Prof. Dr. Fernando Cerdeira
DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Carlos Rettori
DEQ/IFGW/UNICAMP

E.T.:
Onde se lê: IF/UNESP/ARARAQUARA
Leia-se: IQ/UNESP/ARARAQUARA

Agradecimentos

- À Professora Iris Torriani pela orientação deste trabalho e pelo apoio irrestrito.
- À Lic. Gabriela Leyva pela colaboração com a síntese das cobaltitas, pelo apoio e amizade.
- Ao Dr. Pascoal Pagliuso e ao pessoal do GPOMS pela ajuda com as medidas magnéticas.
- Ao Dr. Javier Ellena pela ajuda com as medidas de difração de raios X de monocristais.
- Ao Dr. Eduardo Granado pela ajuda com as medidas de difração de raios X no LNLS.
- Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) pelo uso das instalações.
- À Comisión Nacional de Energía Atómica (CAC- Buenos Aires-Argentina) pelo uso das instalações.
- A CNPq pelo apoio financeiro
- Aos funcionários e amigos do LCARX, Carlos Leite, Ana Carolina, José Luis, Cristiano, Manolo, Julio e Raimundo.
- A minha família e amigos.

RESUMO

Uma série de compostos inéditos ou pouco estudados foram sintetizados e as propriedades físicas foram estudadas usando difração de raios X e medidas magnéticas em função da temperatura. Neste tipo de compostos as propriedades estruturais estão fortemente correlacionadas com as propriedades magnéticas e de transporte. Neste trabalho apresentaremos a síntese, caracterização estrutural e magnética de ligas metálicas nanoestruturadas de $Cu-Fe$, compostos intermetálicos $R_3M_4Sn_{13}$ ($R=$ terra rara, $M= Co$ e Ir), e cobaltitas ($Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ e $GdBaCo_2O_{5,5}$).

Parâmetros de cela, tamanho de domínios e tensões de ligas nanoestruturadas $Cu_{1-x}Fe_x$ ($0 < x < 0,5$) preparadas por *ball-milling* foram determinados usando difração de pó. Todos as amostras apresentam a estrutura *FCC* do Cu . Os parâmetros de cela aumentam com x . Usando métodos de análise do perfil de difração (largura integrada e Warren-Averbach), determinamos o tamanho dos domínios cristalinos e tensões na rede. O tamanho dos domínios decresce e as tensões aumentam com x .

As estruturas cristalinas dos compostos $R_3M_4Sn_{13}$ ($R=$ terra rara, $M= Co$ e Ir) foram determinadas por difração de monocristais à temperatura ambiente. Todos os compostos $R_3Co_4Sn_{13}$ e $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ cristalizam com uma cela cúbica *Pm-3n*, com parâmetros de cela $a \sim 9,5-9,8$ Å. Os compostos $R_3Ir_4Sn_{13}$ ($R= La, Ce, Pr, Nd$) apresentam uma superestrutura cúbica de corpo centrado com $a' \sim 2a$. Os compostos de Yb e Eu mostram um comportamento anômalo associado a um estado de valência diferente das outras terras raras. Estudos de difração de pó a baixas temperaturas para os compostos $R_3Co_4Sn_{13}$ ($R= La, Ce, Pr, Nd$ e Gd) mostram uma transição abaixo de $T=150$ K para uma superestrutura cúbica de corpo centrado com parâmetro de cela $a' \sim 2a$. Os compostos $R_3Ir_4Sn_{13}$ não apresentam transições de fase até 20 K.

As propriedades estruturais e magnéticas das cobaltitas $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$), foram estudadas usando difração de pó, magnetização *dc* e susceptibilidade *ac* em função da temperatura (2-800 K). Todos os compostos cristalizam com uma estrutura ortorrômbica (*Pnma*) no intervalo de temperatura estudado (20-800 K). Para $x \leq 0,1$ o sistema mostra um comportamento paramagnético até 2 K, com os íons Co^{3+} e Co^{4+} em estados de baixo spin (*LS*) para $T < 180$ K. Para $0,2 \leq x \leq 0,4$, duas transições magnéticas são observadas para $T < 60$ K. Estas transições estão associadas a estados de “spin glass” ou “cluster glass”. Um diagrama de fases magnéticas e de estados de spin foi construído e comparado com outros sistemas similares.

Foi realizada a síntese do composto $GdBaCo_2O_{5,5}$ e estudadas as propriedades estruturais e de transporte em função da temperatura (2-800 K). Sucessivas transições de fase magnéticas foram observadas a: $T_{PM} = 70$ K, $T_N \sim 260$ K; $T_C \sim 273$ K. Observamos uma transição metal isolante a $T_{MI} \sim 360$ K, simultânea com uma transição de spin dos íons de Co^{3+} . Os resultados magnéticos são compatíveis com estados de spin: $50\%Co^{3+}(IS)+50\%Co^{3+}(LS)$ para $T < T_{MI}$ e $50\%Co^{3+}(IS)+50\%Co^{3+}(HS)$ para $T > T_{MI}$. Estudos estruturais usando difração de pó com fonte convencional e luz de síncrotron, mostram que a T_{MI} uma transição de spin $LS \rightarrow HS$ ocorre para os íons Co^{3+} nos octaedros. Uma transição ortorrômbica-tetragonal, de tipo ordem-desordem, foi observada a $T_{OD} \sim 760$ K.

ABSTRACT

A series of new compounds have been synthesized and their physical properties studied using X-ray diffraction and magnetic measurements as a function of temperature. In this type of compounds, structural properties are strongly correlated with their magnetic and transport properties. In this work we present details of the synthesis as well as the structural and magnetic characterization of nanostructured metallic alloys (Cu-Fe), intermetallic compounds of the type $R_3M_4Sn_{13}$ (R =rare earth, $M=Co, Ir$), and the cobaltates $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ and $GdBaCo_2O_{5.5}$.

The lattice parameters, crystallite size and lattice strain of nanostructured $Cu_{1-x}Fe_x$ ($0 < x < 0.5$) alloys prepared by the ball milling method were determined from X-ray powder diffraction analysis. All samples present the Cu FCC structure. The lattice parameter of the $Cu_{1-x}Fe_x$ phases increases with x . The X-ray diffraction peaks were analyzed using the Warren-Averbach and Integral Breadth methods. The crystallite size decreases and the lattice strain increases with Fe concentration.

Crystal structures of the $R_3M_4Sn_{13}$ (R =rare earth, $M=Co, Ir$) intermetallic compounds were determined from single crystal X-ray diffraction at room temperature. All $R_3Co_4Sn_{13}$ and $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ compounds crystallize in the cubic $Pm\bar{3}n$ space group with cell parameters $a \sim 9,5-9,7$ Å. The $R_3Ir_4Sn_{13}$ ($R=La, Ce, Pr, Nd$) compounds present a body centered cubic superstructure with $a' \sim 2a$. In this series, the Yb and Eu compounds exhibit an anomalous behavior associated to valence states different from those of the other rare earths. Low temperature X-ray powder diffraction studies for $R_3Co_4Sn_{13}$ ($R=La, Ce, Pr, Nd$ and Gd) show a phase transition below 150 K from a simple cubic to a body centered cubic superstructure with cell parameter $a' \sim 2a$. The temperature of the phase transition decreases with the rare earth ionic radii. No phase transitions were observed for the $R_3Ir_4Sn_{13}$ series for temperatures down to 20 K.

The structural and magnetic properties of the cobaltates $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$), were studied using powder X-ray diffraction, dc magnetization and ac susceptibility measurements as a function of temperature (2-800 K). All compounds crystallize with an orthorhombic ($Pnma$) structure in the temperature range (20- 800 K). For $x \leq 0.1$ the $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ system shows a paramagnetic behavior down to 2 K, with the Co^{3+} e Co^{4+} ions in low spin state (LS) for $T < 180$ K. For $0.2 \leq x \leq 0.4$, two magnetic transitions were observed for $T < 60$ K. These transitions are associated to a spin or cluster glass states. A magnetic phase and spin state diagram was constructed for comparison with similar systems.

The compound $GdBaCo_2O_{5.50}$ was synthesized and the structural and transport properties were studied as a function of temperature [2-800 K]. Successive magnetic phase transitions were observed: $T_{PM} = 70$ K, $T_N \sim 260$ K; $T_C \sim 273$ K. A metal-insulator transition is observed at $T_{MI} \sim 360$ K, with a simultaneous spin transition of the Co^{3+} ions. The magnetic measurements results are compatible with the spin states $50\%Co^{3+}(IS)+50\%Co^{3+}(LS)$ for $T < T_{MI}$ and $50\%Co^{3+}(IS)+50\%Co^{3+}(HS)$ for $T > T_{MI}$. Structural studies using powder diffraction with a conventional X-ray source and synchrotron radiation show that the $LS \rightarrow HS$ spin state transition occurs only for the Co^{3+} ions in the octahedrons. An orthorhombic-tetragonal transition of the order-disorder type was observed at $T_{OD} \sim 760$ K.

Índice

1.	Introdução.....	1
2.	Métodos experimentais.....	7
2.1	Introdução.....	8
2.2	Difração de raios X de monocristais.....	8
2.2.1	Espalhamento de raios X por um cristal.....	8
2.2.2	Método de Patterson.....	9
2.2.3	Métodos diretos.....	10
2.2.4	Difratômetro de monocristais.....	11
2.3	Difração de pó.....	14
2.3.1	Descrição do método.....	15
2.3.2	Difratômetro de pó.....	16
2.4	O método de Rietveld.....	18
2.5	Referências.....	19
3.	Caracterização microestrutural de ligas metálicas $Cu_{1-x}Fe_x$ ($0 < x < 0,5$).....	21
3.1	Introdução.....	22
3.2	Métodos de análise dos dados.....	23
3.2.1	Método da largura integrada.....	23
3.2.2	O método de Warren & Averbach.....	24
3.3	Experimental.....	25
3.4	Resultados.....	26
3.4.1	Difração de raios X.....	26
3.4.2	Parâmetros de cela.....	27
3.4.3	Tamanho de grão e tensões.....	29
3.4.3.1	Método da largura integrada.....	29
3.4.3.2	Método de Warren & Averbach.....	30

3.5	Conclusões.....	31
3.6	Referências.....	32
4.	Estudos estruturais dos compostos $R_3M_4Sn_{13}$ (R= terra rara, M= Co e Ir).....	33
4.1	Introdução.....	34
4.2	Experimental.....	35
4.2.1	Crescimento dos cristais.....	35
4.2.1	Difração de pó.....	35
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	35
4.2.4	Difração de raios X de monocristais.....	36
4.3	Resultados.....	38
4.3.1	Difração de raios X de monocristais da série $R_3Co_4Sn_{13}$	38
4.3.1.1	Estrutura cristalina da série $R_3Co_4Sn_{13}$	41
4.3.1.2	Parâmetros de cela da série $R_3Co_4Sn_{13}$	43
4.3.1.3	Distâncias interatômicas da série $R_3Co_4Sn_{13}$	44
4.3.2	Difração de pó em função da temperatura da série $R_3Co_4Sn_{13}$	48
4.3.3	Difração de raios X de monocristais da série $R_3Ir_4Sn_{13}$	51
4.3.3.1	Estrutura Cristalina: Fase I	52
4.3.3.2	Superestrutura: Fase I'	57
4.3.4	Difração de pó em função da temperatura da série $R_3Ir_4Sn_{13}$	67
4.4	Conclusões.....	69
4.5	Referências.....	70
5.	Caracterização das propriedades estruturais e magnéticas do sistema $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$).....	73
5.1	Introdução.....	74
5.2	Experimental.....	75
5.2.1	Síntese.....	75

5.2.2	Difração de pó.....	75
5.2.3	Magnetização.....	76
5.2.4	Termogravimetria.....	76
5.3	Resultados.....	77
5.3.1	Caracterização estrutural.....	77
5.3.1.1.	Parâmetros estruturais a temperatura ambiente.....	77
5.3.1.2	Parâmetros de cela em função da temperatura.....	79
5.3.2	Caracterização magnética.....	84
5.3.2.1	Magnetização dc.....	84
5.3.2.2.	Susceptibilidade ac.....	87
5.3.3	Estados de spin dos íons de Co.....	91
5.3.4	Diagrama de fase magnético.....	95
5.4	Conclusões.....	96
5.5	Referências.....	97

6. Caracterização das propriedades estruturais e magnéticas

	do composto $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$	99
6.1	Introdução.....	100
6.2	Experimental.....	102
6.2.1	Síntese.....	102
6.2.2	Difração de pó (fonte convencional).....	103
6.2.3	Difração de raios X de alta resolução (síncrotron).....	103
6.2.4	Propriedades de transporte.....	104
6.2.5	Calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria.....	104
6.3.	Resultados.....	105
6.3.1	Propriedades magnéticas.....	105
6.3.2	Resistividade.....	109
6.3.3	Difração de pó.....	110
6.3.3.1	Fonte convencional de raios X ($\text{CuK}\alpha$).....	110

6.3.2.2	Alta resolução (síncrotron).....	114
6.3.4.	Estrutura cristalina.....	118
6.4	Conclusões.....	124
6.5	Referências.....	125
Considerações gerais.....		127
Apresentações em congressos.....		128
Publicações.....		130

Capítulo 1

Introdução

Neste trabalho apresentaremos a síntese, assim como a caracterização estrutural e magnética de novos e interessantes materiais: ligas metálicas nanoestruturadas de *Cu-Fe*, compostos intermetálicos $R_3M_4Sn_{13}$ (R = terra rara, $M= Co$ e Ir) e cobaltitas ($Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ e $GdBaCo_2O_{5,5}$).

Ligas nano-estruturadas Fe-Cu preparadas por moagem mecânica (ball-milling) em condições fora do equilíbrio receberam grande atenção na última década, devido principalmente à magnetoresistência gigante observada nestes compostos [1-4]. Estudos microestruturais, tais como tamanho de grão e tensões são fundamentais para entender as propriedades físicas nesses materiais. A análise do perfil de difração em amostras de pó é uma ferramenta poderosa para a caracterização da microestrutura de materiais cristalinos. Características microestruturais como tamanho de domínios e defeitos da rede (geralmente chamadas de tensões) modificam a largura e forma do perfil de difração, permitindo através de diferentes métodos de análise estimar os tamanhos dos domínios cristalinos e das tensões. No capítulo 3 apresentaremos um estudo microestrutural de ligas nano-estruturadas $Cu_{1-x}Fe_x$ ($0 < x < 0,5$) obtidas por moagem mecânica a partir da análise do perfil de difração de raios X usando os métodos de Rietveld, largura integrada e de Warren & Averbach.

Uma série de compostos inéditos $R_3M_4Sn_{13}$ (R = terra rara, $M= Co$ e Ir) foram crescidos pelo Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos (GPOMS) do IFGW-Unicamp. Estes compostos exibem propriedades físicas muito interessantes. Os compostos $Ce_3M_4Sn_{13}$ ($M= Ir, Co$) apresentam um comportamento de férmions pesados com ordenamento magnético abaixo de 2 K e o $La_3Co_4Sn_{13}$ é um supercondutor com $T_c= 2,4$ K [5]. Os compostos $Gd_3Co_4Sn_{13}$ e $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ têm um comportamento antiferromagnético para $T < 20$ K [6-7]. Esta série de compostos constitui um sistema favorável para estudar a influência do raio iônico e da valência das terras raras, sobre as ligações neste tipo de estrutura. Uma determinação precisa das estruturas cristalinas destes compostos é um requisito básico para entender melhor as propriedades físicas dos mesmos, em particular o comportamento magnético das terras raras. No capítulo 4 apresentaremos um estudo estrutural sistemático da série de compostos $R_3M_4Sn_{13}$ usando difração de raios X de monocristais a temperatura ambiente e difração de pó em função da temperatura (20- 300 K).

As cobaltitas $RCoO_3$ (R = terra rara), possuem um grau de liberdade adicional quando comparadas com as manganitas: os estados de spin dos íons de Co . Os estados de spin dos íons

de *Co* dependem da relação entre a energia de troca (E_{ex}) e o desdobramento (“splitting”) do campo cristalino (Δ_{CF}), que para este tipo de compostos têm valores comparáveis. É sabido, que para $RCoO_3$ a maioria dos íons Co^{3+} estão em estados de baixo spin ($S=0$) a baixas temperaturas, que se transformam em estados de spin intermediário ($S=1$) ou alto spin ($S=2$) quando aumenta a temperatura. A diminuição do raio iônico da terra rara R^{3+} e a substituição de R^{3+} por cátions A^{2+} ($A= Sr, Ba$ ou Ca) geram distorções estruturais e introduzem buracos na banda de condução que mudam as interações e os estados de spin dos íons de *Co*, levando a diagramas de fase estruturais e magnéticos complexos. No $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, por exemplo, uma dopagem de $x=0,002$ destrói a transição de spin $LS \rightarrow IS$, observada a ~ 100 K em $LaCoO_3$, e os estados magnéticos evoluem com o aumento de x de um “spin glass” ($x \leq 0,18$) para um cluster glass ($0,2 \leq x \leq 0,5$) [8-10].

Os sistemas $R_{1-x}A_xCoO_3$ ($R= Pr-Ho$) foram pouco estudados [11,12-15]; particularmente aqueles com $A= Ca$. O sistema $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ [11-12] mostra um diagrama de fase magnético similar ao $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ [16], com uma importante diferença; uma abrupta transição metal isolante a ~ 100 K para $x \sim 0,5$, simultânea a uma transição de spin e uma contração de volume. Há poucos trabalhos publicados sobre o composto $NdCoO_3$ [17-19] e até o presente nenhuma publicação foi encontrada sobre o sistema $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$. Este fato e as interessantes propriedades estruturais e de transporte observadas por Tsubouchi et al [11-12] para o $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ motivou o estudo do sistema $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$. No capítulo 5 apresentaremos a síntese e a caracterização estrutural e magnética do sistema $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$) usando difração de raios X em função da temperatura (20- 800 K) e medidas magnéticas de susceptibilidade ac e dc (2- 800 K).

Propriedades magnéticas e de transporte muito interessantes foram reportadas nos últimos anos para os óxidos $RBaCo_2O_{5+\delta}$ ($R=$ terra rara) e $0 \leq \delta \leq 1$ [20-24]. Estes óxidos apresentam fenômenos como: transições de spin, ordem de carga, ordem orbital, transições estruturais, transições metal-isolante e magnetoresistência gigante; dependendo do conteúdo de oxigênio δ e R . O conteúdo de oxigênio δ controla a valência nominal dos íons de *Co*. Também nestas cobaltitas o desdobramento do campo cristalino (Δ_{CEF}) e as energias de troca intra-atômicas (E_{ex}) são comparáveis, o que permite diversos estados de spin para os íons de *Co*. A estrutura cristalina destes compostos, descrita primeiramente por Maignan et al. [23], consiste de camadas alternadas de $[CoO_2]$ - $[BaO]$ - $[CoO_2]$ - $[RO_\delta]$ ao longo do eixo c , com as vacâncias de oxigênio localizadas

nas camadas RO_δ e os átomos de Co localizados dentro de pirâmides ou octaedros, mostrando diversas superestruturas. Para $0,47 < \delta < 0,55$, os compostos $RBaCo_2O_{5+\delta}$ apresentam uma transição metal isolante (MI) com $T_{MI} \sim 280-400$ K e sucessivas transições de fase paramagnética-ferromagnética-antiferromagnética para $T < T_{MI}$ [20-24]. Simultaneamente com a transição MI se observa uma transição de spin dos íons Co e uma transição estrutural para $\delta \sim 0,5$. Os estados de spin dos íons de Co antes e depois da transição MI , assim como a natureza das transições, ainda são motivos de discussão.

Para o $TbBaCo_2O_{5,5}$, baseados em dados estruturais e magnéticos Moritomo *et al.* [24] propuseram os estados de spin IS ($T < T_{MI}$) e HS ($T > T_{MI}$) para os Co^{3+} em ambos sítios (pirâmides e octaedros) e um ordenamento orbital para $T \leq T_{MI}$. Em um trabalho mais recente sobre o $TbBaCo_2O_{5,5}$, a partir de um estudo de difração de nêutrons, Plakhty *et al.* [25] mostraram um ordenamento complexo de spin na fase isolante ($T < T_{MI}$), com uma mistura de estados de spin LS , IS e HS em pirâmides e octaedros dependendo da temperatura. A partir de estudos estruturais e magnéticos, Frontera *et al.* [26] propuseram que no $GdBaCo_2O_{5,5}$ para $T < T_{MI}$ tem-se 50% Co^{3+} (LS em octaedros) + 50% Co^{3+} (IS em pirâmides), enquanto a T_{MI} uma transição de spin $LS \rightarrow HS$ ocorre nos octaedros. Para a série de compostos $RBaCo_2O_{5,5}$ existem poucos estudos estruturais, além daqueles citados acima, com resultados muitos diferentes dependendo da terra rara e inclusive das condições de síntese dos compostos. No capítulo 6 vamos apresentar a síntese, e a caracterização estrutural em função da temperatura do composto $GdBaCo_2O_{5,5}$ baseado em dados de difração de pó complementado com medidas magnéticas e elétricas.

Referências

1. L. M. Socolovsky, F. H. Sánchez, K. Yasuna, A. Otsuki, K. Ishihara e P. H. Shingu: *Hyperfine Interactions* Vol. C3 p. 210-214 (1998)
2. K. Uenishi, K. F. Kobayashi, S. Nasu, H. Katano, K. N. Ishihara e P.H. Shingu: *Z. Metallkd.* Vol. 83 p. 132 (1992)
3. V. G. Harris, K. M. Kemner e B. N. Das: *Phys. Rev. B.* Vol. 54 p. 6929 (1996)
4. K. Sumiyama, T. Yoshitake e Y. Nakamura: *J. Phys. Soc. Jpn.* Vol. 53 p. 3160 (1984)
5. Israel, E. M. Bittar, O. E. Agüero, R. R. Urbano, C. Rettori, I. Torriani e P.G. Pagliuso. *Physica B* 359, 251 (2005)
6. L. Mendonça Ferreira, E. M. Bittar, M. A. Pires, R. R. Urbano, O. Agüero, I. Torriani, C. Rettori, P. G. Pagliuso, A. Malachias, E. Granado, A. Caytuero e Baggio Saitovich. *Physica B* 384, 332 (2006)
7. M. A. Pires, L. Mendonça Ferreira, J. G. S. Duque, R. R. Urbano, O. Agüero, I. Torriani, C. Rettori, E. M. Bittar e P. G. Pagliuso. *Journal of Applied Physics* 99, 081311 (2006)
8. Masayuki Itoh, Ikuomi Natori, Satoshi Kubota e Kiyochiro Motoya. *J. Phys. Soc. Jp.* 63, 1486 (1994).
9. M. A. Senaris-Rodriguez e J. B. Goodenough. *J. Sol. St. Chem* 118, 323 (1995)
10. Shingo Tsubouchi, Tôru Kyômen, e Mitsuru Itoh. *Phys. Rev. B* 67, 094437.
11. S. Tsubouchi, T. Kyomen, M. Itoh e M. Oguni. *Phys. Rev B* 69 , 144406 (2004)
12. S. Tsubouchi, T. Kyomen, M. Itoh e M. Oguni, P. Ganguly, Y. Simojo, Y. Morii e Y. Ishii. *Phys. Rev. B* 66, 052418 (2002).
13. I. O. Troyanchuk, D. D. Khalyavin, T. K. Solovykh, H. Szymczak, Q. Huang e J. W. Lynn. *J. Phys.: Cond. Matter* 12, 2485 (2000)
14. K. Yoshii e A. Nakamura. *Phys. B* 281, 514 (2000).
15. A. Krimmel, M. Reehuis, M. Paraskevopoulos, J. Hemberger e A. Loidl. *Phys. Rev. B*, 644, 224404
16. K. Mutta, Y. Kobayashi e K. Asai. *J. Phys. Soc. Jpn.* 71, 11, 2784 (2002).
17. J.-Q. Yan, J.-S. Zhou e J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* 69, 134409 (2004).
18. G. Thornton, F. C. Morrison, S. Partington, B. C. Tofield e D. E. Williams. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* 21 (1988), 2871.
19. A. P. Sazonov, I. O. Troyanchuk e V. V. Sikolenko *Crys. Rep.* 51, 1, 11 (2006).

20. C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, N. Nguyen e B. Raveau. *Appl. Phys. Lett.* 71 (10), 1421 (1997)
21. O. Troyanchuk, N. V. Kasper e D. D. Khalyavin. *Phys. Rev. Lett.* 80 (15), 3380 (1998)
22. Y. Moritomo, M. Takeo, X. J. Liu, T. Akimoto e A. Nakamura. *Phys. Rev. B* 58 (20), R13334 (1998)
23. C. Maignan, D. Martin, N. Pelloquin, Nguyen e B. Raveau. *J. Sol. St. Chem.* 142, 247–260 (1999)
24. Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takeo e A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama e A. Nakamura. *Phys. Rev. B* 61, R13325.(2000)
25. V. P. Plakhty, Yu. P. Chernkov, S. N. Barilo, A. Podlesnyak, E. Pomjakushina, E. V. Moskvina e S. V. Gavrilov. *Phys. Rev. B* 71, 214407 (2005).
26. C. Frontera, J. L. Garcia-Muñoz, A. Lobet e M. A.G. Aranda. *Phys. Rev. B* 65, 180405 (2002).

Capítulo 2

Métodos experimentais

2.1 Introdução

Neste capítulo faremos uma breve descrição dos métodos de cálculo usados na análise de estruturas por difração de raios X. A teoria básica se encontra detalhada nos livros citados no texto.

2.2 Difração de raios X de monocristais

Esta é uma técnica padrão para a solução de estruturas cristalinas [1-3]. Resolver a estrutura cristalina significa determinar as dimensões e simetria da cela unitária, e as posições relativas de todos os átomos dentro da mesma. Os dados obtidos de um experimento de difração de raios X por um monocristal são as intensidades integradas e as direções espaciais dos máximos de difração. A transformada de Fourier das intensidades integradas com a apropriada determinação das fases que correspondem a cada reflexão, permite reconstruir o mapa de densidade eletrônica dentro da cela unitária, e com isso determinar as posições atômicas. A principal dificuldade na determinação estrutural consiste em resolver o “*problema das fases*”, o qual surge do fato que um experimento de difração só fornece as amplitudes e não as fases do fator de estrutura. Muitos métodos foram desenvolvidos para solucionar o “*problema das fases*”, sendo os principais: métodos diretos e o método de Patterson.

2.2.1 Espalhamento de raios X por um cristal

Um cristal está formado por átomos que atuam espalhando a radiação incidente. Devido à periodicidade do arranjo atômico, a radiação é espalhada em feixes individuais (máximos de difração) em determinadas direções do espaço gerando um padrão de difração, a geometria do padrão de difração esta relacionada com a geometria da cela unitária da estrutura cristalina. Os ângulos entre os feixes difratados e o feixe incidente são determinados pela lei de Bragg [2.1].

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad [2.1]$$

onde λ é o comprimento de onda, θ o ângulo de Bragg e d_{hkl} são os espaçamentos dos planos cristalinos hkl (índices de Miller).

Há muitos fatores que afetam a intensidade da radiação espalhada [1-2]. O fator que depende só da estrutura cristalina é chamado de “*fator de estrutura*” [2.2], o mesmo pode expressar-se em termos do conteúdo da cela unitária.

$$F(hkl) = |F(hkl)| \cdot e^{i\phi(hkl)} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad [2.2]$$

Onde (x_j, y_j, z_j) são as coordenadas fracionais do átomo j , f_j é o fator de espalhamento atômico e N o número de átomos na cela unitária.

A densidade eletrônica em algum ponto (x, y, z) na cela unitária pode ser obtida da transformada de Fourier do fator de estrutura [2.3].

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F(hkl) \cdot \exp[-i2\pi(hx + ky + lz)] \quad [2.3]$$

As dimensões da cela unitária são determinadas a partir da localização espacial das reflexões, e a simetria (grupo espacial) através de uma análise das extinções sistemáticas das reflexões. Das intensidades integradas das reflexões, previa correção por efeitos ópticos e instrumentais, se determina $|F(hkl)|$, mas é difícil determinar as fases relativas das reflexões ϕ_H . Isto é conhecido como “*o problema das fases*”. O problema das fases pode ser resolvido a través de vários métodos, aqui vamos a fazer referência brevemente só a dois desses métodos: método de Patterson e métodos diretos.

2.2.2 Método de Patterson

Este método é aplicado em casos onde há átomos pesados na estrutura [1-3]. O método permite encontrar as posições dos átomos pesados; as posições dos átomos mais leves são determinadas por sucessivas sínteses de Fourier.

A função de Patterson [2.4] definida como a auto-convolução da densidade eletrônica é independente da fase do fator de estrutura.

$$P(\bar{u}) = \int_V \rho(\bar{r})\rho(\bar{r} + \bar{u})d\bar{r} = \frac{1}{V} \sum_{\bar{K}} |F_{\bar{K}}|^2 \exp(-2\pi i\bar{K} \cdot \bar{u}) \quad [2.4]$$

A densidade eletrônica é máxima na posição dos átomos (i, j), isto significa que o produto $\rho(\bar{r}_i)\rho(\bar{r}_j + \bar{u})$ será diferente de zero se $\rho(\bar{r}_j + \bar{u}) \neq 0$, ou seja quando $\bar{r}_j + \bar{u}$ coincide com a posição de algum átomo na estrutura. Esta condição é satisfeita somente quando \bar{u} coincide com um vetor interatômico. A função de Patterson terá máximos para todos os possíveis vetores interatômicos dentro da cela unitária; a intensidade desses máximos será proporcional ao produto dos números atômicos dos átomos ligados por \bar{u} , multiplicada pela multiplicidade de cada vetor. Os picos mais intensos na função de Patterson correspondem a vetores unindo dois átomos pesados, a partir destes picos é possível determinar as posições dos átomos pesados. Com as posições dos átomos pesados é possível calcular os fatores de estrutura $F_{\bar{K}}^c = \sum_i f_i \exp(2\pi i \bar{K} \cdot \bar{u})$, já que a contribuição dos átomos pesados deve ser o termo dominante no fator de estrutura. Se assume que a fase $\phi_{\bar{K}}^c$ de $F_{\bar{K}}^c$ é uma boa aproximação das verdadeiras fases de $F_{\bar{K}}$ e se calcula o mapa de densidade eletrônica usando os coeficientes das amplitudes observadas (na quais contribuem todos os átomos da cela unitária) com as fases calculadas $\phi_{\bar{K}}^c$. O mapa de densidade eletrônica não só revelara os átomos pesados sino também os outros átomos na estrutura. A estrutura é resolvida após sucessivas sínteses de Fourier. Cada ciclo requer o cálculo dos fatores de estrutura a partir das coordenadas dos átomos conhecidos; as fases $\phi_{\bar{K}}^c$ serão usadas para calcular um novo mapa de densidade eletrônica. Se o modelo inicial é correto, cada ciclo revelará novos átomos até que a estrutura seja completada.

2.2.3 Métodos diretos

O termo “*métodos diretos*” é aplicado a uma série de métodos que resolvem *diretamente* o problema das fases, usando a relação entre as intensidades observadas. Propriedades importantes da densidade eletrônica definem uma relação entre intensidades (módulo do fator de estrutura) e fases. Existem outras propriedades que também definem uma relação entre as fases e as intensidades integradas. Não vamos a dar uma descrição deste método aqui, a mesma pode ser encontrada na bibliografia ao final do capítulo [1, 4-5], este método está automatizado para sua aplicação em uma grande quantidade de programas.

2.2.4 Difratorômetro de monocristais

A introdução de computadores digitais no final da década de '70, permitiu o desenvolvimento dos chamados difratômetros automáticos de quatro círculos. Estes equipamentos possuem um sistema goniométrico, com uma mecânica de alta precisão, que mediante três movimentos giratórios permitem colocar o cristal em qualquer orientação espacial, satisfazendo assim as condições de difração. Em estas condições, um quarto eixo de giro que sustenta o detector eletrônico se coloca em condições de medir o feixe difratado. Todos estes movimentos podem ser programados para serem executados automaticamente. Existem dois tipos de geometria goniométrica que são muito usadas [figura 2.1]:

1). Geometria Euleriana. O cristal se orienta mediante os três ângulos de Euler (ϕ , χ , ω), e o quarto círculo corresponde ao giro do detector 2θ .

2). Geometria Kappa. Uma alternativa diferente à Euleriana é a chamada geometria Kappa, que não dispõe de um círculo fechado equivalente ao χ . A função de χ é executada pelos eixos κ e ω_κ através de uma combinação de ambas rotações que levam a obter uma rotação equivalente a χ . Os ângulos ϕ e 2θ são idênticos aos da geometria Euleriana. A vantagem desta geometria é o fácil acesso ao cristal.

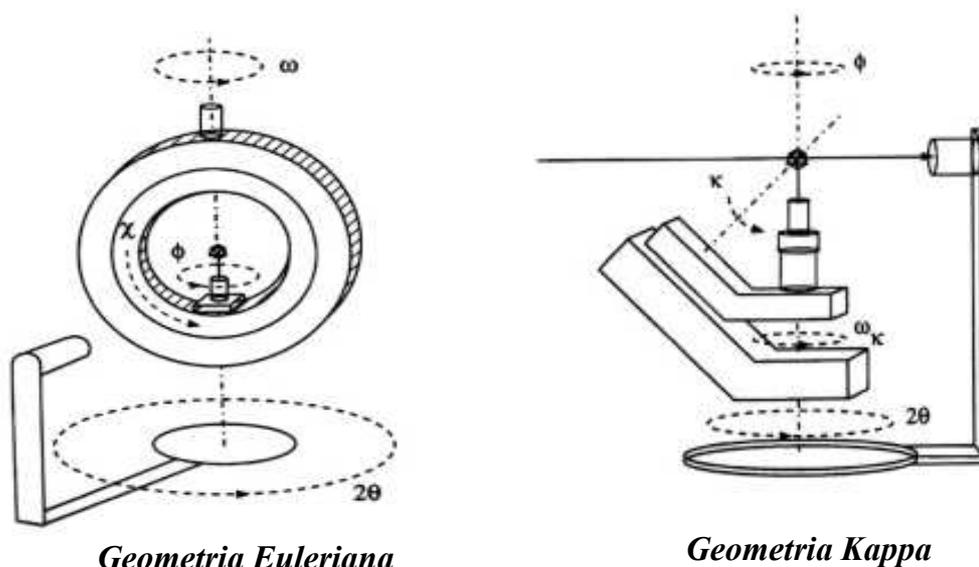


Figura 2.1. Esquemas de goniômetros de 4-círculos com geometrias Eulerianas e Kappa.

Em um difratômetro de 4-círculos as direções das reflexões e intensidades podem ser medidas usando um detector “pontual” (mede uma reflexão por vez) ou um detector de área que permite medir varias reflexões a um mesmo tempo. A figura 2.2 mostra o difratômetro de 4 círculos (2θ , ω , ϕ e κ) *Enraf Nonius KappaCCD*, com detector de área (CCD) utilizado nas medições neste trabalho. O difratômetro consiste de: um gerador de 2 kW, uma fonte de raios X de $MoK\alpha$ ($\lambda= 0,7107 \text{ \AA}$), um goniômetro de 4-círculos (2θ , ω , ϕ e κ), um detector de área CCD (*Charge Coupled Device*) e um software de controle do difratômetro.

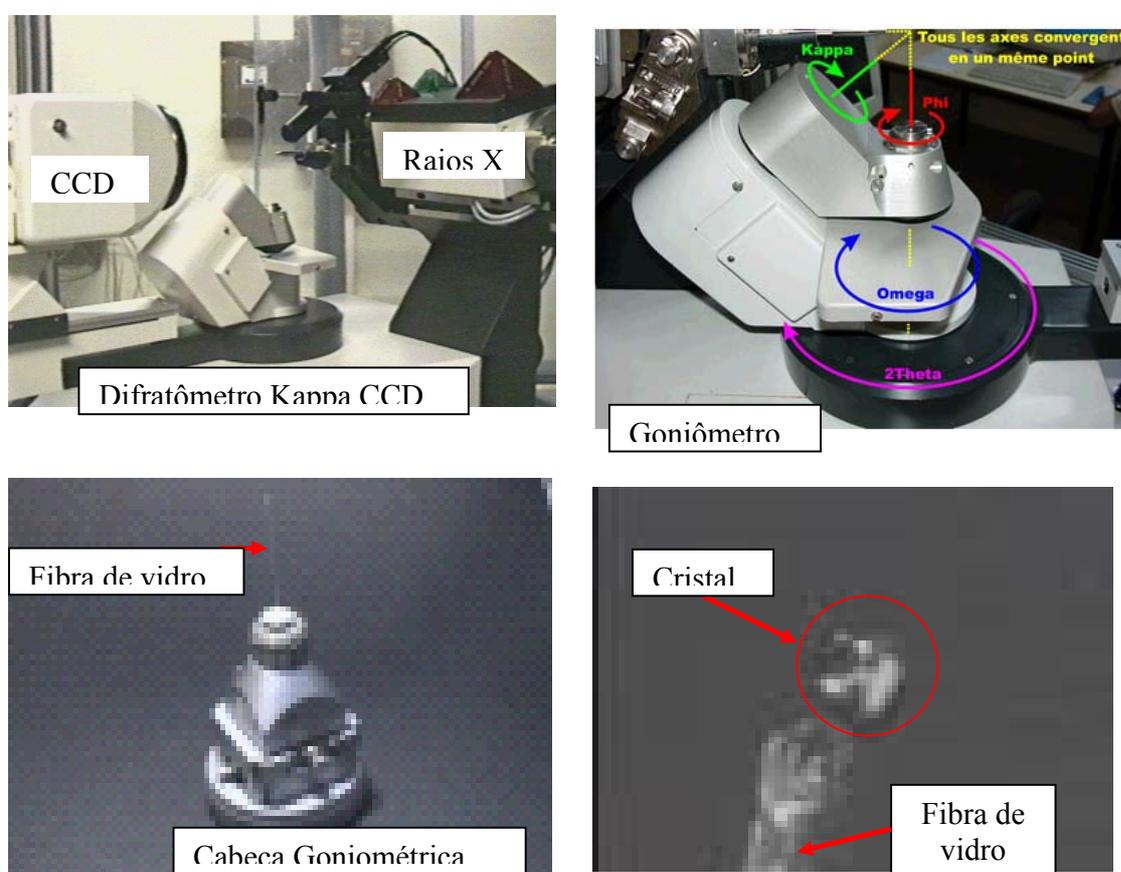


Figura 2.2. Difratômetro *Enraf Nonius KappaCCD*. Detalhes do goniômetro de 4 círculos e da montagem do cristal.

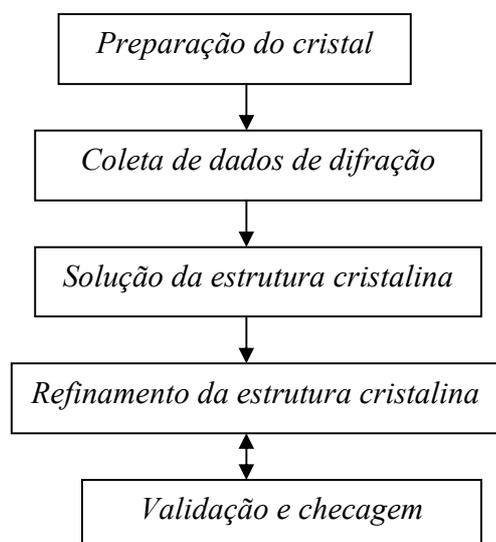


Figura 2.3. Passos a seguir na determinação estrutural.

A figura 2.3 mostra os passos a seguir na determinação da estrutura cristalina de um monocristal. Apresentaremos a continuação uma breve descrição desses passos, aplicados aos cristais estudados nesta tese.

- 1. Preparação do cristal.** Consiste na seleção e montagem do cristal. O cristal deve ter as dimensões adequadas, menores que as dimensões do feixe (<0.5 mm, neste caso). A seleção dos cristais é realizada com um microscópio óptico. Para os cristais que apresentam uma grande absorção, como os estudados nesta tese, é conveniente usar os cristais menores e com faces bem definidas. Isto facilita possíveis correções das intensidades medidas por absorção. O cristal é colado no extremo de uma fibra de vidro e colocado na cabeça goniométrica, e centrado no difratômetro.
- 2. Coleta de dados.** O primeiro passo consiste na indexação das reflexões, obtenção da matriz de orientação e a determinação da cela unitária. Neste trabalho usamos um detector de área o que faz possível medir um grande número de reflexões numa única imagem. No caso de usar detectores de pontuais, as reflexões são medidas uma por vez através de uma

rotina de busca. Uma vez obtido o registro de um certo número de imagens (“frames”), as intensidades das reflexões são quantificadas e indexadas usando algum software específico. A matriz de orientação no espaço recíproco é determinada. Uma vez encontrada a cela unitária e a matriz de orientação se deve traçar uma estratégia de coleta de dados. Neste difratômetro um software [*COLLECT* [6]] sugere a estratégia de coleta de dados, de acordo com a simetria e dimensões da cela unitária, de modo de coletar o número necessário de reflexões para resolver a estrutura cristalina. Depois de terminada a coleta de dados, as reflexões são indexadas e as intensidades integradas e se realizam as correções necessárias: polarização, “scaling”, etc. Para isto se utilizam os programas *HKL SCALEPACK* e *DENZO* [7]

3. **Solução da estrutura cristalina.** A solução e o refinamento da estrutura cristalina foram realizados usando o pacote de programas *WINGX* [8-9]. As tabelas e figuras foram obtidas usando os programas: *BALL&STICK* [10], *PLATON* [11] e *DIAMOND* [12].

2.3 Difração de pó

O método de difração de pó, usando fontes convencionais de raios X, foi desenvolvido independentemente em 1916 por Debye e Scherrer na Alemanha e Hull (1917) nos Estados Unidos. A técnica evoluiu fortemente e, meio século mais tarde, as aplicações “tradicionais” tais como a identificação de fases cristalinas, determinação precisa das dimensões da cela unitária e a análise de imperfeições estruturais, estavam bem estabelecidas. O interesse no método de pó cresceu enormemente durante a década do '70, depois da introdução por Rietveld (1967, 1969) de um poderoso método para refinar estruturas cristalinas a partir de dados de difração de pó. Desde então este método foi extensamente usado, inicialmente usando dados de difração de nêutrons e mais tarde com dados de difração de raios X. Foi um passo importante para extrair informação da estrutura tridimensional de materiais policristalinos a partir de um difratograma unidimensional. Simultaneamente, vários métodos foram introduzidos para modelar perfis de difração de pó, com a finalidade de extrair vários parâmetros (posição, largura, forma, etc.) que definem as reflexões individuais. Estes parâmetros são usados na maioria das aplicações de

difração de pó e são a base de novos procedimentos para caracterizar as propriedades microestruturais dos materiais. Muitos avanços subseqüentes foram baseados neste conceito e a difração do pó é agora uma das técnicas mais extensamente usadas na caracterização estrutural de sólidos cristalinos [13- 16].

2.3.1 Descrição do método

A diferença básica com a difração por monocristais é que os feixes de raios x difratados pelos policristais (pó) geram cones de difração (figura 2.4) de máxima intensidade para as condições de Bragg (2.1).

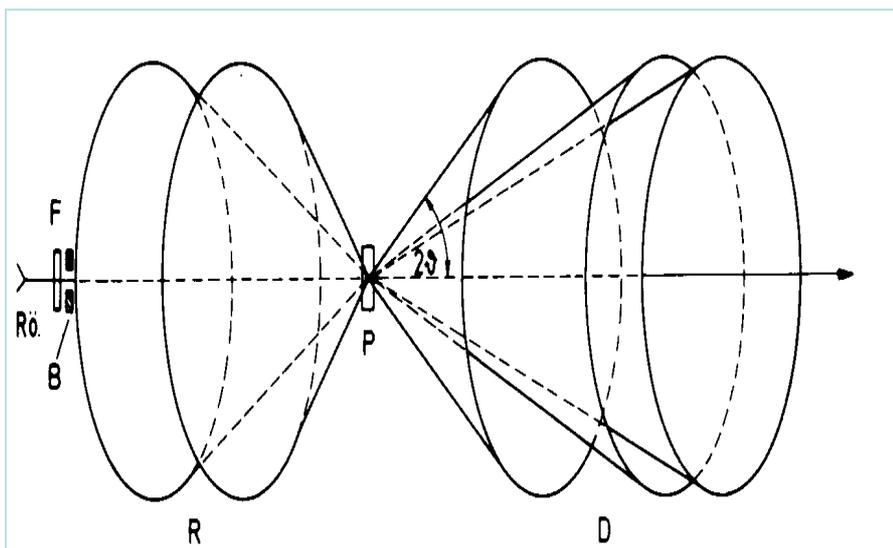


Figura 2.4 Cones de difração de raios X gerados por policristais.

Um experimento de difração de pó geralmente fornece uma representação unidimensional da intensidade difratada em função de d (difratograma). Dois tipos de experimentos são possíveis:

1. Comprimento de onda constante, onde uma distribuição angular dos máximos de difração é obtida.
2. Dispersivo em energia, onde o ângulo de espalhamento é constante.

A técnica de difração de pó é amplamente usada na caracterização de materiais. As aplicações mais frequentes do método de pó são:

- Identificação de fases de materiais cristalinos, mediante o uso de bases de dados cristalográficas.
- Análise quantitativa de fases, em materiais com mais de uma fase cristalina, baseados na relação entre as intensidades de espalhamento das fases.
- Determinação precisa das dimensões da cela unitária.
- Análise microestrutural (tamanho de domínios cristalinos e defeitos)
- Refinamento de estruturas cristalinas e magnéticas.
- Estudos *in-situ* de difração em função da temperatura.
- Determinação de estruturas.

2.3.2 Difratorômetro de pó

Um difratorômetro de pó consiste basicamente de um gerador de raios X, um goniômetro, um mecanismo de detecção da intensidade da radiação difratada e um computador com o software necessário para o controle do goniômetro, detectores e para o processamento dos dados. O goniômetro mede os ângulos de espalhamento com grande precisão (0.005° em passos 2θ) e as partes eletrônicas combinados com o mesmo permitem a detecção das intensidades difratadas em função do ângulo com maior rapidez e eficiência que as técnicas fotográficas.

A configuração geométrica mais usada nos difratorômetros é a de Bragg-Brentano, onde os feixes incidentes e difratados formam o mesmo ângulo θ (reflexão) com a superfície plana da amostra e são co-planares com a normal à amostra.

As medidas de difração de pó para a realização deste trabalho foram feitas no *Laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios X (LCARX) do IFGW-Unicamp*, usando um difratorômetro *Rigaku DMAX2000*. O difratorômetro funciona na configuração Bragg-Brentano θ - θ , com radiação $CuK\alpha$ e monocromador de grafite no feixe difratado [Figura 2.5]. Nesta configuração a amostra permanece horizontal e o tubo de raios X e o detector se movimentam em θ (0 - 80°). A partir da fonte, os raios X atravessam a fenda “*soller*” ou colimadores paralelos, a fenda de divergência e irradiam a superfície da amostra. Os raios difratados convergem para a fenda de recepção. Depois

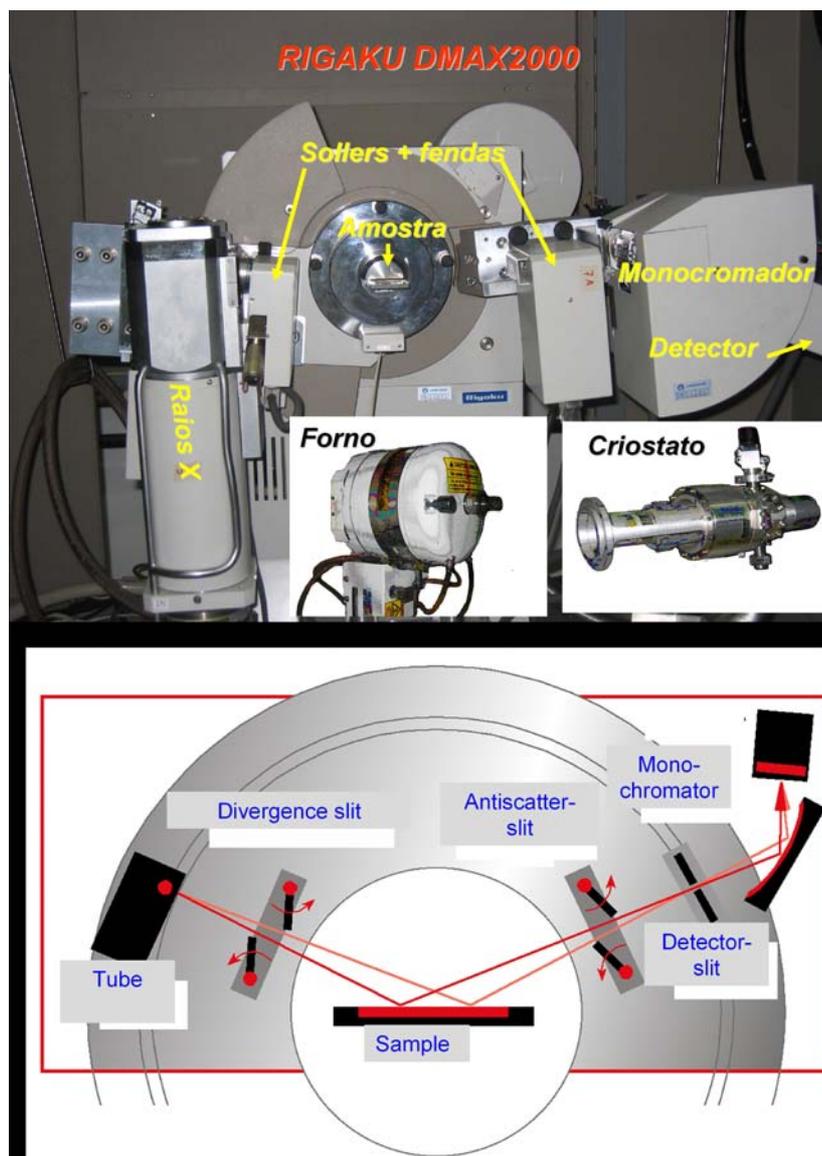


Figura 2.5. Difratorômetro de pó, Rigaku DMAX200.

da fenda de recepção há um segundo conjunto de colimadores do feixe (*soller*) e uma serie de fendas para controlar as dimensões do feixe espalhado. Para as medidas em condições não-ambientes o *LCARX* possui um criostato e um forno. O criostato resfria a amostra usando um ciclo fechado de He, com a amostra em alto vácuo, e permite fazer medições com uma alta estabilidade em temperaturas entre 20 e 300 K. Para altas temperaturas, a amostra é colocada em porta-amostra de platina e a temperatura controlada com um forno [300-1500 °C]. A temperatura máxima acessível depende da atmosfera utilizada: ar, gás inerte o vácuo.

2.4 O método de Rietveld

O método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de raios X (ou nêutrons) de pó. O método foi criado por Hugo Rietveld (1967, 1969) [17-18]. O método de Rietveld permite a otimização (refinamento) de uma certa quantidade de parâmetros (estruturais & instrumentais), até alcançar o melhor ajuste entre o difratograma medido e calculado. Os parâmetros são ajustados mediante um algoritmo de quadrados mínimos não linear, que minimiza a diferença entre os difratogramas calculados e observados (2.6):

$$S = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \rightarrow \text{Mínimo} \quad [2.6]$$

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad [2.7]$$

y_i - Intensidade observada no i-esimo passo

y_{ci} - Intensidade calculada.

w_i - Fator de peso ($1/y_i$, geralmente)

s - Fator de escala.

L_K - Fator de polarização, Lorentz e multiplicidade.

F_K - Fator de estrutura

ϕ - Função usada para modelar a forma do perfil de difração (Voigt, Pseudo-Voigt).

P_K - Função para modelar a orientação preferencial.

A - Fator de absorção.

Y_{bi} - Fundo

Ainda que o gráfico da diferença entre o perfil observado e calculado seja a melhor maneira de seguir um refinamento, existe uma serie de indicadores numéricos de qualidade do refinamento que devem ser tomados em conta [19-20]:

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_{ci}} \quad [2.8]$$

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad [2.9]$$

$$R_B = 100 \frac{\sum_i |I_i - I_{ci}|}{\sum_i |I_i|} \quad [2.10]$$

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad [2.11]$$

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad [2.12]$$

Por último, vale lembrar que o método não é um método de determinação de estrutura *per se*, já que precisa de um modelo estrutural de partida. O modelo de partida deve estar perto do modelo correto para alcançar um mínimo global.

Uma descrição detalhada do método de Rietveld e sua aplicação são dadas nas referências [19-20].

2.5 Referências

1. Fundamentals of Crystallography, C. Giacovazzo, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, C. Giacovazzo. Oxford University Press; 2nd Bk&Cdr edition (2002)
2. Crystal Structure Analysis: Principles and Practice. W. Clegg, A. J. Blake, R. O. Gould and P. Main. IUCr- Oxford Science Publications.
3. Cullity B.D. and Stock S.R.. Elements of X-Ray Diffraction, Third Edition, Addison-Wesley (2001)
4. An introduction to direct methods. Schenk H. University College Cardiff Press. Published for the International Union of Crystallography.
5. Direct Methods in Crystallography. M. M. Woolfson. Rep. Prog. Phys, 1971, 34, 369-343.
6. Nonius (2000) COLLECT. Nonius BV, Delft. The Netherlands.

7. Otwinowski, Z & Minor W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, pp. 307-326. New York, Academic Press
8. Sheldrick, G. M. (1997). SHELXS97 AND SHELXL97. University of Göttingen, Germany.
9. Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* 32, 837 (1999)
10. Balls & Sticks (BS) v. 1.47, Sung J. Kang & Tadashi C. Ozawa. www.toycrate.org (2003)
11. Spek, A. L. PLATON. Utrecht University. The Netherlands (2003).
12. Klaus B., DIAMOND V 3.0. Crystal impact GbR, Bonn, Germany
13. Jenkins R and Snyder R. *Introduction to X-ray powder Diffractometry*. John Wiley.
14. Klug H and Alexander L. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Second Edition, John Wiley.
15. Pecharsky, V.K. and Zavalij, P.Y., 2003, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Kluwer Academic Publishers.
16. Langford J. and Louer D. *Powder Diffraction*. *Rep. Prog. Phys.* 59 131-234 (1996).
17. Rietveld H., *Acta Cryst.* 22, 151 (1967)
18. Rietveld H., *J. Appl. Cryst.* 2, 65 (1969)
19. R. Young. *The Rietveld Method*. John Wiley (1995).
20. L.B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer and P. Scardi. *J. Appl. Cryst.* 32, 36 (1999).

Capítulo 3

Caracterização microestrutural de ligas metálicas $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ ($0 < x < 0,5$)

3.1 Introdução

Ligas nano-estruturadas de *Fe-Cu* preparadas por moagem mecânica (*ball-milling*) receberam grande atenção na década passada. As propriedades físicas foram estudadas por muitos grupos nos últimos anos [1-4]. Devido ao valor positivo do calor de mistura dos componentes originais, estas ligas somente podem ser formadas como uma liga metaestável, por métodos fora de equilíbrio como “*mechanical alloying*”. Para entender o comportamento magnético destes sistemas, em particular as propriedades de magnetoresistência gigante, estudos microestruturais como tamanho de grão e tensões nesses materiais são fundamentais. Grandes esforços foram feitos a fim de obter uma descrição detalhada das nano-estruturas. Apesar disso alguns pontos ainda permanecem escuros. Principalmente devido à dificuldade de preparar amostras para observação direta por microscopia eletrônica de transmissão.

A análise do perfil de difração de pó é uma ferramenta poderosa para a caracterização da microestrutura de materiais policristalinos. A largura dos picos de difração aumenta quando o tamanho de grão diminui ou quando a densidade de defeitos (de forma genérica denominadas tensões) na estrutura cristalina aumenta. Basicamente, os dois efeitos (tamanho de grão e tensões) podem ser separados com base na dependência do alargamento das reflexões. Dois métodos clássicos foram desenvolvidos durante as últimas cinco décadas: O método da largura integrada e o método de Warren & Averbach. O primeiro está baseado nos valores da largura a meia altura (*FWHM*) e na largura integrada, enquanto o segundo está baseado nos coeficientes de Fourier obtido da decomposição do perfil de difração [5-6]. Ambos métodos provêm o tamanho aparente de grão (ou domínio cristalino) e os valores médios das tensões.

Neste capítulo, vamos apresentar um estudo do tamanho de grão e tensões a partir da análise do perfil de difração de raios X de ligas nano-estruturadas $Cu_{1-x}Fe_x$ ($0 < x < 0,5$) obtidas por moagem mecânica. Os métodos de Rietveld, largura integrada e de Warren & Averbach serão usados para o estudo microestrutural.

3.2 Métodos de análise dos dados

3.2.1 Método de largura integrada

A forma do perfil de difração de uma amostra policristalina resulta de duas contribuições: uma contribuição instrumental devido a efeitos ópticos e geométricos do difratômetro e outra contribuição, que tem origem na microestrutura da amostra, chamada de “*perfil puro*”. A forma e a largura dos picos do “*perfil puro*” é o resultado de dois efeitos microestruturais: tamanho cristalito (ou domínios) e tensões. Para extrair informação microestrutural do perfil de difração medido é preciso, previamente, subtrair a contribuição instrumental do perfil medido; isto pode ser feito usando uma amostra padrão (onde as contribuições microestruturais são desprezíveis) para modelar a contribuição instrumental. A separação das duas contribuições microestruturais (tamanho de grão e tensões) ao alargamento dos picos de difração pelo método da largura integrada (*IB*) depende de suposições específicas acerca da forma do perfil de difração para cada efeito por separado [2]. Considerações teóricas e resultados experimentais mostram que, quando só o efeito de tensões esta presente, o perfil de difração pode ser modelado por uma função *Gaussiana*. Por outro lado, quando só a contribuição de tamanho de grão esta presente o perfil pode ser modelado usando uma função de *Cauchy* ou *Lorentziana*. Langford [7-8] usou a convolução de funções de *Cauchy* e *Gaussiana* (função de *Voigt*) para modelar tanto a contribuição instrumental quanto a contribuição microestrutural ao perfil de difração. Usando a descrição de Langford do perfil de difração, De Keijser [9] obtém as contribuições microestruturais (tamanho de grão e tensões) a partir do ajuste das reflexões com funções pseudo-Voigt:

$$D_V = 1/\beta_C(s) \quad (3.1)$$

$$\varepsilon = \beta_G(s)/2s \quad (3.2)$$

onde $s = 2 \sin \theta / \lambda$, $\beta_{C(G)}(s) = \beta_{C(G)}(2\theta) \cos \theta / \lambda$, θ é o angulo de Bragg, λ é o comprimento de onda, $\beta_{C(G)}$ é a largura integrada de *Cauchy* (*Gauss*), D_V é o tamanho de grão ponderado pelo volume e ε são as tensões máximas. Importante ressaltar que as larguras integradas usadas na

determinação de D_V e ε são obtidas do “*perfil puro*”. D_V é um tamanho aparente, que depende dos planos hkl usados para determinar esse tamanho, isto está relacionado ao verdadeiro tamanho através da constante de Scherrer.

3.2.2 O método de Warren & Averbach

O alargamento do perfil de difração, depois de descontado o alargamento instrumental, contém informação sobre o tamanho de grão e tensões. A partir da análise de Fourier do perfil de difração, Warren [5] obteve que a parte real dos coeficientes de Fourier pode ser descrita pelo produto de dois coeficientes, um de tamanho de grão (A^S) e outro de tensões ou distorção (A^D) [3.3].

$$A(L) = A^S(L) A^D(L) \quad (3.3)$$

onde L é a distância entre um par de celas não distorcidas. Para obter as distribuições de tamanhos e tensões é preciso separar os coeficientes de tamanho e distorção. Isto é possível quando, pelo menos, duas reflexões da mesma família de planos cristalográficos são registradas no difratograma, por exemplo, (100) e (200). A separação das duas contribuições é feita usando a relação de Warren [3.4].

$$\ln A(L) = \ln A^S(L) - 2\pi^2 \langle \varepsilon^2(L) \rangle L^2 / d_{hkl}^2 \quad (3.4)$$

onde $\varepsilon_{RMS}(L) = \sqrt{\langle \varepsilon^2(L) \rangle}$ é o valor quadrático médio da componente das tensões perpendicular aos planos hkl sobre a longitude L .

Na prática, existem alguns problemas na aplicação do método de Warren Averbach:

1. A necessidade de uma amostra padrão (amostra com contribuições microestruturais desprezíveis quando comparadas com a contribuição instrumental) da mesma composição que o material cujos efeitos microestruturais queremos estudar. Em muitos casos isto resulta impossível de conseguir, como é o caso dos materiais estudados neste capítulo.

2. Os erros introduzidos na deconvolução do perfil puro e o instrumental.

Enzo [10] e Balzar [11] mostraram que a descrição do “*perfil puro*” usando uma função pseudo-Voigt, em muitos casos, dá resultados comparáveis ao método de deconvolução de Stokes [12] quando é combinado com a análise dos coeficientes de Fourier de Warren-Averbach. Este método particular de análise assume que o perfil de difração pode ser descrito usando uma função analítica pseudo-Voigt. Os coeficientes de Fourier de Warren-Averbach podem ser obtidos facilmente a partir dos parâmetros da função pseudo Voigt.

3.3 Experimental

Misturas de *Cu* e *Fe* (fase α - *BCC*) em pó (99,9 % de pureza) em composição nominal $Cu_{1-x}Fe_x$ ($x= 0,01, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,30, 0,40$ e $0,45$) foram moídos durante 75 horas em um moinho *Gikken NEV-MA8*. A moagem foi feita em atmosfera de argônio num moinho de aço inoxidável. Mais detalhes são dados na referência [1]. As medidas de difração de raios X foram realizadas com um difratômetro *RIGAKU DMAX2000* e radiação de $CuK\alpha$, equipado com monocromador de grafite no feixe difratado. As medidas foram realizadas entre 37 - 154° em 2θ , com passo de $0,03^\circ$ e tempo de contagem de 10 - 20 sec. A contribuição instrumental ao perfil de difração foi obtida da medição de uma amostra padrão *LaB₆* (*NIST660*). Os parâmetros estruturais e a resolução instrumental foram obtidos através de refinamento Rietveld usando o programa *Fullprof* [13]. Análise do perfil de difração foi feita usando os programas *Fullprof*, *Winfit* [14] e *Xfit* [16].

3.4 Resultados

3.4.1 Difração de raios X

A figura 3.1 mostra os resultados de difração de raios X para $Cu_{1-x}Fe_x$ ($0 \leq x \leq 0,45$) a temperatura ambiente; se mostra também um difratograma da amostra $x=0$ calculado usando a largura de linha instrumental determinada separadamente com um padrão de LaB_6 . Todas as amostras apresentam a estrutura *FCC* do *Cu*, com reflexões muito alargadas, comparadas com a largura instrumental, devido a defeitos microestruturais. Algumas amostras apresentam pequenas quantidades de Cu_2O , o qual não afeta as conclusões da análise. Não se observam reflexões correspondentes a fases de *Fe* puro (α ou γ). As reflexões se deslocam a ângulos (2θ) menores (d mais altos) e a largura de linha aumenta quando aumenta o conteúdo de *Fe* (x) [Inset da Figura 3.1]. Tudo isto indica que os átomos de *Fe* e *Cu* coexistem na estrutura *FCC* do *Cu* em forma metaestável. Em condições de equilíbrio a solubilidade de *Fe* na matriz de *Cu FCC* é menor que 10%.

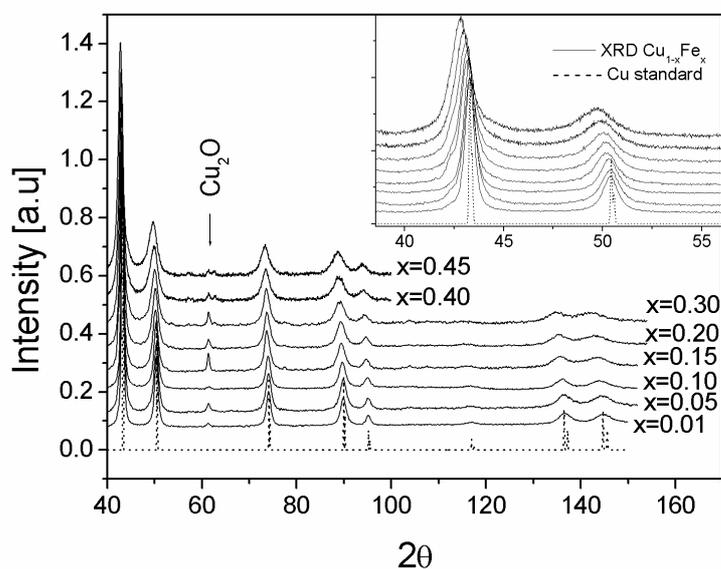


Figura 3.1. Difratogramas de $Cu_{1-x}Fe_x$ ($0 < x < 0,5$).

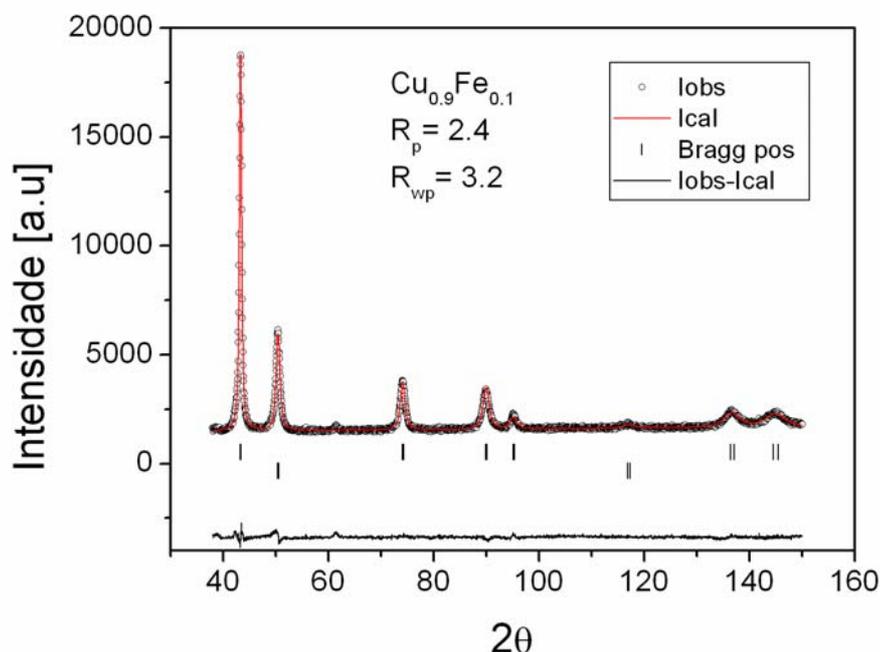


Figura 3.2. Resultados do refinamento Rietveld para $x=0,1$.

3.4.2 Parâmetros de cela

Os parâmetros de cela de $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ ($0 < x < 0,5$) foram obtidos do refinamento Rietveld da estrutura cristalina a partir dos dados de difração de raios X. A estrutura é cúbica centrada nas faces (FCC), grupo espacial $Fm-3m$. A resolução instrumental do difratômetro (largura das reflexões vs 2θ) foi obtida a partir da medida de uma amostra padrão LaB_6 (NIST660). O perfil de difração das amostras $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ e do LaB_6 foram modelados usando uma função *pseudo-Voigt TCH*. Os perfis de difração dos $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ resultam da convolução do “perfil puro” (pseudo-Voigt) e do perfil instrumental. Devido a que a largura dos picos apresentaram uma dependência com hkl , para descrever o perfil de difração se usaram duas funções: uma para as reflexões (hhh) e outra para as demais reflexões (hkl). Refinam-se o parâmetro de cela, deslocamento do zero, background e 4 parâmetros do perfil relacionados com as contribuições microestruturais. O resultado do refinamento Rietveld para $x=0,1$ e mostrado na figura 3.2. A figura 3.3 mostra a estrutura cristalina FCC ($Fm-3m$) das ligas $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$. A tabela 3.1 mostra os parâmetros de cela e índices do refinamento.

Tabela 3.1. Parâmetros de célula para $Cu_{1-x}Fe_x$ ($0 < x < 0,5$), refinados no grupo espacial $Fm-3m$ com: Cu (Fe) ($0\ 0\ 0$)

x	a [\AA]	R_p	R_{wp}
0,01	3,616 (1)	2,4	3,2
0,05	3,618 (1)	2,3	3,0
0,10	3,624 (1)	2,7	3,4
0,15	3,630 (1)	2,2	3,0
0,20	3,635 (1)	2,0	2,5
0,30	3,643 (1)	2,2	3,4
0,40	3,648 (1)	2,8	4,2
0,45	3,655 (1)	3,2	4,6

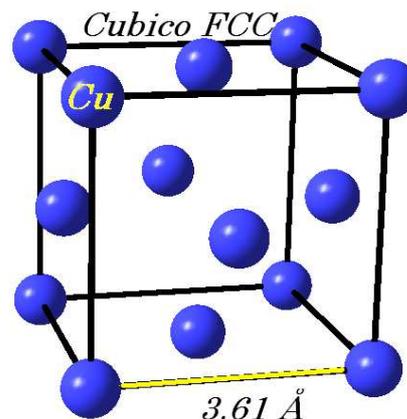


Figura 3.3. Estrutura cristalina de $Cu_{1-x}Fe_x$

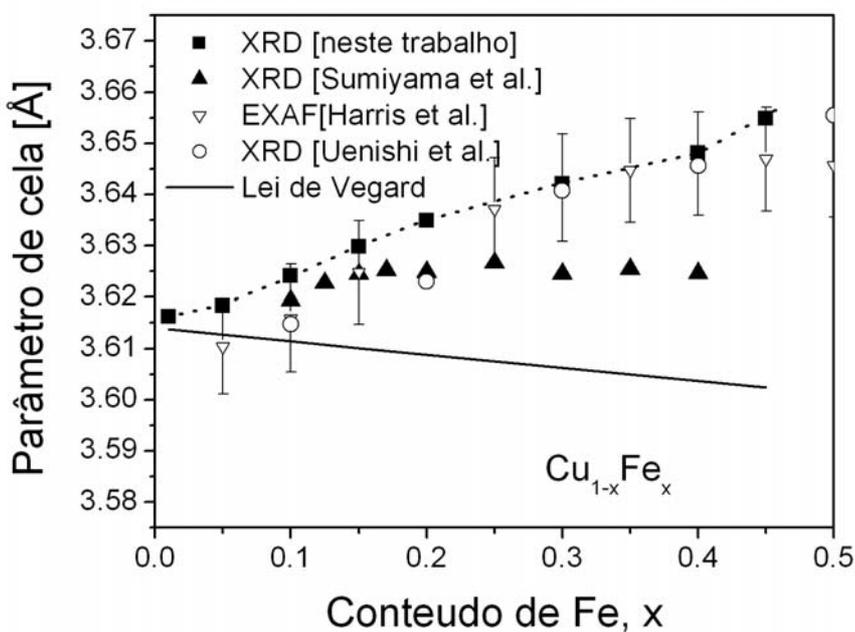


Figura 3.4. Parâmetro de célula em função do conteúdo de Fe . Comparação com dados obtidos por outros autores: Sumiyama et al. [4], Harris et al. [3] e Uenishi et al. [2].

O parâmetro de cela (a) aumenta quando aumenta o conteúdo de Fe (x) [figura 3.4], indicando a incorporação de Fe na estrutura FCC do Cu . Os valores de a são significativamente maiores que os previstos pela lei de *Vegard*, representando um incremento de volume de 2,1% para $x=0,20$ e 4,5 % para $x=0,45$. Os parâmetros de cela das ligas $Cu_{1-x}Fe_x$ são comparáveis com os valores obtidos por outros autores para o mesmo tipo de ligas metálicas obtidas também por moagem mecânica [2, 3], enquanto os valores de a são maiores que para as mesmas ligas metálicas obtidas por outros métodos como, “*vapor-quenching*” [4] e “*rapid-quenching*”. A diferença entre estes valores é provavelmente devido à energia elástica total acumulada na rede cristalina no processo de moagem.

3.4.3 Tamanho de grão e tensões

3.4.3.1 Método da largura integrada

O método de largura integrada foi aplicado para determinar tamanho de grão e tensões, usando o programa Fullprof para ajustar o perfil observado. O LaB_6 (*NIST SRM660*) foi usado como padrão para modelar a contribuição instrumental ao perfil de difração. O perfil de difração observado e o instrumental foram descritos usando funções *pseudo-Voigt*. O tamanho de cristalito (D_V) e as tensões foram obtidos usando as equações (3.1) e (3.2). Os resultados são mostrados na tabela 3.2. Tamanho de grão e tensões são anisotrópicos (dependem da direção cristalográfica hkl), de acordo com o modelo usado. O tamanho de cristalito diminui quando aumenta o conteúdo de Fe na estrutura, os valores estão na faixa de 3-15 nm , e são maiores na direção $[111]$ (figura 3.5). A máxima tensão (ε) aumenta com o aumento de x , e apresenta uma forte anisotropia na direção $[002]$; ε_{RMS} resulta da ordem de $0,6-3,0 \times 10^{-3}$ (figura 3.6). O ingresso de Fe na estrutura FCC do Cu gera distorções estruturais que aumentam as tensões, esse aumento de tensões torna o material mais frágil; isto explica o menor tamanho de grão obtido quando x aumenta para o mesmo tempo de moagem mecânica. A anisotropia observada em tensões e tamanho dos cristalitos são comumente observadas em materiais cúbicos FCC devido à presença de deslocamentos e defeitos planares.

Tabela 3.2. Tamanho de cristalito e tensões para as diferentes direções cristalográficas (*hkl*).

<i>x</i>	D_V (nm)					$\epsilon x 10^3$					D_S (nm)	$\epsilon_{RMS} x 10^3$
	111	002	022	113	133	111	002	022	113	133		
0,01	14,4	8,0	7,9	6,6	6,0	0,72	1,13	0,8	0,82	0,67	9,1	0,9
0,05	10,4	6,2	6,2	5,6	5,5	1,0	1,44	1,04	0,96	0,73	-	1,7
0,10	9,4	5,2	6,2	4,7	4,1	0,9	1,73	0,91	0,95	0,8	7,4	1,9
0,20	8,5	4,8	5,6	4,4	4,2	1,1	1,92	1,04	1,16	1,01	6,4	1,4
0,30	7,6	4,0	4,9	3,6	3,8	1,24	2,24	1,14	1,26	1,0	5,1	1,6
0,40	6,4	3,4	4,1	3,1	-	1,38	2,69	1,30	1,52	1,1	4,8	1,3
0,45	6,0	3,0	3,7	3,1	-	1,64	3,02	1,56	1,75	-	4,6	2,4

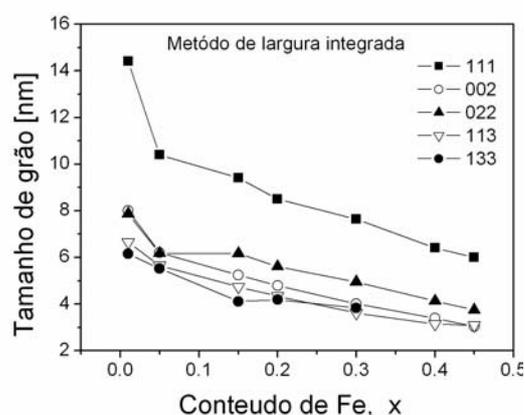


Figura 3.5: Tamanho aparente (D_V) na direção [*hkl*] em função do conteúdo de Fe.

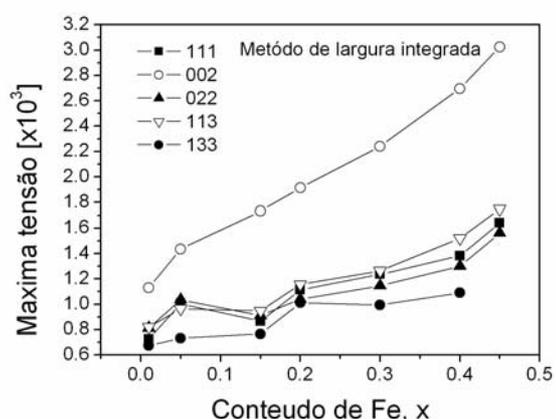


Figura 3.6. Máxima tensão nos planos *hkl* em função do conteúdo de Fe.

3.4.3.2 Método de Warren & Averbach

O método de Warren & Averbach foi aplicado seguindo o procedimento de Balzar [11]. Este procedimento também é conhecido como método de Double- Voigt (DV). Neste método, os perfis de difração medido e instrumental são descritos usando funções *pseudo Voigt*, e tamanho de cristalito e tensões foram obtidos seguindo o procedimento de Balzar [11]. O LaB_6 foi usado para extrair a contribuição instrumental ao perfil de difração. Para a análise DV foram usadas às reflexões (111) e (222), por ser as mais intensas. Os resultados são mostrados na tabela 3.2. Este método permite obter o tamanho de cristalito D_S , ponderado pela área, os valores estão na faixa de 3-10 nm. D_S diminui com o aumento de *x* (figura 3.7), a relação D_V/D_S também diminui com o

aumento de x . As tensões ε_{RMS} (para $L=50$ Å, um valor típico) aumentam com x (figura 3.8), e correspondem a valores entre $0,5$ e $2,5 \times 10^{-3}$, estes valores são comparáveis a outras ligas metálicas obtidas pelo mesmo processo de moagem mecânica [16-18].

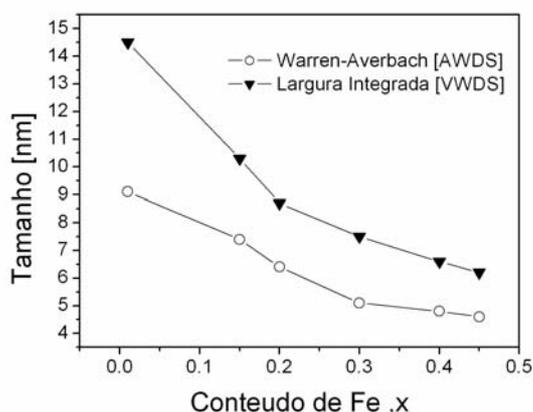


Figura 3.7. Tamanho de cristalito obtido por métodos de WA e IB das reflexões (hhh).

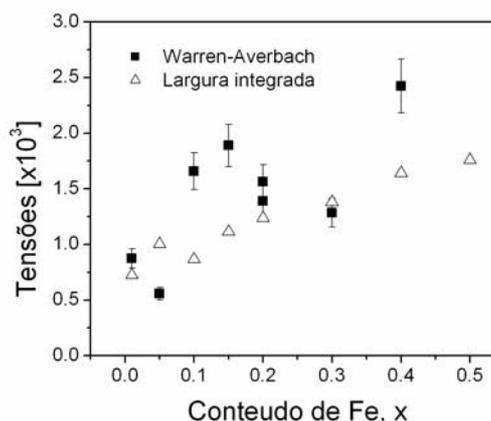


Figura 3.8. Tensões obtidas pelos diferentes métodos IA , WA .

3.5 Conclusões

O tamanho de cristalito, tensões e parâmetros de cela das ligas nanoestruturadas $Cu_{1-x}Fe_x$ ($0 < x < 0,5$) preparadas pelo método de moagem mecânica com o mesmo tempo de moagem, foram determinados a partir da análise do perfil de difração de raios X. Todas as amostras estudadas apresentam a estrutura cristalina $Cu-FCC$. O parâmetro de cela aumenta com o aumento do conteúdo de Fe (x). Não se observam fases puras de $\alpha-Fe$ ou $\gamma-Fe$, confirmando a solubilidade do Fe na estrutura FCC do Cu . O tamanho de cristalito diminui e as tensões aumentam quando aumenta o conteúdo de Fe . O tamanho de grão e tensões mostram uma forte anisotropia, segundo o determinado da anisotropia na largura de linha de difração. O tamanho aparente dos cristais obtidos pelo método de WA (ponderado pela área) esta na faixa de $3-10$ nm, enquanto o tamanho obtido pelo método da largura integrada (ponderado pelo volume) esta na faixa de 3 a 15 nm. Os valores das tensões obtidos por ambos métodos estão em bom acordo $0,5-2,5 \times 10^{-3}$.

Não é possível concluir deste estudo que a fase *FCC* existente nas ligas $Cu_{1-x}Fe_x$ ($0 < x < 0,5$) seja completamente homogênea. Medições de magnetoresistência sugerem a presença de agregados (clusters) ricos em *Fe* na matriz de *Cu* [4]. Foi possível extrair deste estudo um limite para o tamanho destes *clusters*, que em todos os casos seriam muito menores que o tamanho dos domínios cristalinos.

3.6 Referências

1. L. M. Socolovsky, F. H. Sánchez, K. Yasuna, A. Otsuki, K. Ishihara, P. H. Shingu: Hyperfine Interactions Vol. C3 (1998) p. 210-214
2. K. Uenishi, K. F. Kobayashi, S. Nasu, H. Katano, K. N. Ishihara, and P.H. Shingu: Z. Metallkd. Vol. 83 (1992) p. 132
3. V. G. Harris, K. M. Kemner, B. N. Das: Phys. Rev. B. Vol. 54 (1996) p. 6929
4. K. Sumiyama, T. Yoshitake and Y. Nakamura: J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 53 (1984) p. 3160
5. B. E. Warren, X-ray diffraction, (Reading: Addison-Wesley)
6. H. P. Klug and L. E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, 2nd ed. (New York, John Wiley, 1974)
7. J. I. Langford, R. Delhez, Th. H. de Keijser, J. Mittemeijer: Aust. J. Phys. Vol. 41, (1988) p. 173
8. Langford, J. I.: J. Appl. Cryst. Vol. 11 (1978) p.10
9. Th. H de Keijser, J. I. Langford, E.J. Mittemeijer, A. Voggel: J. Appl. Cryst. Vol. 15 (1982) p. 308
10. S. Enzo, G. Fagherazzi, A. Benedetti, S. Polizzi: J. Appl. Cryst. Vol. 21 (1988) p. 536
11. D. Balzar, H. Ledbetter: J. Appl. Cryst. Vol. 26 (1993) p. 97
12. R. Stokes, Proc. Phys. Soc. Vol. A61 (1948) p. 382
13. J. Rodriguez-Carvajal: Phys. B Vol. 192 (1993), 55
14. Stefan Krumm. Institut für Geologie. www.geol.uni-erlangen.de
15. R. Yavari, P. J. Desre, and T. Benameur: Phys. Rev. Lett. Vol. 68 (1990) p. 2235
16. Cheary, R. W. & Coelho, A. A. (1992). J Appl. Cryst. 25, 109 – 121
17. J. Eckert, J. C. Holzer, W. L. Johnson: J. Appl. Phys. Vol. 73 (1993) p. 131.

Capítulo 4

Estudos estruturais dos

compostos $R_3M_4Sn_{13}$

(R = terra rara, M = *Co e Ir*)

4.1 Introdução

As propriedades físicas e estruturais da série de intermetálicos $R_3Rh_4Sn_{13}$ (R = terra rara, Ca ou Sr) foram sistematicamente estudadas nos últimos anos [1-3]. Esta série de compostos inclui supercondutores, férmions pesados, materiais magnéticos e metais paramagnéticos. Duas fases diferentes existem para esta série de compostos: fases I e I' [4, 5]. Os compostos com $R=Eu, Yb, Ca, Sr$ e Th cristalizam com uma estrutura cúbica primitiva $Pm-3n$ (fase I), e parâmetros de cela $a \sim 9,7$ Å. Os compostos com terras raras trivalentes apresentam uma superestrutura cúbica de corpo centrado com $a' \sim 2a$ ou tetragonal com $a' \sim \sqrt{2}a$ e $c \sim a$ (fase I') [5, 6]. As superestruturas não foram resolvidas, mas uma descrição em termos da fase I foi dada por Miraglia *et al.* [6].

Uma série de compostos inéditos $R_3M_4Sn_{13}$ (R = terra rara, $M= Co$ e Ir) foram crescidos pelo Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos (GPOMS) do IFGW-Unicamp. Estes compostos apresentam propriedades físicas muito interessantes. Os compostos $Ce_3(Ir, Co)_4Sn_{13}$ exibem um comportamento de férmions pesados com ordenamento antiferromagnético abaixo de 2 K e o $La_3Co_4Sn_{13}$ é supercondutor com $T_c = 2,4$ K [7]. Os compostos $Gd_3Co_4Sn_{13}$ e $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ apresentam um comportamento antiferromagnético com $T_N < 20$ K [8-10]. Esta série de compostos constitui um sistema favorável para estudar a influência do raio iônico e da valência das terras raras sobre as ligações neste tipo de estrutura. Uma determinação precisa das estruturas cristalinas destes compostos é um requisito básico para entender melhor as propriedades físicas dos mesmos, em particular o comportamento magnético das terras raras.

Neste capítulo vamos a apresentar um estudo estrutural sistemático da série de compostos $R_3M_4Sn_{13}$ (R = terra rara, $M= Co$ ou Ir) usando difração de raios X de monocristais a temperatura ambiente e difração de pó em função da temperatura (20- 300 K).

4.2 Experimental

4.2.1 Crescimento dos cristais

Monocristais de $R_3Co_4Sn_{13}$ ($R=La, Ce, Pr, Nd, Gd$ e Yb) e $R_3Ir_4Sn_{13}$ ($R=La, Ce, Pr, Nd$ e Eu) foram crescidos pelo *Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos (GPOMS) do IFGW da Unicamp* usando o método de fluxo de Sn [11]. Basicamente o método de fluxo metálico consiste no crescimento de monocristais num meio com um solvente de baixo ponto de fusão (Sn). Reagentes de alta pureza R (terra rara), M (Co ou Ir) e Sn são misturados na proporção 1:1,3:20 ($R: M: Sn$), e colocados num cadinho de alumina [10]. O cadinho de alumina é colocado num tubo de quartzo em vácuo de $\sim 10^{-3}$ Torr e levado a fusão a 1100 °C, logo se esfria lentamente para permitir o crescimento dos cristais. O excesso de Sn foi removido mecanicamente. O estanho restante foi removido dos cristais usando uma solução de ácido nítrico e clorídrico, a temperatura ambiente. As dimensões dos cristais obtidos, vão desde as décimas de mm até ~ 7 mm; apresentando todos eles uma morfologia bem definida.

4.2.2 Difração de pó

As medidas de difração de pó foram realizadas no *Laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios X (LCARX) do IFGW- Unicamp*, usando um difratômetro *Rigaku DMAX/2000*, com radiação $CuK\alpha$ e monocromador de grafite no feixe difratado. Um criostato com ciclo fechado de He foi usado para esfriar as amostras a baixas temperaturas [20-300 K]. Os parâmetros estruturais foram obtidos por refinamento *Rietveld* usando o programa *Fullprof* [12].

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A composição química dos cristais foi analisada por *EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)*, no *Centro Atômico Constituyentes (CAC)- CNEA- Buenos Aires-Argentina*, usando um microscópio eletrônico de varredura (SEM) PHILIPS 515, equipado com um detector EDS. A análise foi realizada com uma voltagem de aceleração de 20 kV e coleta de 30 s. Os resultados

confirmam a presença dos três elementos *R-Ir (Co)-Sn* em toda a série de amostras, com uma relação aproximada 3:4:13. Pequenos desvios dessa estequiometria não são detectados por esta técnica. A composição para toda a série de compostos concorda com a obtida através do refinamento dos dados de monocristais. Observa-se também uma distribuição homogênea dos elementos nas amostras. A figura 4.1 mostra as imagens de dois destes cristais obtidas com o microscópio eletrônico de varredura (*SEM*), e a análise elemental *EDS* para o $Ce_3Ir_4Sn_{13}$.

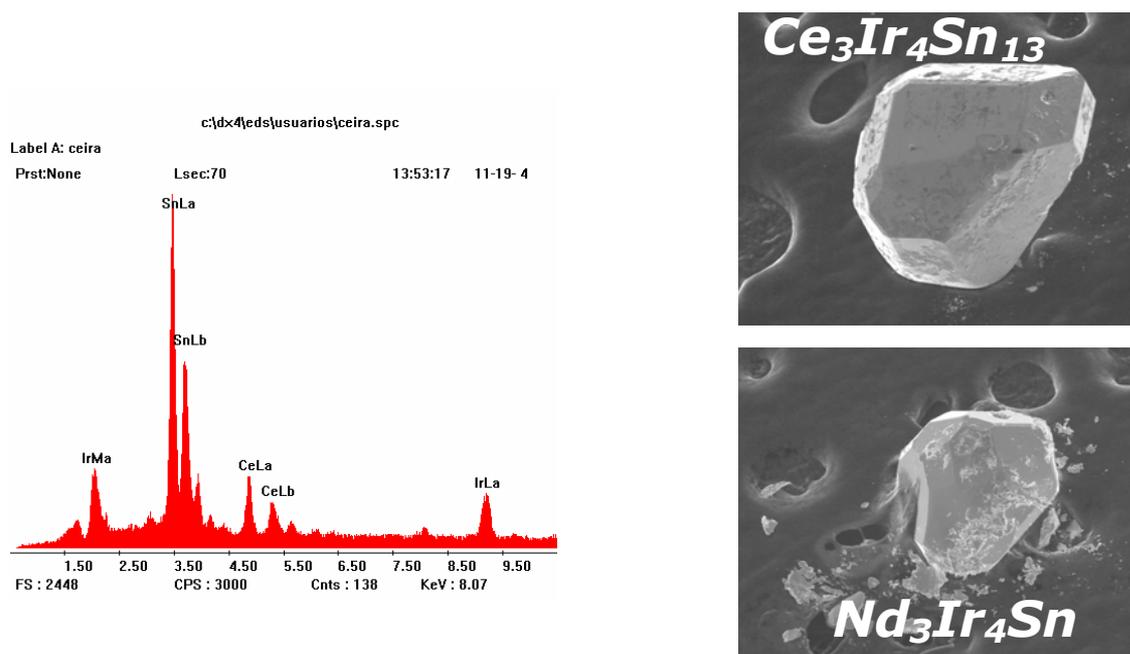


Figura 4.1. Imagens obtidas com um microscópio eletrônico de varredura (*SEM*) dos cristais $Ce_3Ir_4Sn_{13}$ e $Nd_3Ir_4Sn_{13}$. Análise elemental para o $Ce_3Ir_4Sn_{13}$ (esquerda).

4.2.4 Difração de raios X de monocristais

Os dados de difração foram coletados a temperatura ambiente usando um difratômetro *Enraf Nonius KappaCCD*, com detector de área *CCD* e radiação de *Moka* ($\lambda = 0,7103$), descrito no capítulo 2. As medidas foram realizadas no *Laboratório de Pequenas Moléculas no IFSC-USP*. Devido à alta absorção apresentada pelos compostos, foram medidos cristais com dimensões menores a 0,2 mm. Os cristais foram colados com resina epóxi nos extremos de fibras

de vidro. Todos os dados foram adquiridos até 28° em θ . O método de coleta de dados foi de varredura em ω com passo de 2° e tempos de exposição de 20 a 40 segundos. Os dados foram coletados usando o programa *COLLECT* [13]. O “scaling”, indexação, refinamento da cela unitária e integração das intensidades foram feitos com os programas *HKL SCALEPACK* e *DENZO* [14]. Os parâmetros de cela finais foram refinados usando todas as reflexões medidas. Os dados foram corrigidos por absorção usando o método de *Multiscan* [15]. As estruturas cristalinas foram resolvidas e refinadas usando o programa *SHELX-97* [16]. Outros programas usados para a análise dos dados e representação das estruturas cristalinas foram: *WINGX* [17], *BALL&STICK* [18], *PLATON* [19] e *DIAMOND* [20].

4.3 Resultados

4.3.1 Difração de raios X de monocristais da série $R_3Co_4Sn_{13}$

A figura 4.2 mostra uma imagem de difração e as reflexões indexadas para o composto $Yb_3Co_4Sn_{13}$. Os dados de difração de todos os compostos $R_3Co_4Sn_{13}$ ($R=La, Ce, Pr, Nd, Gd$ e Yb) foram indexados com uma cela cúbica primitiva, com parâmetro de cela $a \sim 9,5-9,7$ Å. As extinções sistemáticas: (hhl) com $l \neq 2n$ são compatíveis com o grupo espacial $Pm-3n$ (centrossimétrico). As estruturas cristalinas foram resolvidas por métodos diretos usando o programa *ShelX-97* [16]. Refinaram-se posições atômicas, fator de extinção e parâmetros de deslocamentos atômicos anisotrópicos para todos os átomos. Detalhes da coleta de dados, parâmetros de cela e índices do refinamento são mostrados na tabela 4.1. Posições atômicas, parâmetros de deslocamento atômico e distâncias interatômicas são mostrados nas tabelas 4.2 e 4.3.

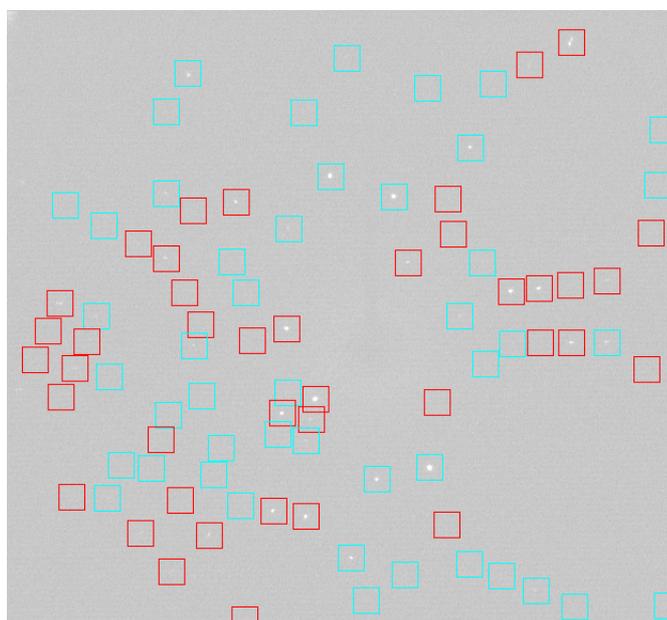


Figura 4.2. Imagem de difração de monocristal $Yb_3Co_4Sn_{13}$. Os quadrados correspondem à indexação das reflexões. As cores dos quadrados identificam reflexões parciais (aquelas que estão em mais de uma imagem adquirida) das totais (vermelho).

Tabela 4.1. Coleta de dados e refinamento dos compostos $R_3Co_4Sn_{13}$

	Yb	Gd	Nd	Pr	Ce	La
<i>Fórmula</i>	$Yb_3Co_4Sn_{13}$	$Gd_3Co_4Sn_{13}$	$Nd_3Co_4Sn_{13}$	$Pr_3Co_4Sn_{13}$	$Ce_3Co_4Sn_{13}$	$La_3Co_4Sn_{13}$
<i>Peso fórmula</i>	2297,82	2250,45	2211,42	2201,43	2199,06	2198,42
<i>Sistema cristalino</i>	Cubic	Cubic	Cubic	Cubic	Cubic	Cubic
<i>Grupo espacial</i>	Pm-3n	Pm-3n	Pm-3n	Pm-3n	Pm-3n	Pm-3n
<i>Cela (Å)</i>	9,5310(5)	9,5180(5)	9,5650(4)	9,5825(5)	9,6020(4)	9,6420(5)
<i>Volume (Å³)</i>	865,80 (1)	862,26 (1)	875,09 (1)	879,91 (1)	885,29 (1)	896,40 (1)
<i>Fórmulas por cela</i>	2	2	2	2	2	2
ρ (gr/cm ³)	8,81	8,67	8,39	8,31	8,25	8,13
<i>Radiação</i>	Mo Ka					
<i>No. de reflexões para a cela</i>	391	1441	681	1212	409	1755
θ range (°)	2,91-27,48	2,91-27,48	0,99-27,48	2,91-27,48	2,91-27,48	2,91-27,48
μ (mm-1)	38,1	33,5	30,5	29,8	29,1	28,3
<i>Temperatura (K)</i>	295 (2)	295 (2)	295 (2)	295 (2)	295 (2)	295 (2)
<i>Forma</i>	Prisma	Fragmento	Prisma	Fragmento	Fragmento	Prisma
<i>Tamanho (mm)</i>	0,07x0,07x0,07	0,02x0,06x0,08	0,1x0,1x0,1	0,08x0,1x0,2	0,04x0,08x0,14	0,1x0,1x0,24

Coleta de dados

<i>Difratômetro</i>	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
<i>Método de coleta</i>	$\phi + \omega$ scans					
<i>Correção abs.</i>	Multiscan	Multiscan	-	Multiscan	Multiscan	Multiscan
T_{min}	0,014	0,08	-	0,03	0,10	0,029
T_{max}	0,032	0,22	-	0,10	0,27	0,061
<i>No. refl. medidas</i>	590	2431	598	2059	2770	2636
<i>No. refl. indep.</i>	198	201	201	204	207	206
<i>No. refl. obs</i>	166	188	194	192	195	182
<i>Critério refl. Obs.</i>	$F^2 > 2\sigma(F^2)$	"	"	"	"	"
<i>Rmerge</i>	0,053	0,079	0,036	0,055	0,071	0,060
θ_{max}	27,5	27,4	27,5	27,5	27,4	27,3
h, k, l	$-12 \leq h \leq 12$	$-10 \leq h \leq 10$	$-12 \leq h \leq 12$	$-12 \leq h \leq 12$	$-12 \leq h \leq 8$	$-12 \leq h \leq 7$
	$-8 \leq k \leq 8$	$-12 \leq k \leq 10$	$-8 \leq k \leq 8$	$-12 \leq k \leq 8$	$-12 \leq k \leq 6$	$-12 \leq k \leq 6$
	$-8 \leq l \leq 8$	$-11 \leq l \leq 7$	$-8 \leq l \leq 8$	$-9 \leq l \leq 12$	$-12 \leq l \leq 11$	$-12 \leq l \leq 11$

Refinamento

$R1[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,044	0,029	0,026	0,031	0,028	0,028
$wR2(F^2)$	0,107	0,075	0,060	0,085	0,069	0,064
<i>S</i>	1,097	1,158	1,206	1,159	1,141	1,356
<i>No. reflexões</i>	198	201	201	204	207	206
<i>No. parâmetros</i>	12	12	12	13	12	12
$\Delta\rho_{max}$ (e Å ⁻³)	2,49	1,75	1,53	1,47	1,91	1,07
$\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	-5,29	-2,31	-2,01	-1,96	-2,1	-0,88
<i>Extinção</i>	SHELXL	SHELXL	SHELXL	SHELXL	SHELXL	SHELXL

$$R1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|, \quad wR2 = \sqrt{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2}, \quad GooF = S = \sqrt{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)} \quad \text{onde } n$$

é o número de reflexões e p é o número de parâmetros refinados

Tabela 4.2. Coordenadas atômicas e deslocamentos atômicos anisotrópicos U_{ij} (Å^2) para $R_3Co_4Sn_{13}$.

Atom	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{eq}
Sn1	2a	0,0000	0,0000	0,0000	0,034 (2)	0,034 (2)	0,034 (2)	0,000	0,034 (2)
Yb	6d	0,2500	0,5000	0,0000	0,020 (1)	0,015 (1)	0,015 (1)	0,000	0,017 (1)
Co	8e	0,2500	0,2500	0,2500	0,013 (1)	0,013 (1)	0,013 (1)	0,000	0,013 (1)
Sn2	24k	0,3033 (2)	0,1572 (2)	0,0000	0,023 (1)	0,015 (1)	0,013 (1)	0,002 (1)	0,017 (1)
Sn1	2a	0,0000	0,0000	0,0000	0,019 (1)	0,019 (1)	0,019 (1)	0,000	0,019 (1)
Gd	6d	0,2500	0,5000	0,0000	0,015 (1)	0,010 (1)	0,010 (1)	0,000	0,012 (1)
Co	8e	0,2500	0,2500	0,2500	0,009 (1)	0,009 (1)	0,009 (1)	0,000	0,009 (1)
Sn2	24k	0,3047 (1)	0,1571 (1)	0,0000	0,023 (1)	0,009 (1)	0,009 (1)	0,005 (1)	0,014 (1)
Sn1	2a	0,0000	0,0000	0,0000	0,018 (1)	0,018 (1)	0,018 (1)	0,000	0,018 (1)
Nd	6d	0,2500	0,5000	0,0000	0,014 (1)	0,011 (1)	0,011 (1)	0,000	0,012 (1)
Co	8e	0,2500	0,2500	0,2500	0,009 (1)	0,009 (1)	0,009 (1)	0,000	0,009 (1)
Sn2	24k	0,3039 (1)	0,1570 (1)	0,0000	0,024 (1)	0,011 (1)	0,009 (1)	0,004 (1)	0,015 (1)
Sn1	2a	0,0000	0,0000	0,0000	0,021 (1)	0,021 (1)	0,021 (1)	0,000	0,021 (1)
Pr	6d	0,2500	0,5000	0,0000	0,016 (1)	0,013 (1)	0,013 (1)	0,000	0,014 (1)
Co	8e	0,2500	0,2500	0,2500	0,011 (1)	0,011 (1)	0,011 (1)	0,000	0,011 (1)
Sn2	24k	0,3034 (1)	0,1568 (1)	0,0000	0,027 (1)	0,014 (1)	0,012 (1)	0,004 (1)	0,017 (8)
Sn1	2a	0,0000	0,0000	0,0000	0,017 (1)	0,017 (1)	0,017 (1)	0,000	0,017 (1)
Ce	6d	0,2500	0,5000	0,0000	0,013 (1)	0,010 (1)	0,010 (1)	0,000	0,011 (1)
Co	8e	0,2500	0,2500	0,2500	0,009 (1)	0,009 (1)	0,009 (1)	0,000	0,009 (1)
Sn2	24k	0,3031 (1)	0,1569 (1)	0,0000	0,025 (1)	0,011 (1)	0,009 (1)	0,005 (1)	0,015 (1)
Sn1	2a	0,0000	0,0000	0,0000	0,019 (1)	0,019 (1)	0,019 (1)	0,000	0,019 (1)
La	6d	0,2500	0,5000	0,0000	0,017 (1)	0,013 (1)	0,013 (1)	0,000	0,014 (1)
Co	8e	0,2500	0,2500	0,2500	0,012 (1)	0,012 (1)	0,012 (1)	0,000	0,012 (1)
Sn2	24k	0,3019 (1)	0,1569 (1)	0,0000	0,029 (1)	0,004 (1)	0,012 (1)	0,005 (1)	0,019 (1)

Tabela 4.3. Distâncias interatômicas [Å] para $R_3Co_4Sn_{13}$.

	Átomo	La	Ce	Pr	Nd	Gd	Yb
R [CN=16]	4 x R-Sn ₂	3,345 (1)	3,333 (1)	3,328 (1)	3,321 (1)	3,305 (1)	3,306 (1)
Cubooctaedro	4 x R-Co	3,409 (1)	3,395 (1)	3,388 (1)	3,382 (1)	3,365 (1)	3,370 (1)
distorcido	8 x R-Sn ₂	3,428 (1)	3,407 (1)	3,398 (1)	3,390 (1)	3,369 (1)	3,382 (1)
Co [CN=6]	6 x Co-Sn ₂	2,620 (0)	2,611 (1)	2,607 (0)	2,603 (1)	2,591 (1)	2,592 (1)
Prisma trigonal	CoSn ₆						
Sn ₁ [CN=12]	12 x Sn ₁ -Sn ₂	3,280 (1)	3,277 (1)	3,273 (1)	3,271 (1)	3,263 (1)	3,256 (2)
Icosaedro	Sn(1)Sn(2) ₁₂						
Sn ₂	2 x Sn ₂ -Co	2,620 (1)	2,611 (1)	2,607 (0)	2,603 (1)	2,591 (1)	2,592 (1)
	1 x Sn ₂ -Sn ₂	3,026 (2)	3,015 (1)	3,006 (2)	3,003 (1)	2,991 (2)	2,997 (3)
	2 x Sn ₂ -Sn ₂	3,243 (2)	3,216 (1)	3,207 (2)	3,194 (1)	3,168 (2)	3,187 (3)
	1 x Sn ₂ -Sn ₁	3,280 (1)	3,277 (1)	3,273 (1)	3,271 (1)	3,263 (1)	3,256 (2)
	1 x Sn ₂ -R	3,345 (1)	3,333 (1)	3,328 (1)	3,321 (1)	3,305 (1)	3,306 (5)
	2 x Sn ₂ -R	3,428 (1)	3,407 (1)	3,398 (1)	3,390 (1)	3,369 (1)	3,382 (1)

Tabela 4.4. Resultados do refinamento da ocupação do sítio Sn(1) do Yb₃Co₄Sn₁₃

Yb ₃ Co ₄ Sn ₁₃	SnYb ₃ Co ₄ Sn ₁₂	Sn _{0,86} Yb ₃ Co ₄ Sn ₁₂	Sn _{0,7} Co _{0,3} Yb ₃ Co ₄ Sn ₁₂
REFINAMENTO			
R[F ² >4σ(F ²)]	0,044	0,040	0,040
wR(F ²)	0,107	0,090	0,092
S	1,097	1,16	1,008
Reflexões usadas	198	198	198
Parâmetros refinados	12	13	14
Δρ _{max} (e Å ⁻³)	2,49	2,18	2,18
Δρ _{min} (e Å ⁻³)	-5,29	-2,02	-2,02
Ocup. Sn(1)	1	0,86	70%Sn+30%Co

Para o composto Yb₃Co₄Sn₁₃ o mapa de *Fourier* de diferenças $|F_o - F_c|$, ao final do refinamento, mostra um importante pico residual, com uma densidade de carga negativa ($\Delta\rho = -5,3$ e Å⁻³) no sítio do átomo Sn (1). O deslocamento atômico do Sn(1) também resulta muito alto comparado com os outros compostos da série, isto indica a presença de vacâncias de Sn ou a substituição de Sn por átomos mais leves (Co). Devido a que o entorno de Sn(1) e Co são muito diferentes o mais provável é a presença de vacâncias de Sn(1). O refinamento da ocupação do sítio de Sn(1) ou a substituição por Co melhora os índices do refinamento [ver Tabela 4.4]. O refinamento da ocupação dos outros átomos não melhora os índices do refinamento. Os outros compostos da série não apresentam picos residuais significativos no mapa de *Fourier*.

4.3.1.1 Estrutura cristalina da série R₃Co₄Sn₁₃

Toda a série de compostos R₃Co₄Sn₁₃ (R=La, Ce, Pr, Nd, Gd e Yb) cristalizam com uma cela cúbica primitiva, grupo espacial *Pm-3n*. A cela unitária contém duas fórmulas unitárias do composto (40 átomos por cela), com 4 átomos na unidade assimétrica [ver Tabela 4.2]. Dois átomos de Sn(1) ocupam a posição 2a (0 0 0), seis terras raras R ocupam a posição 6d (1/4 1/2 0), oito átomos de Co a posição 8e (1/4 1/4 1/4) e 24 átomos de Sn(2) a posição 24k (x y 0). A figura 4.3 mostra o conteúdo da cela unitária e os poliedros de coordenação. O poliedro de coordenação da terra rara R (simetria do sítio tetragonal -42m) é um cubo-octaedro distorcido com 4 átomos de

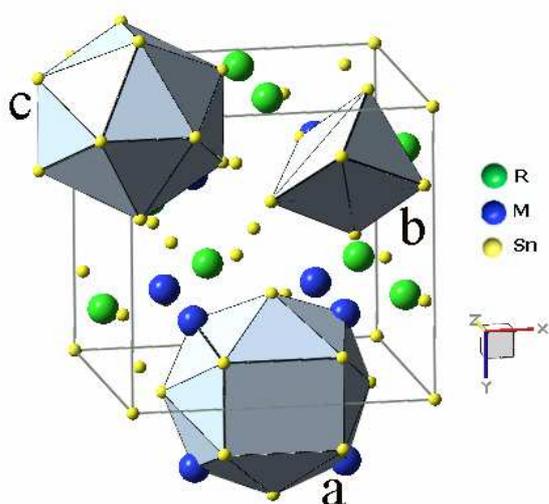


Figura 4.3. Poliedros de coordenação ao redor do átomo *R* (a), do átomo de *Co* (b) e do átomo *Sn(I)* (c).

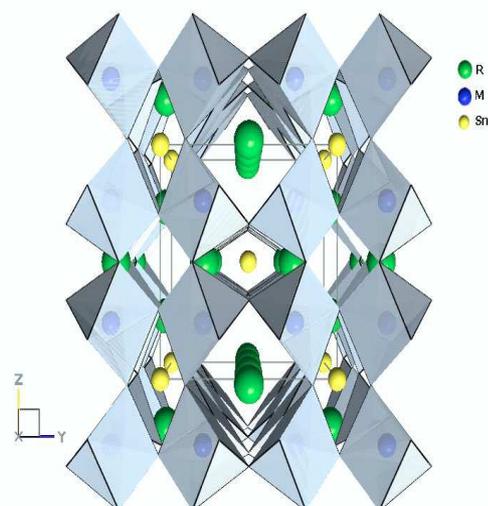


Figura 4.4. Arranjo de prismas trigonais $CoSn_6$

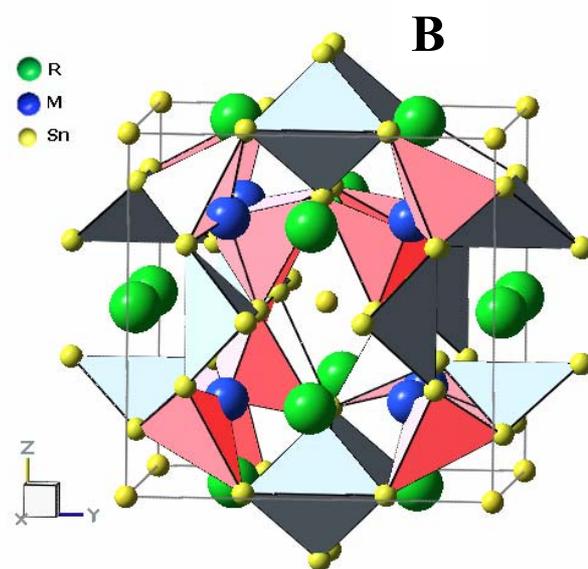
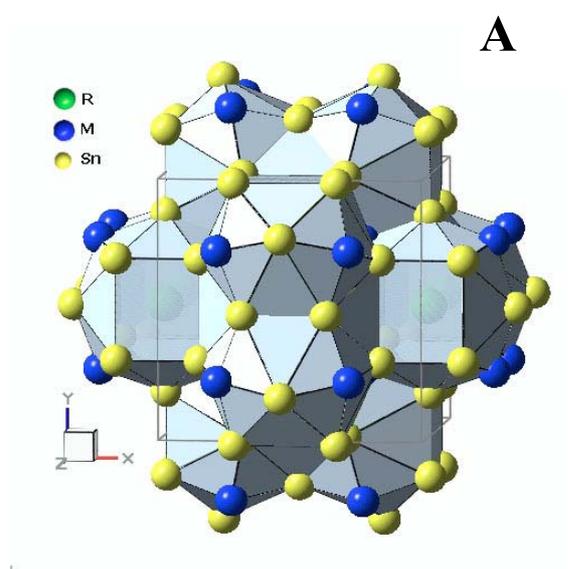


Figura 4.5. A- Poliedros $[RCo_4Sn_{12}]$ e $[SnSn_{12}]$. B- Buracos ESn_4 [Cinza] e $ECoSn_3$ [vermelho]

Co adicionais nas faces opostas [RCO_4Sn_{12}], formando um poliedro do tipo *Frank & Kasper* (CN= 16) [21]. O poliedro de coordenação ao redor dos átomos $Sn(1)$ (sítio de simetria cúbica $m-3$) é um icosaedro distorcido $Sn(1)Sn(2)_{12}$ [CN= 12], com 12 $Sn(2)$ eqüidistantes. O poliedro de coordenação do Co (simetria do sítio 32) é um prisma trigonal.

A estrutura cristalina dos compostos $R_3Co_4Sn_{13}$ pode ser descrita de diversos modos:

- i. Uma rede de prismas trigonais $CoSn_6$ unidos pelos vértices. Esta rede gera sítios icosaedrais e cubo-octaedrais os quais são ocupados pelos átomos de $Sn(1)$ e R , respectivamente. Estes dois átomos formam uma sub-rede $R_3Sn(1)$ com um arranjo atômico típico de uma estrutura tipo $Al_5(Cr_3Si)$ [Figura 4.4].
- ii.- Um arranjo compacto de poliedros de diferentes tipos. Cubo-octaedros deformados com 4 cobaltos adicionais [$RCO_4 Sn_{12}$] e icosaedros distorcidos [$Sn(1)Sn(2)_{12}$] com buracos tetraedrais de dois tipos entre eles: ESn_4 e $ECoSn_3$ [Figura 4.5]. Este arranjo é diferente do usado para descrever o composto $Yb_3Rh_4Sn_{13}$ [5], onde a estrutura é descrita mediante um arranjo compacto de cubo-octaedros deformados $YbSn_{12}$ (CN= 12), icosaedros $SnSn_{12}$ (CN= 12) e prismas trigonais $RhSn_6$, (CN= 6) com buracos tetraedrais ESn_4 entre eles. Não é possível usar esta descrição para os compostos $R_3Co_4 Sn_{13}$ devido a que os átomos de cobalto ficam dentro da esfera de coordenação da terra rara (CN= 16).

4.3.1.2 Parâmetros de cela da série $R_3Co_4Sn_{13}$

A figura 4.6 mostra os parâmetros de cela da série $R_3Co_4Sn_{13}$ em função do raio iônico é do número atômico. Os valores de monocristais coincidem com os obtidos da difração de pó. Os parâmetros de cela decrescem monotonicamente com o aumento do número atômico da terra rara (contração dos lantanídeos), o composto de Yb não segue o mesmo comportamento que as outras terras raras. Este comportamento anômalo para o composto de Yb pode estar relacionando com um estado de valência diferente do Yb (+2) respeito das outras terras raras (+3). Medidas magnéticas confirmam o comportamento catiônico das terras raras [7-10]. O parâmetro de cela do composto de Yb intersecta a curva a vs raio iônico seguida pelos compostos R^{3+} para $r \sim 1,07 \text{ \AA}$, isto corresponderia a uma valência para o Yb de $\sim 2,4$ (considerando uma dependência linear do raio iônico com a valência, $r(2+)= 1,14 \text{ \AA}$ e $r(3+)= 1,042 \text{ \AA}$ tabelas de Shannon CN= 9).

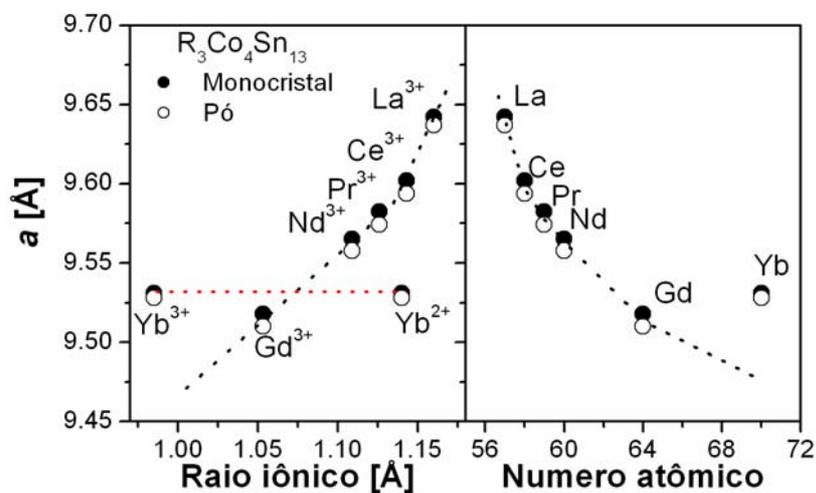


Figura 4.6: Parâmetros de célula para a série $R_3Co_4Sn_{13}$ em função do número atômico e do raio iônico.

4.3.1.3 Distâncias inter atômicas para a série $R_3Co_4Sn_{13}$

A figura 4.7 mostra as distâncias interatômicas em função do parâmetro de célula e do raio iônico. Todas as distâncias diminuem de forma não-linear quando o raio iônico da terra rara R decresce. As distâncias variam quase-linearmente com o parâmetro de célula para os compostos R^{3+} . As distâncias para o composto de Yb^{2+} são menores em $\sim 0,015-0,025$ Å aos valores extrapolados da curva seguida pelos compostos R^{3+} . Esta diferença indica uma dependência das distâncias interatômicas com a valência da terra rara.

Cubo-octaedro RCo_4Sn_{12} . O poliedro de coordenação da terra rara R resulta um cubo-octaedro distorcido com 4 átomos de Co adicionais localizados nas faces opostas [RCo_4Sn_{12}] ($CN=16$). A terra rara R tem 4 estanho como primeiros vizinhos a $\sim 3,0-3,3$ Å [Figura 4.8], seguidos de 4 cobaltos ($\sim 3,36-3,39$ Å) localizados em um plano com normal na direção do eixo de maior simetria e 8 estanho mais distantes. As distâncias $R-Co$ são maiores que a soma dos

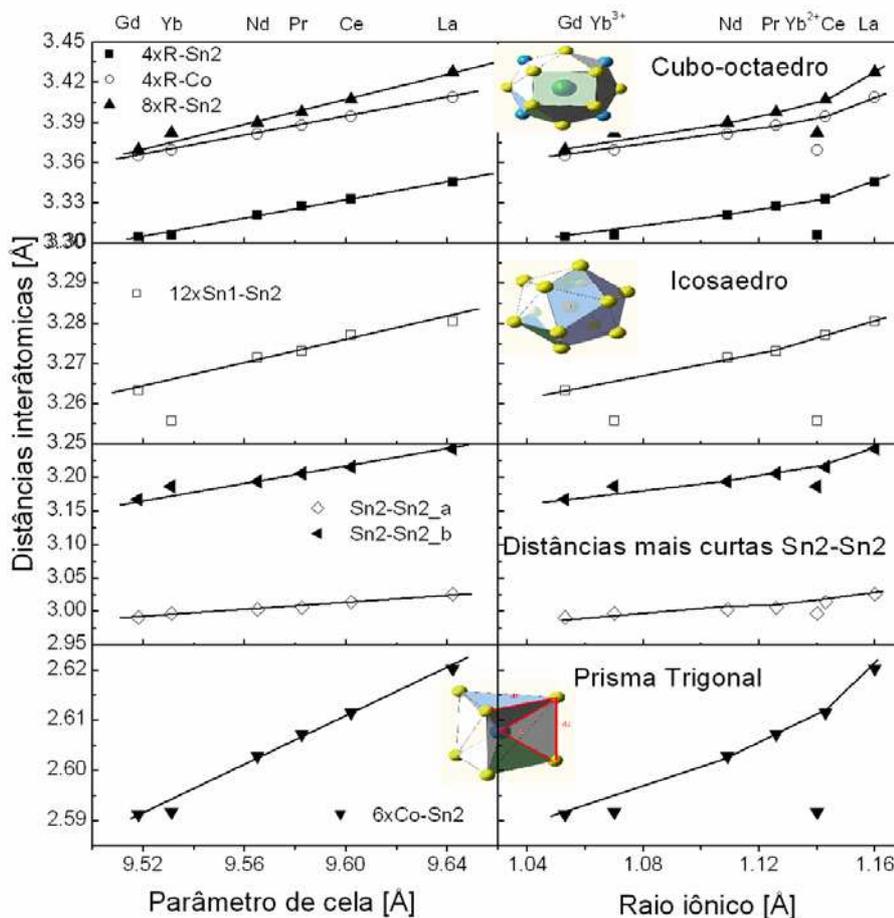


Figura 4.7. Distâncias interatômicas em função do parâmetro de célula e do raio iônico.

raios metálicos. O cobalto nesta série de compostos fica dentro da esfera de coordenação da terra rara, caso diferente da série $R_3Rh_4Sn_{13}$. Os elipsóides de vibração térmica das terras raras estão levemente alongados (~10-15 %) na direção do eixo de simetria tetragonal.

A figura 4.9 mostra a simetria do sítio da terra rara, a qual é importante no estudo dos efeitos do campo cristalino sobre o momento magnético da terra rara. A simetria do sítio é tetragonal ($-4m2$); com um eixo de roto-inversão de ordem 4 em uma das direções principais do cubo([001]), dois planos de reflexão “ m ” perpendiculares as direções restantes ([100] e [010]) e dois eixos de simetria de ordem 2 (perpendiculares entre si e ao eixo de ordem 4) na direção das diagonais das faces do cubo ([110] e [1-10]). A célula unitária contém 6 átomos R localizados nas

faces do cubo, com a orientação do eixo 4 na direção da normal as faces. De modo que não se observa anisotropia na orientação dos momentos magnéticos da terra rara R.

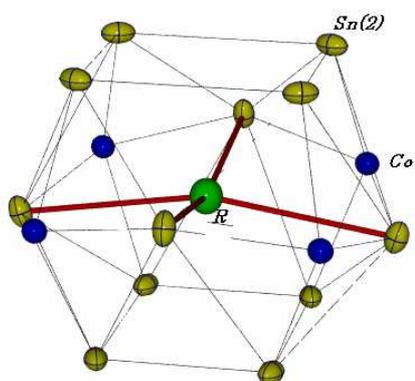


Figura 4.8. Poliedro de coordenação da terra rara R. As ligações dos 4 Sn primeiros vizinhos são mostrados.

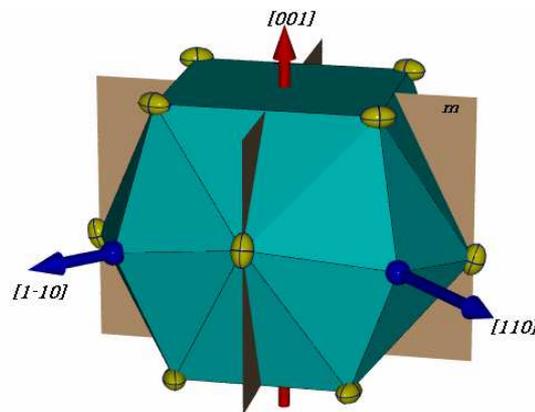


Figura 4.9. Elementos de simetria do sítio da terra rara.

Icosaedro $Sn(1)Sn(2)_{12}$. O poliedro de coordenação do $Sn(1)$ é um icosaedro distorcido, com

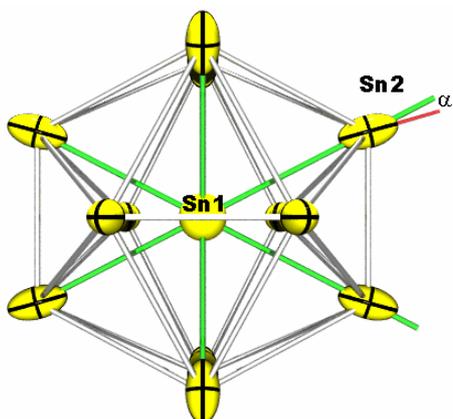


Figura 4.10. Poliedro de coordenação $Sn(1)Sn(2)_{12}$.

12 $Sn(2)$ equidistantes [figura 4.10]. As faces do icosaedro consistem de 8 triângulos equiláteros e 12 triângulos não- equiláteros, o que gera a distorção do icosaedro. As distâncias de coordenação $Sn(1)-Sn(2)$ variam com R no intervalo 3,26-3,28 Å. Estas distâncias são as que menos variam com o raio atômico de R . A diminuição da distância $Sn(1)-Sn(2)$ para o composto de Yb indica uma diminuição do tamanho do $Sn(1)$, o que pode significar um aumento da carga catiônica do $Sn(1)$. A vibração térmica dos átomos $Sn(1)$ é isotrópica, imposta

pela simetria cúbica do sítio. Já os elipsóides de vibração térmica dos $Sn(2)$ são muito alongados (40-70 % maior que o eixo mais curto), com o eixo maior formando um pequeno ângulo ($\alpha \sim 10-$

12°) com a direção $Sn(1)$ - $Sn(2)$. As amplitudes médias da vibração térmica dos $Sn(1)$ e $Sn(2)$ são da mesma ordem.

Prismas trigonais $CoSn_6$. Um prisma trigonal “ideal” é construído por dois triângulos equiláteros paralelos (de lado s) separados por uma distância h , com um eixo de simetria de ordem 3 passando pelo centro dos triângulos [Inserção na Figura 4.11]. As distorções do prisma trigonal (que conservam o eixo de simetria 3) podem ser descritas por duas grandezas: s/h é o ângulo de giro ϕ entre os triângulos [22]. Para um prisma trigonal “ideal” $s/h=1$ e $\phi=0$. Os prismas trigonais $CoSn_6$ na série $R_3Co_4Sn_{13}$ estão levemente distorcidos com $s/h\sim 1,1$ e $\phi\sim 2-2,6^\circ$ (figura 4.11). Entretanto, esta distorção resulta maior que a observada para a série $R_3Rh_4Sn_{13}$ ($\phi<1^\circ$). O aumento de tamanho de R é acomodado principalmente mediante a rotação dos prismas ao redor das diagonais do cubo, mantendo a relação s/h quase-inalterada, como mostra a figura 4.11. As distâncias de coordenação Co - Sn são as menores na estrutura $\sim 2,59$ - $2,62$ Å, e resultam menores que a soma dos raios metálicos $1,25$ (Co)+ $1,58$ (Sn)= $2,83$ Å e próximas a soma dos raios covalentes $1,16$ (Co)+ $1,40$ (Sn)= $2,56$ Å [23]. Isto indica um forte caráter covalente do enlace Co - Sn . No composto de Yb , as distâncias Co - Sn são menores que as dos compostos com terras raras trivalentes. Isto indica que o tamanho do sítio de Co depende da valência da terra rara.

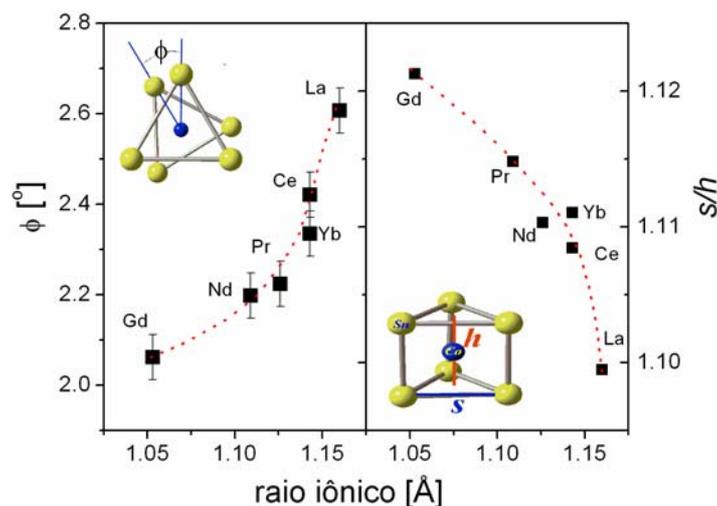


Figura 4.11. Distorção dos prismas $CoSn_6$

4.3.2 Difração de pó em função da temperatura da série $R_3Co_4Sn_{13}$

Medidas de difração de raios X em função da temperatura [20 -300 K] foram realizadas para toda a série $R_3Co_4Sn_{13}$. Os dados foram coletados entre $24-105^\circ$ em 2θ , com passo de $0,02^\circ$. Para $R= La, Ce, Pr, Nd$ e Gd a $T= 20$ K podem observar-se claramente picos “extras”, de baixa intensidade, que não pertencem à fase cúbica primitiva $Pm-3n$ observada a temperatura ambiente. A figura 4.12 mostra o resultado do refinamento Rietveld, na sub-cela $Pm-3n$, para o $Pr_3Co_4Sn_{13}$. Todas as reflexões podem ser indexadas com uma “supercela” cúbica de corpo centrado (condições de reflexão $h+k+l= 2n$), com parâmetro de cela aproximadamente o dobro daquele da cela primitiva [Figura 4.12]. Não se observam reflexões de superestrutura para o composto de Yb .

A figura 4.13-A mostra a evolução com a temperatura da reflexão de superestrutura mais intensa ($3\ 3/2\ 1/2$). A temperatura de transição de fase T_S [tabela 4.5] foi obtida da extrapolação da curva da intensidade integrada ($3\ 3/2\ 1/2$) vs temperatura (figura 4.13-B).

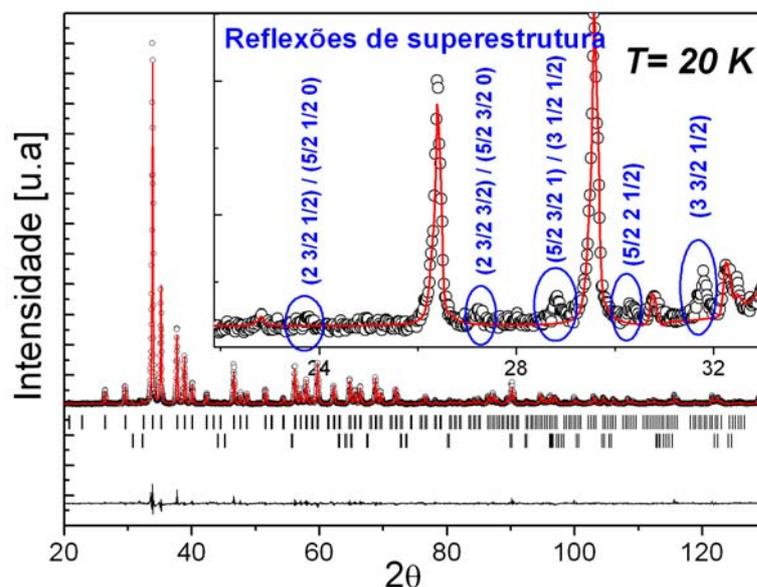


Figura 4.12. Reflexões de superestrutura para o $Pr_3Co_4Sn_{13}$. Os índices estão referidos à subcela.

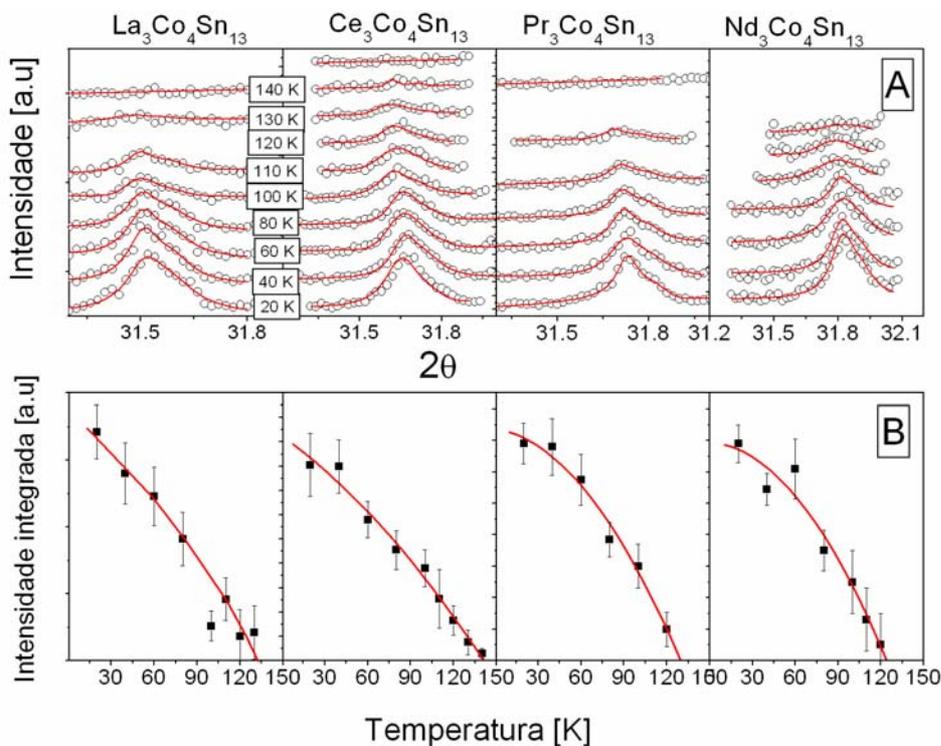


Figura 4.13. A- Evolução da reflexão de superestrutura ($3 \ 3/2 \ 1/2$) com a temperatura. B- Intensidades integradas vs temperatura.

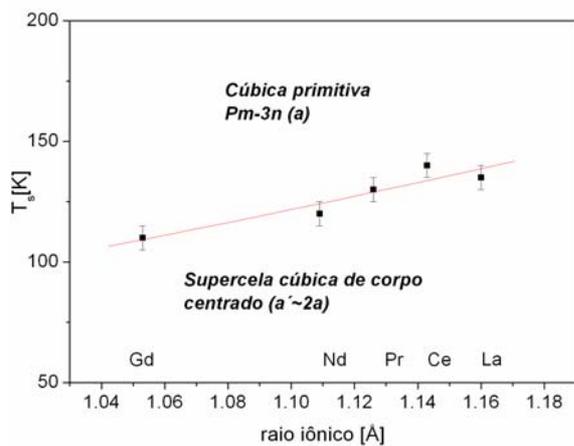


Figura 4.14. Temperatura da transição de fase em função do raio iônico para $R_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$

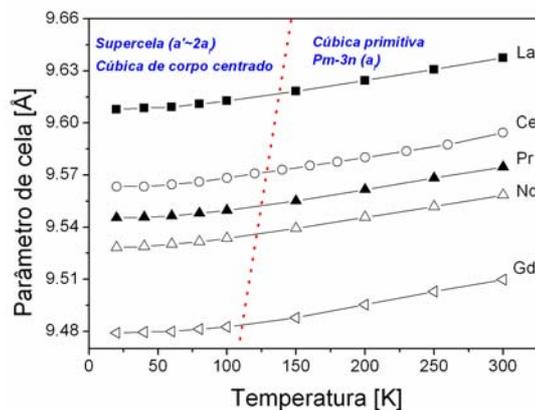


Figura 4.15. Parâmetros de célula em função da temperatura para $R_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

Tabela 4.5. Parâmetros de cela (ou subcela) em função da temperatura para a série $R_3Co_4Sn_{13}$ e Temperatura da transição de fase (T_S).

T [K]	<i>La</i>	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	<i>Yb</i>	<i>Gd</i>
300	9,6375 (3)	9,5941 (3)	9,5746 (3)	9,5585 (3)	9,5283 (3)	9,5098 (3)
250	9,6308 (3)	9,5865 (3)	9,5683 (3)	9,5518 (3)	9,5198 (3)	9,5029 (3)
200	9,6245 (3)	9,5804 (3)	9,5617 (3)	9,5457 (3)	9,5126 (3)	9,4953 (3)
150	9,6182 (3)	9,5739 (3)	9,5551 (3)	9,5393 (3)	9,5059 (3)	9,4878 (3)
100	9,6127 (3)	9,5683 (3)	9,5497 (3)	9,5335 (3)	9,5003 (3)	9,4825 (3)
80	9,6109 (3)	9,5663 (3)	9,5480 (3)	9,5316 (3)	9,4981 (3)	9,4813 (3)
60	9,6093 (3)	9,5647 (3)	9,5465 (3)	9,5302 (3)	9,4962 (3)	9,4799 (3)
40	9,6086 (3)	9,5637 (3)	9,5457 (3)	9,5289 (3)	9,4952 (3)	9,4796 (3)
20	9,6078 (3)	9,5634 (3)	9,5454 (3)	9,5283 (3)	9,4945 (3)	9,4791 (3)
T_S	136 (5)	140 (5)	130 (5)	120 (5)	-	110 (5)

A figura 4.14 mostra a temperatura de transição de fase T_S para $R_3Co_4Sn_{13}$. T_S decresce quando decresce o raio iônico da terra rara R (ou seja, quando aumenta a pressão química). Os parâmetros estruturais foram determinados através de refinamento Rietveld, usando o grupo espacial $Pm-3n$ (subcela); uma fase de estanho foi considerada no refinamento já que aparece nos difratogramas. Os resultados do refinamento são mostrados na tabela 4.5. A figura 4.15 mostra os parâmetros de cela em função da temperatura. Os parâmetros de cela diminuem com a temperatura, com uma contração do volume de $\sim 1\%$ entre 300 e 20 K. Não se observam anomalias dos parâmetros de cela na transição de fase T_S . Medições de resistividade para o composto $Ce_3Co_4Sn_{13}$ mostram uma anomalia na resistividade a T_S [10]. A resistividade diminui quando se esfria a amostra desde temperatura ambiente até T_S , para $T < T_S$ um aumento da resistividade é observado. Este aumento da resistividade provavelmente ocorre devido à desordem estrutural gerado pela superestrutura.

4.3.3 Difração de raios X de monocristais $R_3Ir_4Sn_{13}$ ($R= La, Ce, Pr, Nd$ e Eu)

Os dados de difração de monocristais do $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ foram indexados com uma cela cúbica primitiva $Pm-3n$ (fase I). Os compostos $R_3Ir_4Sn_{13}$ ($R= La, Ce, Pr$ e Nd) apresentam reflexões fracas de superestruturas ($I_{super} < 5\% I_{max}$) as quais podem ser indexadas com uma cela cúbica de corpo centrado (fase I') com parâmetros de cela $a_I \sim 2 a_1$ (Figura 4.16). Para os compostos com superestrutura a coleta de dados, indexação, refinamento da cela unitária e a integração das intensidades foram realizados nas subcelas e supercelas. Para $R= La, Ce$ e Pr se observam as seguintes extinções sistemáticas das reflexões: (hkl) com $h+k+l=2n+1$, $(0kl)$ com $k+l=2n+1$, (hhl) com $l=2n+1$ e $(00l)$ com $l \neq 4n$. O grupo espacial que cumpre com todas estas condições é o $I4_132$ (214) não-centrossimétrico [24]. Para o $Nd_3Ir_4Sn_{13}$ duas reflexões fracas a $(0 18 0)$ e $(14 0 0)$ destroem as ausências sistemáticas correspondente ao eixo helicoidal 4_1 ($(00l)$ com $l \neq 4n$), diminuindo a simetria para o grupo espacial $I2_13$.

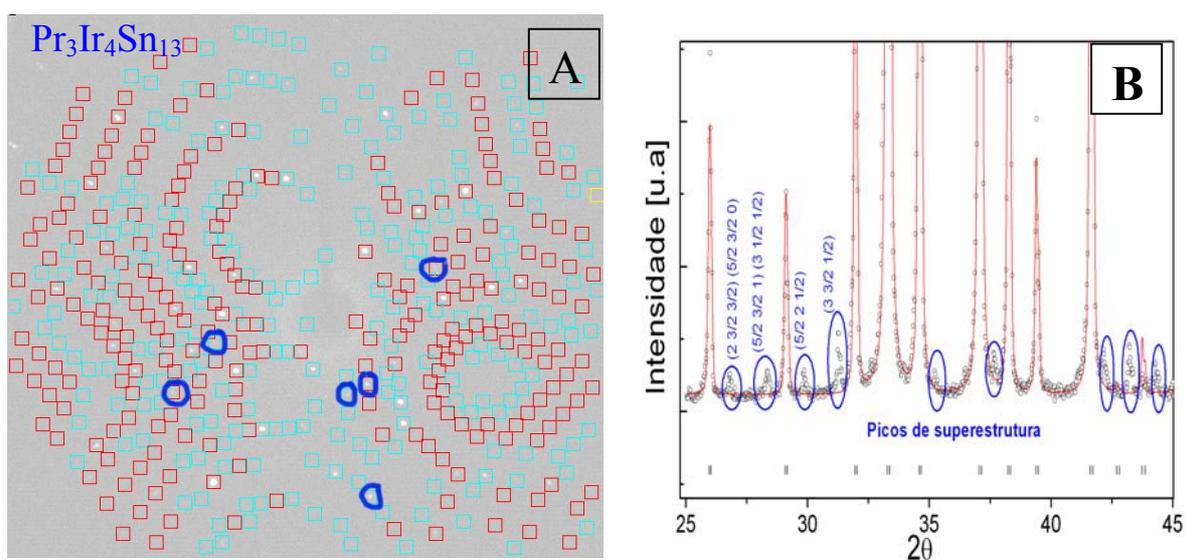


Figura 4.16. A- Imagem de difração do monocristal $Pr_3Ir_4Sn_{13}$ indexada na *supercela*. B- Difrátograma de pó do mesmo composto mostrando picos de superestrutura, indexados na subcela.

4.3.3.1 Estrutura Cristalina: Fase I

A estrutura cristalina é a mesma da série de compostos $R_3Co_4Sn_{13}$ a temperatura ambiente. O único composto da série que apresenta esta estrutura é o $Eu_3Ir_4Sn_{13}$. Os compostos $R_3Ir_4Sn_{13}$ que apresentam superestrutura, são descritos em primeira aproximação na subcela $Pm-3n$. As estruturas cristalinas na subcela foram resolvidas usando métodos diretos. Detalhes da coleta de dados, parâmetros de cela e índices do refinamento são mostrados na tabela 4.6. Posições atômicas, parâmetros de deslocamentos atômicos e as principais distâncias interatômicas são mostradas nas tabelas 4.7 e 4.8.

I. Deslocamentos atômicos Para o composto de Eu os parâmetros de deslocamentos atômicos (U_{eq}) são da mesma ordem de magnitude que para a série $R_3Co_4Sn_{13}$. Entanto, para os compostos com superestrutura os deslocamentos atômicos são muito maiores comparados com aqueles a série $R_3Co_4Sn_{13}$ [figura 4.17]. Isto significa que as distorções estruturais da superestrutura estão contidas nas amplitudes dos deslocamentos atômicos na *subcela*. Pode observar-se que a distorção aumenta quando diminui o raio atômico ($La \rightarrow Nd$), sendo consideravelmente maior para os átomos de $Sn2$.

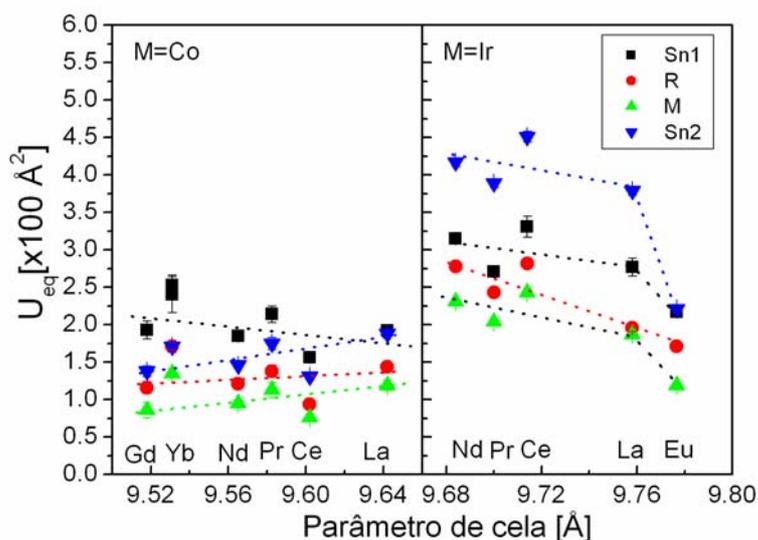


Figura 4.17. Deslocamentos atômicos para as série $R_3M_4Sn_{13}$ ($M= Co e Ir$)

Tabela 4.6. Dados de difração de monocristais e refinamento dos compostos $R_3Ir_4Sn_{13}$ na subcela $Pm-3n$

$R_3Ir_4Sn_{13}$	<i>Eu</i>	<i>Nd</i>	<i>Pr</i>	<i>Ce</i>	<i>La</i>
<i>Fórmula</i>	$Eu_3Ir_4Sn_{13}$	$Nd_3Ir_4Sn_{13}$	$Pr_3Ir_4Sn_{13}$	$Ce_3Ir_4Sn_{13}$	$La_3Ir_4Sn_{13}$
<i>Peso fórmula</i>	2767,73	2744,57	2734,57	2733,21	2731,57
<i>Sistema cristalino</i>	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Cúbico
<i>Grupo espacial</i>	$Pm-3n$	$Pm-3n$	$Pm-3n$	$Pm-3n$	$Pm-3n$
	-	Subcela	Subcela	Subcela	Subcela
<i>Cela (Å)</i>	9,7766 (7)	9,684 (4)	9,700 (3)	9,7140 (5)	9,7580 (5)
<i>Fórmulas por cela</i>	2	2	2	2	2
ρ (gr/ cm ³)	9,84	10,04	9,95	9,90	9,75
<i>Radiação</i>	MoK α				
<i>No. de reflexões para a cela</i>	731	1236	446	707	647
θ range (°)	2,9- 27,5	2,9-27,5	2,9-28,3	2,9- 27,48	2,9-28,7
μ (mm-1)	55,22	55,04	54,24	53,48	52,31
<i>Temperatura (K)</i>	293	293	293	293	293
<i>Forma</i>	0,04x0,08x0,02	0,04 x 0,12x0,14	0,1	0,14	0,1 x 0,14 x 0,08
<i>Tamanho (mm)</i>	Fragmento	Fragmento	Esfera	Esfera	Fragmento
Coleta de dados					
<i>Difratômetro</i>	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
<i>Método de coleta</i>	Scans $\omega+\phi$				
<i>Correção abs.</i>	Multiscan	Multiscan	Esferica	Esferica	Multiscan
T_{min}	0,076	0,014	0,005	0,0031	0,010
T_{max}	0,236	0,041	0,019	0,0143	0,064
<i>No. refl. medidas</i>	4856	1799	5405	2920	3310
<i>No. refl. indep.</i>	216	209	219	211	211
<i>No. refl. obs</i>	196	202	214	188	205
<i>Critério refl. Obs.</i>	$F_0 > 4 \sigma (F_0)$				
<i>Rmerge</i>	0,049, 0,032	0,045, 0,028	0,042, 0,033	0,048, 0,042	
θ_{max} (°)	25,5	27,5	28,2	27,4	27,2
<i>Range de h, k, l</i>	$-12 \leq h \leq 12$	$-12 \leq h \leq 9$	$-12 \leq h \leq 11$	$-10 \leq h \leq 10$	$-12 \leq h \leq 12$
	$-12 \leq k \leq 12$	$-10 \leq k \leq 12$	$-10 \leq k \leq 12$	$-11 \leq k \leq 7$	$-10 \leq k \leq 12$
	$-10 \leq l \leq 12$	$-12 \leq l \leq 12$	$-10 \leq l \leq 12$	$-12 \leq l \leq 10$	$-12 \leq l \leq 12$
REFINAMENTO					
$R1[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,036	0,047	0,043	0,043	0,040
wR2(F ²)	0,093	0,112	0,105	0,112	0,098
S	1,116	1,246	1,22	1,17	1,205
<i>No. reflexões</i>	216	209	228	211	211
<i>No. parâmetros</i>	13	12	12	13	12
$\Delta\rho_{max}$ (e Å ⁻³)	4,13	2,43	4,58	1,63	2,41
$\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	-2,46	-3,28	-3,92	-1,85	-1,87
<i>Extinção</i>	SHELXL	SHELXL	SHELXL	SHELXL	SHELXL

Tabela 4.7. Coordenadas atômicas e deslocamentos atômicos anisotrópicos U_{ij} ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$)

Atomo	Wyck.f Pos.	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{eq}
Sn1	2a	0,0000	0,0000	0,000	217 (10)	217 (10)	217 (10)	0,00	217 (5)
Eu	6d	0,2500	0,5000	0,000	188 (10)	163 (7)	163 (7)	0,00	171 (6)
Ir	8e	0,2500	0,2500	0,250	119 (5)	119 (5)	119 (5)	0,00	119 (3)
Sn2	24k	0,3008 (1)	0,1529 (1)	0,000	366 (9)	164 (7)	134 (7)	41 (5)	221 (4)
Sn1	2a	0,0000	0,0000	0,000	315 (11)	315 (11)	315 (11)	0,00	315 (6)
Nd	6d	0,2500	0,5000	0,000	287 (11)	274 (8)	274 (8)	0,00	278 (5)
Ir	8e	0,2500	0,2500	0,250	231 (6)	231 (6)	231 (6)	0,00	231 (3)
Sn2	24k	0,3068(2)	0,1521(2)	0,000	716 (12)	293 (9)	243 (8)	144 (7)	417 (6)
Sn1	2a	0,0000	0,0000	0,000	271 (11)	271 (11)	271 (11)	0,00	271 (11)
Pr	6d	0,2500	0,5000	0,000	246 (12)	242 (8)	242 (8)	0,00	243 (5)
Ir	8e	0,2500	0,2500	0,250	204 (6)	204 (6)	204 (6)	0,00	204 (6)
Sn2	24k	0,3064(2)	0,1522(1)	0,000	713 (13)	260 (9)	195 (8)	150 (7)	389 (6)
Sn1	2a	0,0000	0,0000	0,000	331 (14)	331 (14)	331 (14)	0,00	331 (14)
Ce	6d	0,2500	0,5000	0,000	302 (15)	272 (10)	272 (10)	0,00	282 (7)
Ir	8e	0,2500	0,2500	0,250	243 (6)	243 (6)	243 (6)	0,00	243 (6)
Sn2	24k	0,3059 (3)	0,1524 (2)	0,000	793 (17)	313 (11)	247 (10)	164 (10)	451 (7)
Sn1	2a	0,0000	0,0000	0,000	277 (12)	277 (12)	277 (12)	0,00	277 (12)
La	6d	0,2500	0,5000	0,000	211 (12)	188 (8)	188 (8)	0,00	196 (5)
Ir	8e	0,2500	0,2500	0,250	187 (6)	187 (6)	187 (6)	0,00	187 (5)
Sn2	24k	0,3067 (2)	0,1522 (2)	0,000	694 (14)	245 (8)	197 (8)	149 (8)	379 (6)

Tabela 4.8. Principais distâncias interatômicas [\AA]

$R_3Ir_4Sn_{13}$		Nd	Pr	Ce	La	Eu
Sn1 [CN=12]	12 x Sn2	3,316 (2)	3,320 (2)	3,319 (3)	3,341(2)	3,299 (1)
<i>Icosaedro</i>						
R [CN=16]	8 x Sn2	3,396 (2)	3,403 (2)	3,412 (2)	3,422 (2)	3,465 (1)
Cubo octaedro	4 x Sn2	3,413 (2)	3,418 (0)	3,421 (2)	3,439 (2)	3,429 (0)
	4 x Ir	3,424 (1)	3,429 (0)	3,434 (1)	3,450 (0)	3,456 (1)
Ir [CN=6]	6 x Sn2	2,657 (2)	2,661 (2)	2,663 (1)	2,677 (2)	2,668(1)
Prisma trigonal	3 x R	3,424 (1)	3,429 (0)	3,434 (0)	3,450 (0)	3,457 (1)
Sn2 [CN=14]	2 x Ir	2,257 (1)	2,661 (1)	2,663 (1)	2,677 (1)	2,668 (1)
	1 x Sn2	2,946 (2)	2,953 (2)	2,959 (3)	2,970 (2)	2,990 (2)
	2 x Sn2	3,255 (2)	3,263 (2)	3,273 (3)	3,280 (2)	3,345 (1)
	1 x Sn1	3,316 (1)	3,320 (2)	3,319 (3)	3,341 (2)	3,299 (1)
	2 x R	3,396 (1)	3,404 (1)	3,412 (2)	3,423 (1)	3,465 (1)
	1 x R	3,413 (2)	3,417 (1)	3,421 (2)	3,439 (2)	3,429 (1)
	4 x Sn2	3,639 (2)	3,641 (2)	3,639 (4)	3,667 (2)	3,601 (2)
	1 x Sn2	3,742 (3)	3,754 (3)	3,772 (4)	3,772 (3)	3,896 (2)

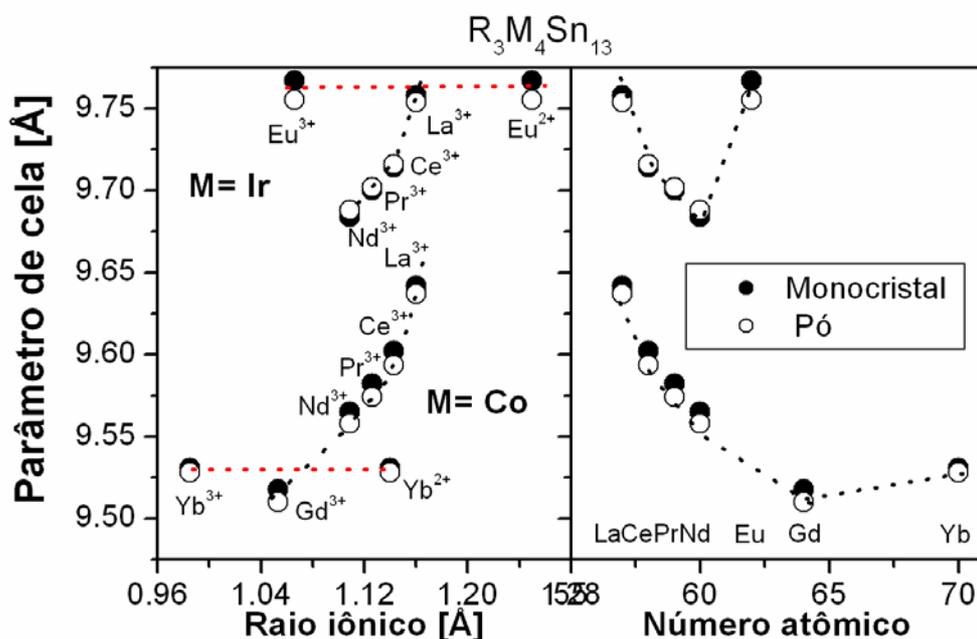


Figura 4.18. Parâmetros de cela para as séries $R_3Ir_4Sn_{13}$ (sub-cela) e $R_3Co_4Sn_{13}$.

II. Parâmetros da subcela para $R_3Ir_4Sn_{13}$

A figura 4.18 mostra os parâmetros de cela (ou subcela), em função do número atômico e do raio iônico para as séries $R_3M_4Sn_{13}$ ($M= Co$ e Ir). Os parâmetros de cela (ou *subcela*) obtidos por difração de monocristais concordam com os valores obtidos por difração de pó. O parâmetro de cela diminui quando o raio atômico de R decresce, mostrando um comportamento anômalo para os compostos de Yb e Eu . Este comportamento anômalo está relacionado a um estado de valência diferente das outras terras raras. Medidas magnéticas e *EXAF* confirmam que o Eu tem uma valência ~ 2 neste composto [8]. A diferença entre os parâmetros de cela das séries $R_3Co_4Sn_{13}$ e $R_3Ir_4Sn_{13}$ é da ordem da diferença entre os raios metálicos (ou iônicos) do Co e Ir ($\sim 0,12$ Å).

III. Distâncias interatômicas

A figura 4.19 mostra as distâncias interatômicas para as séries de $R_3M_4Sn_{13}$ ($M= Ir$ e Co) em função do parâmetro de cela. As distâncias variam quase linearmente com o parâmetro de cela, apresentando uma anomalia para o composto de Eu . Para os compostos com $M= Ir$, exceto o

composto de *Eu*, as distâncias são distâncias médias já que não estamos considerando as distorções estruturais que originam a superestrutura. As distâncias médias aos centros dos poliedros de coordenação são maiores que para os compostos da série $M = Co$. Para o composto de *Eu* as distâncias são menores que para os compostos R^{3+} , similar ao observado para o $Yb_3Co_4Sn_{13}$. É interessante observar também, que para os compostos $R_3Ir_4Sn_{13}$ com superestrutura, *R* tem 8 estanhos primeiros vizinhos seguidos de 4 estanhos, isto significa um ângulo de giro (ϕ) negativo para os prismas trigonais. Entretanto, os compostos que não apresentam superestrutura mostram sempre um ângulo de giro (ϕ) positivo e quatro estanhos primeiros vizinhos.

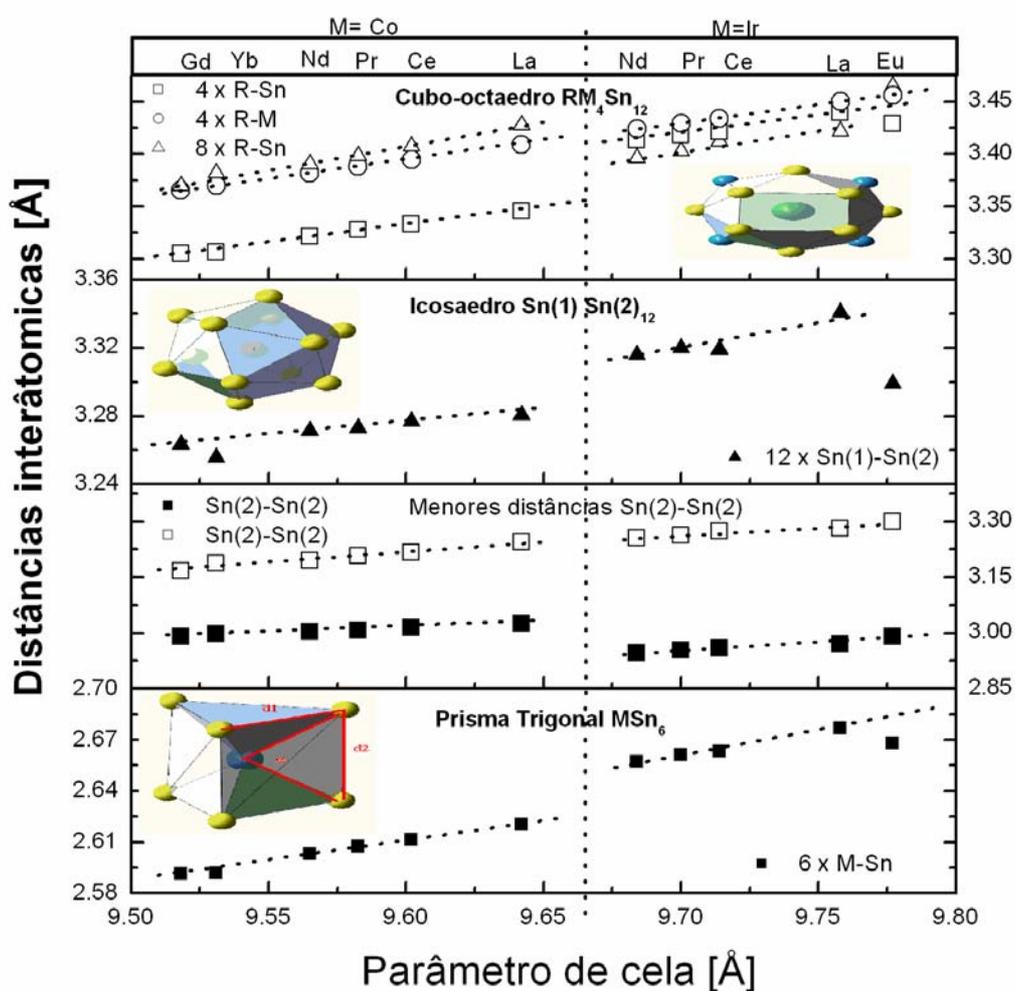


Figura 4.19. Distâncias interatômicas para as séries de compostos $R_3M_4Sn_{13}$ ($M = Ir$ e Co)

4.3.3.2 Superestrutura: Fase I'

As superestruturas dos compostos $R = La, Ce$ e Pr foram resolvidas no grupo espacial $I4_132$ (214) e a do composto de Nd foi resolvida no grupo espacial $I2_13$ (197). A tentativa de resolver a superestrutura do Nd no grupo espacial $I4_132$ leva a um número elevado de *inconsistências* nas reflexões equivalentes, o que mostra que as distorções estruturais respeito do $I4_132$ são significativas. As estruturas foram resolvidas usando o método de Patterson. Os mapas de Patterson mostram todos os átomos de Ir e R ; os outros átomos (Sn) foram achados por sucessivas sínteses de Fourier. A tabela 4.9 mostra detalhes da coleta de dados, parâmetros de cela e índices do refinamento. Posições atômicas, parâmetros de deslocamentos atômicos e distâncias interatômicas são mostrados nas tabelas 4.10 e 4.11.

Devido a que as reflexões de superestrutura são de baixa intensidade a solução da superestrutura apresenta índices de refinamentos um pouco altos, o que também pode ser indicativo de defeitos estruturais ou desordem. Os melhores índices de refinamento foram obtidos para o composto de Pr . Também se observam picos residuais importantes ao final do refinamento para os compostos de La e Nd [ver tabela 4.9].

I. Estrutura cristalina

A superestrutura pode ser pensada como uma pequena distorção da *fase I* ($Pm-3n$). O arranjo atômico é similar ao da subcela. As distorções levam à perda da simetria de translação o que dobra o parâmetro de cela, e a perda de simetria pontual de alguns átomos. Isto gera distorções dos poliedros de coordenação respeito da subestrutura, permitindo também o deslocamento de alguns átomos respeito do centro de seu poliedro de coordenação [figura 4.20].

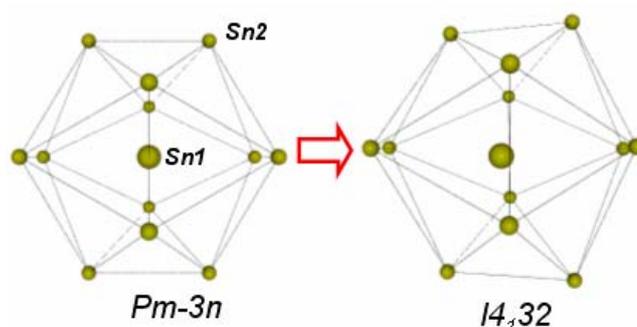


Figura 4.20 . Distorção do icosaedro $SnSn_{12}$ para o composto $R = Pr$.

Tabela 4.9. Dados de difração de monocristais e refinamento dos compostos $R_3Ir_4Sn_{13}$ na supercelda

Superestrutura	Nd	Pr	Ce	La
<i>Fórmula</i>	$Nd_3Ir_4Sn_{13}$	$Pr_3Ir_4Sn_{13}$	$Ce_3Ir_4Sn_{13}$	$La_3Ir_4Sn_{13}$
<i>Sistema cristalino</i>	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Cúbico
<i>Grupo espacial</i>	$I2_13$	$I4_132$	$I4_132 (214)$	$I4_132 (214)$
<i>Cela (Å)</i>	19,3898 (13))	19,3990 (5)	19,4109 (7)	19,5148 (7)
<i>Fórmulas por cela</i>	16	16	16	16
ρ (gr/cm ³)	10,04	9,95	9,92	9,75
<i>Radiação</i>	MoK α	MoK α	MoK α	MoK α
<i>No. de reflexões para a cela</i>	3464	2816	5310	5067
θ range (°)	2,9-27,5	1,5-28,2	2,9-27,5	2,9-28,7
μ (mm ⁻¹)	55,04	54,25	53,63	52,31
<i>Temperatura (K)</i>	293	293	293	293
<i>Forma</i>	0,04 x 0,12x0,14	0,1x0,1x0,1	0,1x0,1x0,1	0,1 x 0,14 x 0,08
<i>Tamanho (mm)</i>	Fragmento	Prisma	Prisma	Fragment
Coleta de dados				
Difratômetro	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Método de coleta	Scans ω e ϕ	Scans ω e ϕ	Scans ω e ϕ	Scans ω e ϕ
Correção abs.	Multiscan	Multiscan	Multiscan	Multiscan
T _{min}	0,008	0,012	0,003	0,004
T _{max}	0,032	0,043	0,018	0,020
No. refl. medidas	11704	25156	13212	11600
No. refl. indep.	11111	1527	1363	1326
No. refl. obs	813	951	914	902
Critério refl. Obs.		$F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$	$F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$	
Rmerge	0,087, 0,049	0,192, 0,059	0,115, 0,047	0,134, 0,053
θ max (°)	12,3- 26,3	27,2	27,2	26,7
Range of h, k, l	-17 \leq h \leq 23 -18 \leq k \leq 24 -24 \leq l \leq 24	-24 \leq h \leq 20 -25 \leq k \leq 23 -21 \leq l \leq 24	-24 \leq h \leq 24 -25 \leq k \leq 24 -22 \leq l \leq 14	-23 \leq h \leq 9 -24 \leq k \leq 24 -24 \leq l \leq 24
REFINAMENTO				
R1[F ² >4 σ (F ²)]	0,104	0,048	0,058	0,071
wR2(F ²)	0,264	0,116	0,153	0,173
S	1,05	1,08	1,091	1,080
No. reflexões	2699	1528	1363	1325
No. parâmetros	65	65	65	65
$\Delta\rho$ max (e Å ⁻³)	5,743	3,0	2,77	7,9
$\Delta\rho$ min (e Å ⁻³)	-8,265	-1,9	-2,064	-5,4
Extinção				

Tabela 4.10. Coordenadas atômicas e deslocamentos atômicos U_{eq} ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$)

Átomo	Wyck. Site		x/a	y/a	z/a	U_{eq}
Sn ₁	16e	.3.	0,0000 (1)	0,0000 (1)	0,0000 (1)	235 (3)
Pr ₁	24h	..2	0,1250 (0)	0,2505 (1)	-0,0005 (1)	198 (3)
Pr ₂	24g	..2	0,1250 (0)	0,2505 (1)	0,5005 (1)	202 (3)
Ir ₁	8a	.32	0,1250 (0)	0,1250 (0)	0,1250 (0)	151 (3)
Ir ₂	24h	..2	0,1251 (1)	0,1249 (1)	0,6250 (0)	157 (4)
Ir ₃	8b	.32	0,8750 (0)	0,8750 (0)	0,8750 (0)	163 (3)
Ir ₄	24g	..2	0,8751 (1)	0,8749 (1)	0,3750 (0)	169 (4)
Sn ₂₁	48i	.2	0,0008 (1)	0,1544 (1)	0,0766 (1)	244 (5)
Sn ₂₂	48i	1	0,0009 (1)	0,1525 (1)	0,5760 (1)	301 (5)
Sn ₂₃	48i	1	0,0012 (1)	0,6635 (1)	0,0797 (1)	195 (5)
Sn ₂₄	48i	1	0,0008 (1)	0,6402 (1)	0,5724 (1)	233 (4)
Sn ₁	16e	.3.	-0,0001 (1)	-0,0001 (1)	-0,0001 (7)	421 (4)
Ce ₁	24h	..2	0,1250 (0)	0,2505 (1)	-0,0005 (1)	379 (4)
Ce ₂	24g	..2	0,1250 (0)	0,2505 (1)	0,5005 (1)	379 (4)
Ir ₁	8a	.32	0,1250 (0)	0,1250 (0)	0,1250 (0)	335 (4)
Ir ₂	24h	..2	0,1252 (1)	0,1248 (1)	0,6250 (0)	338 (4)
Ir ₃	8b	.32	0,8750 (0)	0,8750 (0)	0,8750 (0)	336 (4)
Ir ₄	24g	..2	0,8751 (1)	0,8749 (1)	0,3750 (0)	338 (4)
Sn ₂₁	48i	.2	0,0009 (1)	0,1537 (1)	0,0764 (1)	425 (5)
Sn ₂₂	48i	1	0,0008 (1)	0,1524 (1)	0,5756 (1)	484 (6)
Sn ₂₃	48i	1	0,0007 (1)	0,6636 (1)	0,0798 (1)	377 (5)
Sn ₂₄	48i	1	0,0011 (1)	0,6400 (1)	0,5724 (1)	428 (5)
Sn ₁	16e	.3.	0,0000 (1)	0,0000 (1)	0,0000 (1)	273 (4)
La ₁	24h	..2	0,1250 (0)	0,2505 (1)	-0,0005 (1)	236 (5)
La ₂	24g	..2	0,1250 (0)	0,2504 (1)	0,5004 (1)	227 (4)
Ir ₁	8a	.32	0,1250 (0)	0,1250 (0)	0,1250 (0)	199 (4)
Ir ₂	24h	..2	0,1253 (1)	0,1247 (1)	0,6250 (0)	199 (5)
Ir ₃	8b	.32	0,8750 (0)	0,8750 (0)	0,8750 (0)	224 (5)
Ir ₄	24g	..2	0,8751 (1)	0,8749 (1)	0,3750 (0)	221 (5)
Sn ₂₁	48i	..2	0,0007 (1)	0,1531 (1)	0,0766 (1)	277 (6)
Sn ₂₂	48i	1	0,0008 (2)	0,1518 (1)	0,5756 (1)	344 (7)
Sn ₂₃	48i	1	0,0007 (1)	0,6635 (1)	0,0800 (1)	224 (6)
Sn ₂₄	48i	1	0,0008 (1)	0,6390 (1)	0,5724 (1)	269 (6)

Sn1A	8a	.3.	-0,0000 (1)	0,0000 (1)	-0,0000 (1)	277 (6)
Sn1B	8a	.3.	0,2500 (1)	0,2500 (1)	0,2500 (1)	296 (6)
Nd2	24c	1	0,1249 (1)	0,2495 (1)	0,4996 (1)	243 (5)
Nd1	24c	1	0,1249 (1)	0,2497 (1)	0,0004 (1)	243 (5)
Ir3	8a	.3.	0,8751 (1)	0,8751 (1)	0,8751 (1)	185 (4)
Ir4	24c	1	0,8750 (1)	0,8754 (1)	0,3752 (1)	188 (5)
Ir1	8a	.3.	0,1255 (1)	0,1255 (1)	0,1255 (1)	204 (4)
Ir2	24c	1	0,1252 (1)	0,1255 (1)	0,6253 (1)	201 (5)
Sn21A	24c	1	-0,0015 (2)	0,1546 (2)	0,5762 (2)	277 (8)
Sn22A	24c	1	-0,0011 (2)	0,1526 (2)	0,0757 (2)	343 (9)
Sn23A	24c	1	-0,0009 (2)	0,6632 (1)	0,5797 (1)	245 (7)
Sn24A	24c	1	-0,0016 (2)	0,64091 (1)	0,0726 (1)	276 (8)
Sn21B	24c	1	0,25044(2)	0,32615 (1)	0,4043 (1)	284 (8)
Sn22B	24c	1	0,2498 (2)	0,1744 (2)	0,0973 (2)	340 (8)
Sn23B	24c	1	0,2497 (2)	0,3296 (1)	0,0865 (1)	256(7)
Sn24B	24c	1	0,2497 (2)	0,1772 (1)	0,3908 (1)	286(7)

Continuação da tabela 4,10

Tabela 4.11. Distâncias interatômicas na superestruturas $R_3Ir_4Sn_{13}$ ($R= La, Ce, Nd$ e Ir)

	Nd				Pr		Ce		La	
Sn _{1A(B)}	3xSn _{24A}	3,073 (3)	3xSn _{24B}	3,073 (3)	3xSn ₂₄	3,062 (2)	3xSn ₂₄	3,061 (3)	3xSn ₂₄	3,059 (3)
	3xSn _{22A}	3,305 (4)	3xSn _{22B}	3,304 (4)	3xSn ₂₂	3,304 (2)	3xSn ₂₂	3,300 (3)	3xSn ₂₂	3,309 (3)
	3xSn _{21A}	3,341 (4)	3xSn _{21B}	3,337 (4)	3xSn ₂₁	3,344 (2)	3xSn ₂₁	3,334 (3)	3xSn ₂₁	3,342 (3)
	3xSn _{23A}	3,522 (4)	3xSn _{23B}	3,526 (4)	3xSn ₂₃	3,529 (2)	3xSn ₂₃	3,533 (2)	3xSn ₂₃	3,552 (3)
R ₁	1xSn _{21A}	3,374 (4)	1xIr ₄	3,428 (3)	2xSn ₂₃	3,377 (3)	2xSn ₂₃	3,379 (3)	2xSn ₂₃	3,392 (3)
	1xSn _{23A}	3,375 (3)	1xSn _{21A}	3,429 (4)	2xSn ₂₁	3,394 (2)	2xSn ₂₁	3,400 (3)	1xIr ₂	3,428 (3)
	1xSn _{23B}	3,379 (3)	1xIr ₁	3,440 (3)	2xSn ₂₁	3,404 (2)	1xIr ₂	3,411 (2)	2xSn ₂₁	3,429 (3)
	1xSn _{21B}	3,394 (4)	1xSn _{24A}	3,479 (4)	1xIr ₂	3,412 (2)	2xSn ₂₁	3,415 (3)	2xSn ₂₁	3,438 (3)
	1xSn _{21B}	3,397 (4)	1xSn _{24B}	3,502 (4)	2xSn ₂₁	3,422 (3)	2xSn ₂₁	3,425 (3)	2xSn ₂₁	3,438 (3)
	1xSn _{21A}	3,407 (4)	1xSn _{24B}	3,520 (4)	2xIr ₄	3,427 (2)	2xIr ₄	3,430 (2)	2xIr ₄	3,448 (3)
	1xIr ₂	3,409 (3)	1xSn _{24A}	3,535 (4)	1xIr ₁	3,443 (2)	1xIr ₁	3,445 (2)	1xIr ₁	3,464 (2)
	1xIr ₄	3,424 (3)			2xSn ₂₄	3,498 (2)	2xSn ₂₄	3,500 (3)	2xSn ₂₄	3,536 (3)
	1xSn _{21B}	3,426 (4)			2xSn ₂₄	3,532 (2)	2xSn ₂₄	3,541 (3)	2xSn ₂₄	3,568 (3)
R ₂	1xSn _{23A}	3,317 (4)	1xSn _{22B}	3,416 (4)	2xSn ₂₃	3,313 (2)	2xSn ₂₃	3,321 (2)	2xSn ₂₃	3,342 (3)
	1xSn _{23B}	3,323 (4)	1xIr ₃	3,418 (3)	2xSn ₂₃	3,356 (2)	2xSn ₂₃	3,351 (2)	2xSn ₂₃	3,369 (3)
	1xSn _{23B}	3,339 (4)	1xIr ₂	3,430 (3)	2xSn ₂₂	3,399 (3)	2xSn ₂₂	3,400 (3)	2xSn ₂₂	3,425 (3)
	1xSn _{23A}	3,349 (4)	1xIr ₂	3,431 (3)	2xSn ₂₂	3,407 (3)	2xSn ₂₂	3,411 (3)	2xSn ₂₂	3,435 (4)
	1xSn _{22A}	3,389 (4)	1xIr ₄	3,442 (3)	2xSn ₂₂	3,414 (3)	2xSn ₂₂	3,417 (3)	1xIr ₃	3,439 (2)
	1xSn _{22B}	3,395 (4)	1xSn _{24B}	3,457 (4)	1xIr ₃	3,414 (2)	1xIr ₃	3,417 (2)	2xSn ₂₂	3,440 (3)
	1xSn _{22B}	3,409 (4)	1xSn _{24A}	3,461 (4)	2xIr ₂	3,431 (2)	2xIr ₂	3,435 (2)	2xIr ₂	3,454 (3)
	1xSn _{22A}	3,413 (4)			1xIr ₄	3,448 (2)	1xIr ₄	3,448 (2)	1xIr ₄	3,464 (3)
	1xSn _{22A}	3,415 (4)			2xSn ₂₄	3,468 (2)	2xSn ₂₄	3,469 (3)	2xSn ₂₄	3,483 (3)
	Ir ₁	3xSn _{21A}	2,636 (4)	3xSn _{21B}	2,658 (3)	6xSn ₂₁	2,649 (2)	6xSn ₂₁	2,646 (2)	6xSn ₂₁
Ir ₂	2xSn _{24A}	2,611 (3)	2xSn _{23A}	2,660 (3)	2xSn ₂₄	2,631 (2)	2xSn ₂₄	2,627 (2)	2xSn ₂₄	2,644 (2)
	2xSn _{22A}	2,640 (4)	2xSn _{22B}	2,672 (3)	2xSn ₂₂	2,644 (2)	2xSn ₂₂	2,653 (3)	2xSn ₂₂	2,665 (3)
	2xSn _{24B}	2,642 (3)	2xSn _{23B}	2,682 (4)	2xSn ₂₃	2,663 (2)	2xSn ₂₃	2,672 (2)	2xSn ₂₃	2,684 (2)
Ir ₃	3xSn _{22B}	2,648 (3)	3xSn _{22A}	2,689 (4)	6xSn ₂₂	2,675 (2)	6xSn ₂₂	2,677 (2)	6xSn ₂₂	2,689 (3)
Ir ₄	2xSn _{24B}	2,643 (4)	2xSn _{24A}	2,686 (3)	2xSn ₂₄	2,663 (2)	2xSn ₂₄	2,668 (2)	2xSn ₂₄	2,675 (2)
	2xSn _{21B}	2,661 (3)	2xSn _{21A}	2,696 (4)	2xSn ₂₁	2,673 (2)	2xSn ₂₁	2,677 (2)	2xSn ₂₁	2,682 (3)
	2xSn _{23B}	2,685 (3)	2xSn _{23A}	2,707 (3)	2xSn ₂₃	2,707 (2)	2xSn ₂₃	2,700 (2)	2xSn ₂₃	2,713 (2)

Tabela 4.12. Relações entre posições atômicas nos diferentes grupos espaciais determinadas por teoria de grupos.

Atomo	$Pm-3n$ (223)	$I4_132$ (214)	$I2_13$ (199)
Sn1	2a [m-3.] (0, 0, 0)	16e [.3.] (x, x, x) $x \sim 0$	8a [.3.] (x, x, x) $x \sim 0$ 8a [.3.] (1/4-x, 1/4-x, 1/4-x)
R	6d [-4m2] (1/4, 1/2, 0)	24h [..2] (1/8, y, 1/4-y) 24g [..2] (1/8, y, y+1/4) $y \sim 1/4$	24c [1] (x, y, 1/4, -y) $x \sim 1/8, y \sim 1/4$ 24c [1] (x, y, y+1/4)
M	8e [.32] (1/4, 1/4, 1/4)	8a [.32] (1/8, 1/8, 1/8) 8b [.32] (7/8, 7/8, 7/8) 24h [..2] (1/8, y, 1/4-y) $y \sim 3/8$ 24g [..2] (1/8, y, 1/4+y) $y \sim 1/8$	8a [.3.] (x, x, x) $x \sim 1/8$ 8a [.3.] (x, x, x) $x \sim 3/8$ 24c [1] (1/8, y, 1/4-y) 24c [1] (1/8, y, y+1/4)
Sn2	24k [m..] (0, y, z) $y \sim 0.30$ $z \sim 0.15$	48i 1 (x, y/2, z/2) 48i 1 (x, -y/2, -z/2) 48i 1 (x, y/2, -z/2) 48i (x, -y/2, z/2) $x \sim 0$	24c [1] (24c (x,y/2,z/2) 24c [1] (1/4-y/2, 1/4-x, 1/4-z/2) 24c [1] (x,-y/2,-z/2) 24c [1] (1/4+y/2, 1/4-x, 1/4+z/2) 24c [1] (x,y/2,-z/2) 24c [1] (1/4-y/2, 1/4-x, 1/4+z/2) 24c [1] (x,-y/2,z/2) 24c [1] (1/4+y/2, 1/4-x, 1/4-z/2)

Relações entre estruturas cristalinas implicam relações entre seus grupos espaciais, as quais freqüentemente podem expressar-se por médio de relações grupos-subgrupos de simetria. Aplicando uma análise de teoria de grupos é possível determinar a relação entre a superestrutura e a estrutura de mais alta simetria da qual deriva. A análise foi realizada usando o programa *ISOTROPY* [24].

O grupo espacial $I4_132$ (supercela) é um subgrupo de $Pm-3n$ (sub-cela), enquanto o grupo espacial $I2_13$ é um subgrupo de $I4_132$ mas não de $Pm-3n$. Isto quer dizer que uma transição de fase contínua só pode ocorrer de $Pm-3n$ para $I4_132$ ou de $I4_132$ para $I2_13$. No caso do composto de *Nd* a transição de fase deveria ser $Pm-3n \rightarrow I4_132 \rightarrow I2_13$. As relações entre as posições atômicas entre superestruturas e subestruturas são mostradas na tabela 4.12.

Os átomos perdem simetria pontual ao passar para a supercela, o que permite o deslocamento de alguns átomos do centro de seu poliedro de coordenação. O átomo *Sn[1]* conserva só o eixo cúbico $[111]$ na superestrutura, podendo-se deslocar do centro do poliedro de

coordenação na direção do eixo 3 $[111]$. No grupo espacial $I2_13$ há duas posições não equivalentes ($8a$) para o $Sn[1]$ que conservam o eixo de ordem 3. Existem duas posições não equivalentes ($24h$ e $24g$) para a terra rara R na superestrutura, onde R conserva só um dos eixos de ordem 2 no grupo $I4_132$ podendo-se deslocar do centro do *cubo-octaedro* na direção do eixo 2 [Figura 4.21]. A perda de simetria de R é total no grupo $I2_13$. Os átomos Ir ocupam 4 posições não equivalentes na superestrutura, duas dessas posições em $I4_132$ ($8a$ e $8b$) conservam a simetria do sítio $8e$ da subcela; enquanto as outras duas só conservam o eixo de ordem 2 permitindo o deslocamento dos átomos nessa direção. Por último os átomos $Sn[2]$ ocupam 4 e 8 posições não equivalentes em $I4_132$ e $I2_13$, respectivamente, perdendo todos os elementos de simetria que tinham em $Pm-3n$.

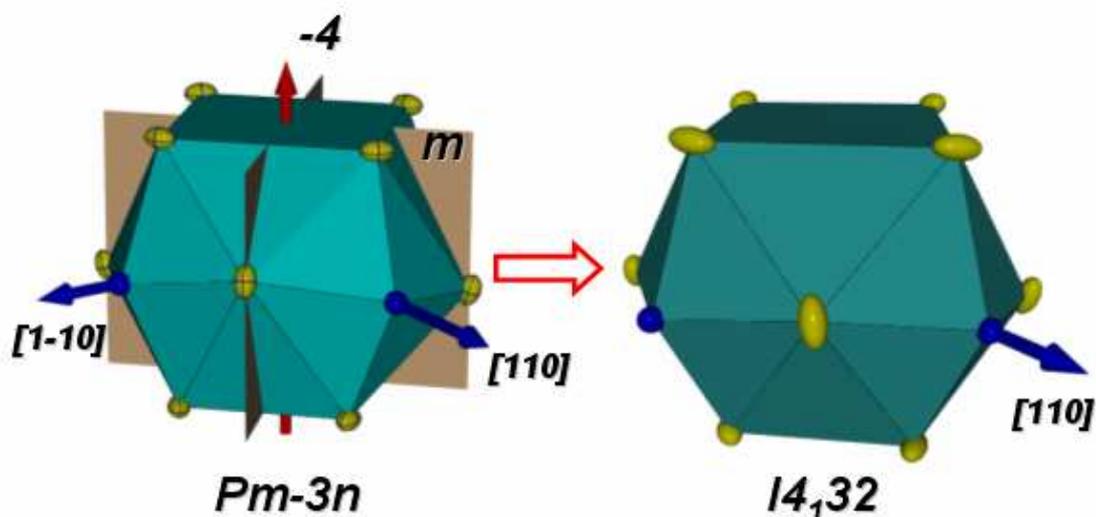


Figura 4.21. Simetria do sítio da terra raras nos grupos espaciais $Pm-3n$ e $I4_132$. Eixo de ordem 4 (seta vermelha), eixos de ordem 2 (setas azuis).

Distorção dos poliedros de coordenação

Icosaedros $\text{Sn}(1)\text{Sn}(2)_{12}$. O deslocamento dos átomos $\text{Sn}(1)$ dos centros dos poliedros são praticamente desprezíveis. Os icosaedros podem-se decompor em 4 triângulos equiláteros $\text{Sn}2i$ paralelos ao eixo de ordem 3, isto gera 4 distâncias diferentes $\text{Sn}1-\text{Sn}2i$. As distâncias $\text{Sn}1i-\text{Sn}2j$ variam entre 3,1 e 3,5 Å, isto origina uma forte distorção dos icosaedros [Figura 4.22]. As distorções dos icosaedros variam pouco com o tamanho da terra rara, ainda para o composto de Nd onde a simetria é menor.

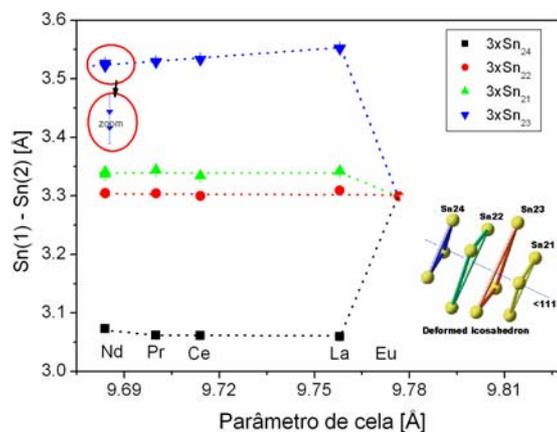


Figura 4.22. Distâncias de coordenação no icosaedro SnSn_{12} .

Cubo-octaedros $\text{R}1\text{r}_4\text{Sn}_{12}$. Há duas posições não equivalentes para R na superestrutura (R_1 e R_2), e ambas permitem o deslocamento de R do centro do poliedro de coordenação ao longo do eixo de simetria de ordem 2. Há uma grande dispersão nas distâncias de coordenação se comparadas às distâncias na subcela. A distância $4xR-\text{Sn}$ e $8xR-\text{Sn}$ na sub-cela desdobram-se em 2 e 4 pares de distâncias diferentes na super-cela, respectivamente [figura 4.23]. As distâncias $R-\text{Ir}$ também mudam [figura 4.23C].

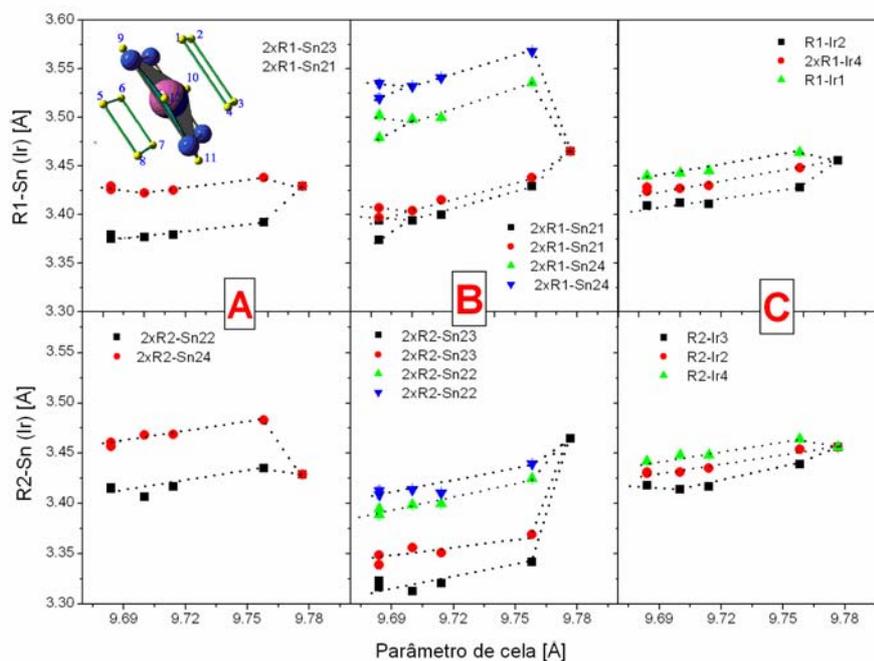


Figura 4.23. Distâncias de coordenação da terra rara: cubo-octaedro $R_iIr_4Sn_{12}$.

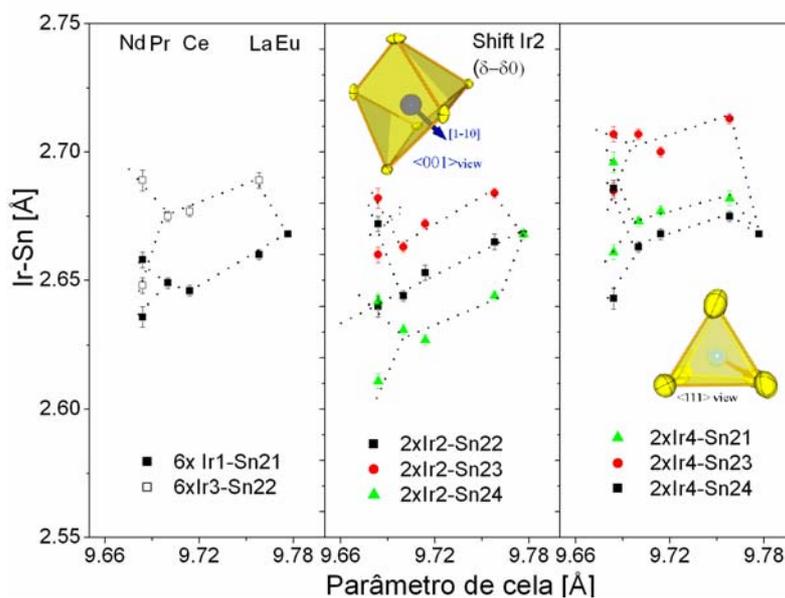


Figura 4.24. Distâncias de coordenação dos prismas trigonais $IrSn_6$ na superestrutura.

Prismas trigonais IrSn₆. Há quatro sítios não equivalentes para o *Ir* na superestrutura. Dois desses sítios (*24h* e *24g*) perdem o eixo de simetria de ordem 3, ficando com um eixo de simetria de ordem 2, os átomos de *Ir* podem deslocar-se sobre o eixo de ordem 2. Os outros dois *Ir* (*Ir1* e *Ir3*) conservam a simetria que tinham na sub-cela (8a e 8b), ou seja o eixo de simetria de ordem 3. As distâncias de coordenação dos quatro prismas trigonais podem observar-se na figura 4.24. O inset da figura 4.24 mostra a direção de deslocamento dos átomos *Ir2* e *Ir4*. O grau de distorção dos 4 prismas trigonais é diferente, sendo maior para os prismas com menor simetria.

Na tabela 4.13 são mostrados os deslocamentos atômicos dos átomos *R* e *Ir*, respeito de suas posições na subcela. O maior deslocamento atômico corresponde aos átomos *R*, da ordem de 0,15 % do tamanho da subcela.

Tabela 4.13. Deslocamentos atômicos de *R* e *Ir* na superestrutura respeito de suas posições na subestrutura [em Å e em % do parâmetro da subcela *].

R	$\delta R1$ [Å]	$\delta R2$ [Å]	$\delta Ir2$ [Å]	$\delta Ir4$ [Å]	$\delta Ir1$ [Å]	$\delta Ir3$ [Å]
La	0,014 (2)	0,012 (2)	0,008 (1)	0,004 (1)	-	-
Ce	0,014 (2)	0,014 (2)	0,006 (1)	0,003 (1)	-	-
Pr	0,014 (2)	0,015 (2)	0,004 (1)	0,004 (1)	-	-
Nd	0,010 (3)	0,014 (3)	0,013 (2)	0,009 (2)	0,016 (3)	0,002 (2)

R	$\delta R1$ [%]	$\delta R2$ [%]	$\delta Ir2$ [%]	$\delta Ir4$ [%]	$\delta Ir1$ [%]	$\delta Ir3$ [%]
La	0,14 (2)	0,12 (2)	0,08 (1)	0,04 (1)	-	-
Ce	0,14 (2)	0,15 (2)	0,06 (1)	0,02 (1)	-	-
Pr	0,14 (2)	0,15 (2)	0,04 (1)	0,04 (1)	-	-
Nd	0,10 (4)	0,13 (4)	0,13 (3)	0,09 (2)	0,16 (3)	0,02 (2)

*Em % do parâmetro da subcela

4.3.4 Difração de pó em função da temperatura da série $R_3Ir_4Sn_{13}$

Estudos estruturais em função da temperatura (20-300 K) foram realizados para a série de compostos $R_3Ir_4Sn_{13}$ usando difração de raios X de pó. Para esta serie os compostos o $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ apresenta uma estrutura cúbica $Pm-3n$ e os $R_3Ir_4Sn_{13}$ ($R= La, Ce, Pr$ e Nd) apresentam uma superestrutura cúbica de corpo centrado a temperatura ambiente. A tabela 4.14 mostra os resultados do refinamento Rietveld no grupo espacial $Pm-3n$ (subcela). A figura 4.25 mostra os parâmetros de cela em função da temperatura. Não se observaram transições de fases em toda a série de compostos $R_3Ir_4Sn_{13}$ até 20 K. Um comportamento anômalo no parâmetro de cela foi observado para o composto de $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ a ~ 50 K, que consiste de uma pequena expansão do parâmetro de cela quando a temperatura diminui abaixo de 50 K [Figura 4.26]. Essa anomalia no parâmetro de cela coincide com uma anomalia na resistividade [Figura 4.26] e no calor específico, medições magnéticas e de *EXAF* descartam que essa anomalia esteja associada a uma transição magnética o de valência dos íons de *Eu* [8]. Medições de resistividade em função da pressão e da temperatura mostram que a anomalia se desloca a menor temperatura com o aumento de pressão [8], este comportamento é similar ao observado para a temperatura de transição de fase (T_S) na série $R_3Co_4Sn_{13}$, onde T_S diminui com a diminuição do raio iônico da terra rara (aumento da pressão química) Todo isto indica que a anomalia observada na resistividade e no parâmetro de cela para o $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ pode estar associada com uma transição estrutural de fase, similar ao observada na série $R_3Co_4Sn_{13}$ Porém, não se observaram picos de superestrutura no composto de $E_3Ir_4Sn_{13}$ a $T= 20$ K; medições difração de raios X de monocristais deveriam ser realizadas sobre este composto para confirmar ou não a presença de uma transição de fase.

Tabela 4.14. Resultados do refinamento Rietveld para a série de compostos $R_3Ir_4Sn_{13}$

T [K]	La	Pr	Nd	Eu
300	-	9,7020 (3)	9,6885 (3)	9,7546 (3)
250	9,7477 (3)	9,6981 (3)	9,6842 (3)	9,7493 (3)
200	9,7410 (3)	9,6931 (3)	9,6790 (3)	9,7447 (3)
150	9,7360 (3)	9,6877 (3)	9,6739 (3)	9,7391 (3)
100	9,7318 (3)	9,6835 (3)	9,6693 (3)	9,7342 (3)
80	9,7298 (3)	9,6820 (3)	9,6675 (3)	-
70	-	-	-	9,7323 (3)
60	9,7285 (3)	9,6802 (3)	9,6662 (3)	9,7317 (3)
50				9,7320 (3)
40	9,7276 (3)	9,6800 (3)	9,6652 (3)	9,7321 (3)
30	-	-	-	9,7322 (3)
20	9,7267 (3)	9,6792 (3)	9,6645 (3)	9,7326 (3)

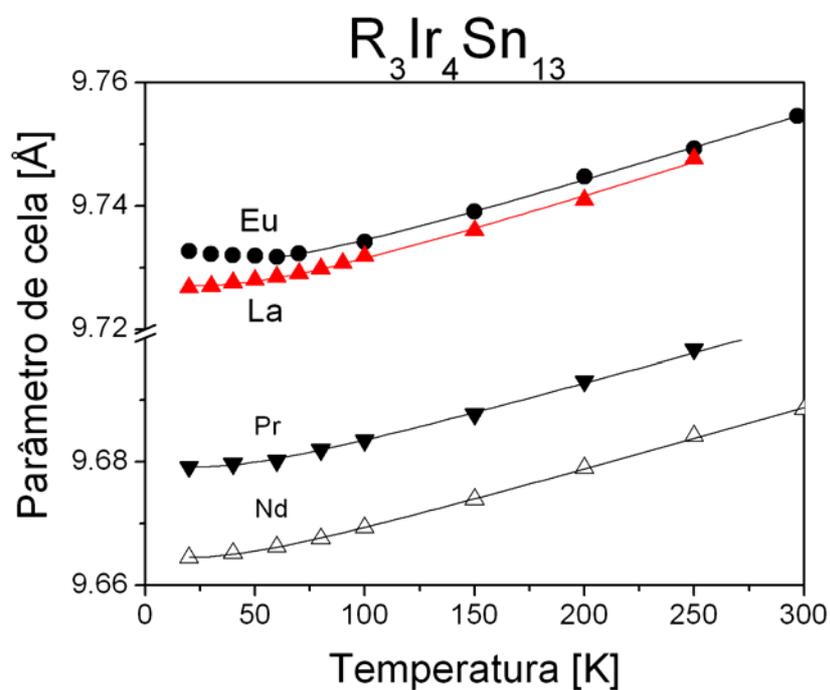


Figura 4.25. Parâmetros de cela em função da temperatura para a série de $R_3Ir_4Sn_{13}$

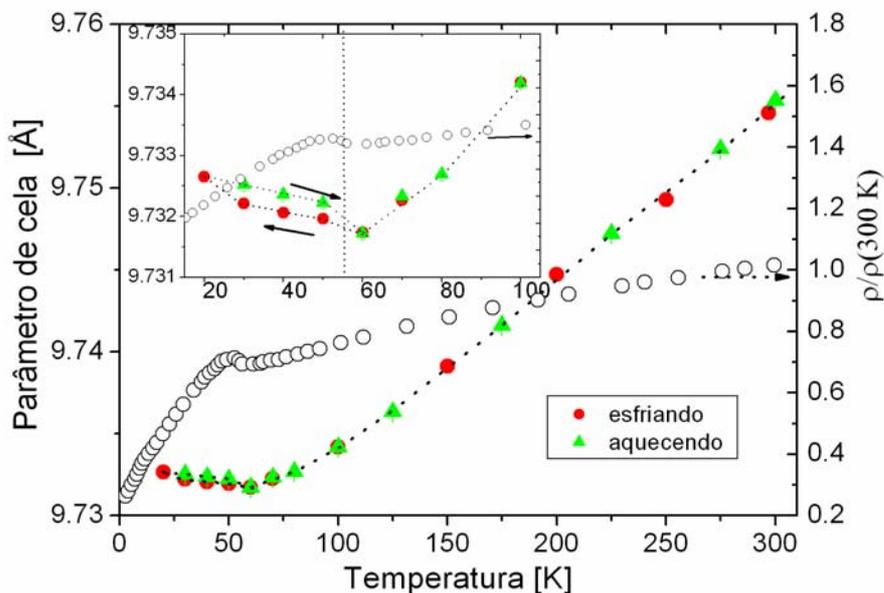


Figura 4.26. Parâmetros de cela e resistividade em função da temperatura para o $Eu_3Ir_4Sn_{13}$

4.6 Conclusões

As estruturas cristalinas de uma série de compostos intermetálicos $R_3M_4Sn_{13}$ (R = terra rara, M = *Co* e *Ir*), foram determinadas usando difração de raios X de monocristais a temperatura ambiente. Estudos estruturais em função da temperatura entre 20 e 300 K também foram realizados para toda a série de compostos.

A série de compostos $R_3Co_4Sn_{13}$ (R = *La*, *Ce*, *Pr*, *Nd*, *Gd* e *Yb*) apresentam a temperatura ambiente uma cela cúbica primitiva $Pm-3n$. Uma transição foi observada para $T < 150$ K, para uma superestrutura cúbica de corpo centrado com parâmetro de cela $a' \sim 2a$. A temperatura de transição de fase diminui quando o raio iônico da terra rara decresce (aumento da pressão química). Correlações entre transições estruturais e as propriedades de transporte foram observadas.

A série de compostos $R_3Ir_4Sn_{13}$ apresenta duas fases a temperatura ambiente. O composto de *Eu* cristaliza em uma cela cúbica $Pm-3n$ com $a = 9,777$ Å, enquanto os compostos $R = La, Ce, Pr$ e *Nd* apresentam uma superestrutura. As superestruturas foram indexadas e resolvidas com uma cela cúbica de corpo centrado com parâmetros de cela $a' \sim 2a$, nos grupos espaciais $I4_132$ ($R = La,$

Ce e Pr) e $I2_13$ ($R = Nd$). A superestrutura resulta de uma pequena distorção da subestrutura ($Pm-3n$), com a perda de simetria pontual de alguns átomos, que geram distorções dos poliedros de coordenação. A relação entre as posições atômicas entre a superestrutura e a subestrutura foi determinada, como assim também as distorções dos poliedros de coordenação. Para a série de compostos $R_3Ir_3Sn_{13}$ não se observam transições de fase com a temperatura até 20 K. O composto de *Eu* apresenta uma anomalia no parâmetro de cela a $T \sim 50$ K que coincide com uma anomalia na resistividade e no calor específico, e não se observam anomalias na magnetização nem mudanças de valência a essa temperatura. A origem desta anomalia pode estar associada a uma transição estrutural, similar à observada para a série $R_3Co_4Sn_{13}$. Porém, reflexões de superestrutura não foram detectadas por difração de pó até 20 K. Mais estudos são necessários para determinar se essa anomalia no composto de *Eu* esta relacionada com uma transição estrutural. As transições de fases observadas nesta serie de compostos ocorrem com o aumento da pressão química, com o qual algumas anomalias observadas nas propriedades de transporte a baixas temperaturas ($T < 20$ K) poderiam estar associadas com transições estruturais.

4.7 Refêrencias

1. Remeika J. P. *et al.* Sol. St. Comm. 34, 923 (1980)
2. Cooper A.S *et al.* Mat. Res. Bull. 15, 799 (1980)
3. Espinosa G. P *et al.* Mat. Res. Bull. 15, 791 (1980)
4. Hodeau J. L., Chenavas J., Marezio M. e Remeika J. P., Sol. St. Com. 36, 839 (1980).
5. Hodeu J. L, M. Marezio, Remeika J. P. and Chen C. H. Sol. St. Comm. 42, 97 (1982).
6. Miraglia *et al.* J. Sol. St. Chem 63, 358 (1986).
7. Israel, E. M. Bittar, **O. E. Agüero**, R. R. Urbano, C. Rettori, I. Torriani and P.G. Pagliuso. Physica B 359, 251 (2005).
8. L. Mendonça Ferreira, E. M. Bittar, M. A. Pires, R. R. Urbano, O. **Agüero**, I. Torriani, C. Rettori, P. G. Pagliuso, A. Malachias, E. Granado, A. Caytuero e Baggio Saitovich. Physica B 384, 332 (2006).

9. M. A. Pires, L. Mendonça Ferreira, J. G. S. Duque, R. R. Urbano, O. **Agüero**, I. Torriani, C. Rettori, E. M. Bittar and P. G. Pagliuso. *Journal of Applied Physics* 99, 081311 (2006).
10. E. Bittar, Tese de Mestrado , IFGW-Unicamp (2006).
11. Canfield P. C., *Fisk Z Phil. Mag.* B-65 (6): 1117-1123 (1992)
12. Rodriguez-Carbajal, *Physica B* 192, 55 (1993).
13. Nonius (2000) COLLEC. Nonius BV, Delft. The Netherlands (2000).
14. Otwinowvsky, Z & Minor W. *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography, Part A*, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Seet, pp. 307-326. New York, Academic Press (1997)
15. Blessing *et al.* *Acta Cryst.* A51, 33 (1995)
16. Sheldrik, G. M. (1997). SHELXS97, SHELXL97. University of Gottingen, Germany.
17. Farrugia, L. J. (1999) *J. Appl. Cryst.* 32, 837
18. Balls & Sticks (BS) v. 1.47, Sung J. Kang & Tadashi C. Ozawa. www.toycrate.org (2003)
19. Spek, A. L. PLATON. Utrecht University. The Netherlands (2003).
20. Klaus B., DIAMOND V 3.0. Crystal impact GbR, Bonn, Germany.
21. Frank C. and Kasper J. S., *Acta Cryst.* 11, 184 (1958).
22. Steffel E. and Brown G. *In. Chem.* 11, 434 .
23. Elements book, Emsley.
24. *International Tables for Crystallography, volume A, pág. 47*
25. T. Stokes and D. M. Hatch, (2002). *ISOTROPY*, stokes.byu.edu/isotropy.html

Capítulo 5

**Caracterização das propriedades
estruturais e magnéticas do
sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$)**

5.1 Introdução

Os primeiros estudos sobre cobaltitas $RCoO_3$ (R = terra rara), nas décadas de 50 e 60, foram simultâneos com as primeiras pesquisas sobre propriedades magneto–eletrônicas das manganitas [1]. As cobaltitas, diferente das manganitas, possuem um grau de liberdade adicional: os estados de spin dos íons de Co [2]. Os diferentes estados de spin adotados pelos íons de Co são consequência dos valores comparáveis entre a energia de troca (E_{ex}) e o “splitting” do campo cristalino (Δ_{CF}). É sabido que para $RCoO_3$ a maioria dos íons Co^{3+} estão em estados de baixo spin ($S= 0$, LS) a baixas temperaturas, e que se transformam em estados de spin intermediário ($S= 1$, IS) ou alto spin (HS , $S= 2$) quando aumenta a temperatura. O $LaCoO_3$ mostra uma larga transição de spin $LS \rightarrow IS$ entre 35 K e 100 K, e uma mistura de estados IS e HS é observada entre 300 K e 600 K [3-8]. A diminuição do raio iônico da terra rara R^{3+} e a substituição de R^{3+} por cátions A^{2+} ($A= Sr, Ba$ ou Ca) geram distorções estruturais e introduzem buracos na banda de condução que mudam as interações e os estados de spin dos íons de Co, levando a diagramas de fases estruturais e magnéticos complexos [9-12]. No $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ uma dopagem de $x= 0,002$ destrói a transição de spin $LS \rightarrow IS$, observada a ~ 100 K em $LaCoO_3$, e os estados magnéticos evoluem com o aumento de x de um “spin glass” ($x \leq 0,18$) pra um “cluster glass” ($0,2 \leq x \leq 0,5$) [12,14].

Os sistemas $R_{1-x}A_xCoO_3$ ($R= Pr-Ho$), foram pouco estudados [10-11,15-19]; particularmente aqueles com $A= Ca$. O sistema $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ [10,15] mostra um diagrama de fase magnético similar ao $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ [24], com uma importante diferença; uma abrupta transição metal isolante a ~ 100 K para $x \sim 0,5$ simultânea a uma transição de spin e uma contração de volume. Há poucos trabalhos publicados sobre o composto $NdCoO_3$ [7, 20-22] e até esta data nenhum trabalho sobre o sistema $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$. Este fato e as interessantes propriedades estruturais e de transporte observadas por Tsubouchi et al [10, 15] para o $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ motivou o estudo do sistema $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$.

Neste capítulo apresentamos a síntese e caracterização estrutural e magnética do sistema $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$) usando difração de pó em função da temperatura (20- 800 K), e medidas de susceptibilidade magnética ac e dc (2- 800 K).

5.2 Experimental

5.2.1 Síntese

Os compostos $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($x=0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$) foram preparados pelo método de Pechini, partindo dos reagentes Nd_2O_3 (Alfa-99,9%), $Co(NO_3).6H_2O$ (Merck-99%) e $Ca(NO_3)2.4H_2O$ (Fluka >99%). A pureza dos reagentes foi comprovada mediante difração de raios X. O conteúdo de água de $Co(NO_3).6H_2O$ e $Ca(NO_3)2.4H_2O$ foi determinado por análise termogravimétrico antes da pesagem. Quantidades estequiométricas dos reagentes foram dissolvidas em uma solução de água deionizada e ácido nítrico a 50 °C. Ácido cítrico e etilenglicol foram adicionados na solução para formar um gel com os cátions em suspensão. O gel foi secado a 100 °C por 48 hs. Para eliminar a parte orgânica, o pó resultante (organo-metálico) foi aquecido lentamente a 1 °C/min até 350 °C e mantido nesta temperatura por 5 horas. Vários tratamentos térmicos entre 800 °C e 900 °C em atmosfera de O_2 foram feitos até obter fases puras e bem cristalizadas das perovskita $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$. Não foi possível obter uma solução sólida $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ para $x > 0,4$ devido à segregação de fases.

5.2.2 Difração de pó

Todos os compostos $Nd_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ ($x=0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$) foram caracterizados mediante difração de raios X de pó em função da temperatura (20 - 750 K). As medidas foram realizadas com um difratômetro *Rigaku DMAX2000*, configuração *Bragg-Brentano θ - θ* , usando radiação de $CuK\alpha$ e monocromador de grafite no feixe difratado. As medidas entre 20 K e 300 K foram feitas num criostato com ciclo fechado de He. As medidas entre 300 e 750 K foram realizadas em um forno em ar, usando porta-amostras de platina. Os dados foram coletados entre 22° -105° em 2θ , com passo de 0,02°, e tempo de contagem entre 5 e 10 seg/ passo. Algumas medidas foram realizadas entre 22-140° em 2θ , a fim de obter maior precisão no refinamento de parâmetros de vibração térmica. Os parâmetros estruturais foram obtidos do refinamento Rietveld, usando o programa Fullprof [24].

5.2.3 Magnetização

Medidas de magnetização em função da temperatura [2- 800 K] e do campo magnético foram realizadas num magnétômetro SQUID MPMS 5 (Quantum design). A magnetização em função da temperatura foi medida nos modos ZFC e FC. No modo ZFC (Zero Field Cooling) se esfria a amostra sem campo aplicado até 2 K, logo se aplica o campo e se mede aquecendo a amostra. No modo FC (Field Cooling) se esfria com campo aplicado e se mede esfriando ou aquecendo a amostra. Medidas de susceptibilidade *ac* em função da temperatura (2-300 K) e da frequência (10- 10000 Hz) foram realizadas em um PPMS (Physical Properties Magnetic System, Quantum Design), com um campo de amplitude de 15 Oe ($H_{dc}=0$).

5.2.4 Termogravimetria

Medidas de termogravimetria (*TG*) e análise térmico diferencial (*DTA*) foram feitas entre 300-1000 K em ar com uma taxa de aquecimento de 10 K/min, num equipamento *Shimadzu DTG-50/50 H*. As medidas foram realizadas afim de analisar a pureza dos reagentes e determinar a temperatura adequada para eliminar a parte orgânica nas amostras e analisar a formação da fase perovskita.

5.3 Resultados

5.3.1. Caracterização estrutural

5.3.1.1. Parâmetros estruturais a temperatura ambiente

A difração de pó mostra que todos os compostos $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($x=0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$) cristalizam em uma única fase com estrutura ortorrômbica $Pnma$ tipo perovskita, exceto $x=0,4$ que apresenta pequenos picos de uma fase desconhecida. O modelo estrutural de partida para o refinamento Rietveld corresponde ao $NdCoO_3$, obtido da base de dados ICSD [25]. O perfil de difração foi modelado usando uma função pseudo-Voigt. A resolução instrumental do difratômetro foi obtida da medida de uma amostra padrão (LaB_6-NIST). Refinaram-se parâmetros estruturais e do perfil de difração. O “background” foi modelado com um polinômio. A figura 5.1 mostra os resultados do refinamento Rietveld para $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$) a $T=300$. A tabela 5.1 mostra os parâmetros estruturais obtidos do refinamento a $T=300$ K.

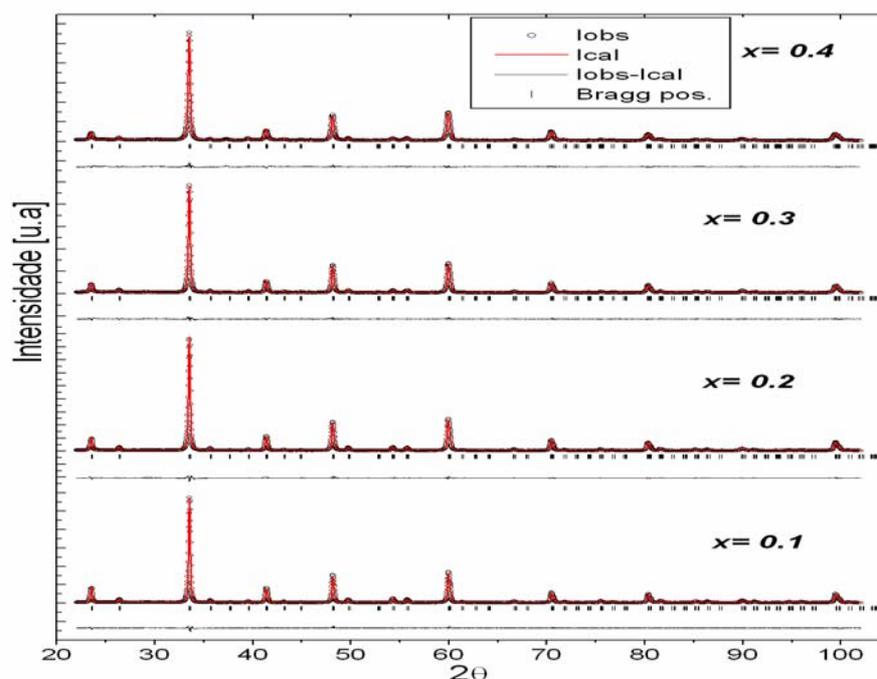


Figura 5.1. Resultados do refinamento Rietveld para $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$) a $T=300$ K.

Tabela 5.1. Parâmetros estruturais para $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$) a $T= 300$ K, refinados no grupo espacial $Pnma$ com : Nd (Ca) $4c$ ($x \frac{1}{4} z$), Co $4b$ ($0 0 \frac{1}{2}$), $O1$ $4c$ ($x \frac{1}{4} z$) e $O2$ $8d$ ($x y z$).

<i>Pnma</i>	<i>X=0</i>	<i>x=0,1</i>	<i>x= 0,2</i>	<i>x= 0,3</i>	<i>x=0,4</i>
<i>a</i> [Å]	5,3324 (2)	5,3369 (2)	5,3387 (2)	5,3392 (2)	5,3402 (2)
<i>b</i> [Å]	7,5475 (4)	7,5484 (4)	7,5495 (4)	7,5480 (4)	7,5440 (4)
<i>c</i> [Å]	5,3449 (2)	5,3444 (2)	5,3463 (2)	5,3467 (2)	5,3529 (2)
<i>V</i> [Å ³]	215,11 (2)	215,30 (2)	215,48 (2)	215,50 (2)	215,65 (2)
<i>Nd</i> (<i>x</i>)	0,0342 (2)	0,0337 (2)	0,0327 (2)	0,0312 (3)	0,0310 (4)
<i>Nd</i> (<i>z</i>)	-0,0062 (2)	-0,0072 (2)	-0,0074 (2)	-0,0066 (3)	-0,0075 (4)
<i>O1</i> (<i>x</i>)	0,487 (1)	0,487 (1)	0,487 (1)	0,486 (2)	0,482 (2)
<i>O1</i> (<i>z</i>)	0,065 (3)	0,068 (3)	0,064 (3)	0,061 (3)	0,061 (4)
<i>O2</i> (<i>x</i>)	0,287 (2)	0,291 (2)	0,289 (2)	0,290 (2)	0,291 (2)
<i>O2</i> (<i>y</i>)	0,042 (2)	0,036 (2)	0,037 (2)	0,040 (3)	0,041 (3)
<i>O2</i> (<i>z</i>)	0,718 (2)	0,716 (2)	0,715 (2)	0,714 (3)	0,700 (3)
<i>R_F</i> [%]	1,8	2,1	2,2	2,8	3,8
<i>R_{wp}</i> [%]	6,5	7,1	6,3	7,6	8,5
<i>Co-O2a</i> [Å]	1,91 (1)	1,90 (1)	1,91 (1)	1,92 (1)	1,94 (1)
<i>Co-O1</i> [Å]	1,920 (3)	1,923 (4)	1,920 (4)	1,917 (5)	1,92 (1)
<i>Co-O2b</i> [Å]	1,94 (1)	1,95 (1)	1,95 (1)	1,95 (1)	1,94 (1)
<i>Co-O1-Co</i>	158,7 (4)	157,7 (4)	158,8 (4)	159,7 (4)	159,6 (5)
<i>Co-O2-Co</i>	156,4 (5)	156,4 (5)	156,4 (5)	155,1 (5)	154,0 (7)

A figura 5.2 mostra o conteúdo da cela unitária da perovskita e os poliedros de coordenação CoO_6 . A cela unitária contém 4 fórmulas unitárias do composto, com dois átomos de oxigênio, um átomo de Co e um átomo de Nd na unidade assimétrica. Na estrutura, os átomos de Nd (Ca) estão coordenados por 10 átomos de oxigênio, e os cobaltos são coordenados por 6 átomos de oxigênio. Os parâmetros estruturais mudam pouco com a substituição de Nd^{3+} [$r_{Nd} = 1,16$ Å] por Ca^{2+} [$r_{Ca} = 1,18$ Å]. Um pequeno aumento de volume é observado com o aumento de x ($\sim 0,25$ % para $x= 0,4$). As distâncias $Co-O$ têm valores próximos, com uma diferença $\Delta d_{max} < 0,03$ Å. Isto significa que a distorção dos octaedros é pequena. Os ângulos $Co-Oi-Co$ tem valores próximos a $\sim 155-160^\circ$, originando uma forte distorção da estrutura da perovskita devido ao “tilting” ($\sim 30-35^\circ$) e rotação dos octaedros respeito do eixo b . Isto não deve favorecer o mecanismo de dupla troca entre Co^{3+} e Co^{4+} , que como se sabe, se enfraquece

quando o ângulo $Co^{3+}-O-Co^{4+}$ se aparta de 180° . Os parâmetros estruturais para $x=0$, obtidos aqui, concordam com os obtidos por Sazonov *et al.* [22] usando difração de nêutrons.

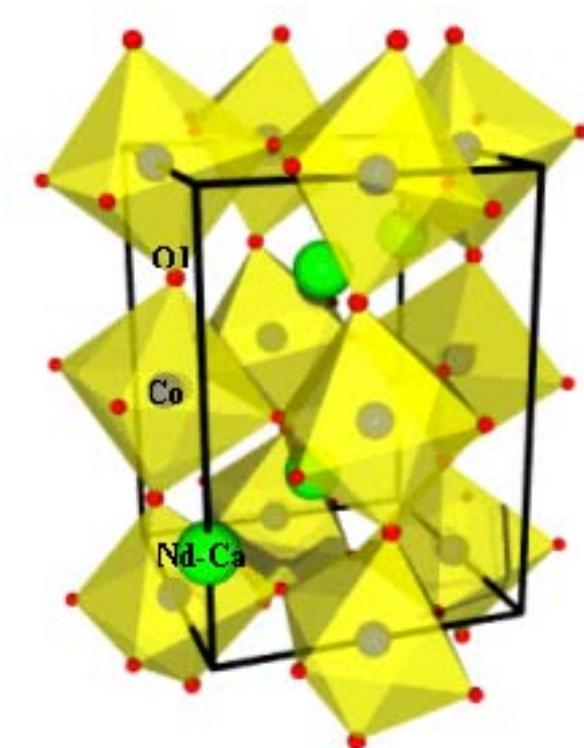


Figura 5.2. Estrutura cristalina da perovskita $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$

5.3.1.2 Parâmetros de cela em função da temperatura

Não se observam transições estruturais no intervalo de temperatura estudado (20-750 K), os dados de difração de raios X foram indexados e refinados com uma cela ortorrômbica no grupo espacial $Pnma$. Os parâmetros de cela em função da temperatura obtidos do refinamento Rietveld para $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$) são mostrados na tabela 5.2, junto como os índices de qualidade do refinamento. A figura 5.3 mostra os parâmetros de cela e o volume em função da temperatura entre 20-750 K.

Os parâmetros de cela e volume aumentam monotonicamente com a temperatura. Devido à pequena diferença entre os raios iônicos de Nd^{3+} [$r_{Nd} = 1,16 \text{ \AA}$] e Ca^{2+} [$r_{Ca} = 1,18 \text{ \AA}$], o doping só modifica levemente o tamanho do sitio A da perovskita (ABO_3), no entanto mudanças mais significativas no raio iônico do sitio B podem ocorrer devido ao cambio de valência e dos

Tabela 5.2. Parâmetros de cela e índices de qualidade R_B [%] obtidos do refinamento Rietveld para os compostos $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($x= 0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$).

$x= 0$					$x= 0,1$				
$T[K]$	$a [Å]$	$B [Å]$	$c [Å]$	R_B	$T[K]$	$a [Å]$	$b [Å]$	$c [Å]$	R_B
750	5,4074 (5)	7,6396 (5)	5,4009 (5)	3,5	750	5,3982 (5)	7,6298 (5)	5,4038 (5)	3,4
700	5,3986 (5)	7,6293 (5)	5,3947 (5)	3,3	700	5,3918 (5)	7,6221 (5)	5,3977 (5)	3,5
650	5,3890 (5)	7,6169 (5)	5,3868 (5)	3,6	650	5,3848 (5)	7,6130 (5)	5,3915 (5)	3,7
600	5,3777 (5)	7,6045 (5)	5,3795 (5)	3,2	600	5,3783 (5)	7,6041 (5)	5,3844 (5)	3,3
550	5,3681 (5)	7,5931 (5)	5,3720 (5)	3,5	550	5,3712 (5)	7,5938 (5)	5,3778 (5)	3,1
500	5,3595 (5)	7,5811 (5)	5,3658 (5)	3,3	500	5,3644 (5)	7,5833 (5)	5,3707 (5)	3,4
450	5,3511 (5)	7,5694 (5)	5,3609 (5)	3,3	450	5,3561 (5)	7,5740 (5)	5,3644 (5)	3,6
400	5,3439 (5)	7,5600 (5)	5,3546 (5)	3,3	400	5,3489 (5)	7,5643 (5)	5,3574 (5)	3,8
350	5,3373 (5)	7,5506 (5)	5,3490 (5)	3,5	350	5,3422 (5)	7,5557 (5)	5,3502 (5)	4,0
300	5,3324 (3)	7,5474 (3)	5,3449 (3)	2,5	270	5,3324 (3)	7,5423 (3)	5,3397 (3)	3,2
260	5,3299 (3)	7,5434 (3)	5,3430 (3)	3,8	240	5,3298 (3)	7,5389 (3)	5,3373 (3)	2,7
220	5,3285 (3)	7,5401 (3)	5,3409 (3)	3,8	210	5,3277 (3)	7,5359 (3)	5,3344 (3)	2,5
180	5,3275 (3)	7,5386 (3)	5,3390 (3)	3,5	180	5,3258 (3)	7,5331 (3)	5,3329 (3)	2,7
140	5,3275 (3)	7,5373 (3)	5,3376 (3)	3,4	150	5,3249 (3)	7,5311 (3)	5,3313 (3)	2,8
100	5,3268 (3)	7,5355 (3)	5,3369 (3)	3,5	120	5,3243 (3)	7,5290 (3)	5,3306 (3)	2,8
60	5,3265 (3)	7,5354 (3)	5,3360 (3)	3,3	90	5,3240 (3)	7,5285 (3)	5,3294 (3)	2,8
20	5,3260 (3)	7,5353 (3)	5,3359 (3)	3,3	60	5,3236 (3)	7,5278 (3)	5,3293 (3)	3,1
					30	5,3235 (3)	7,5274 (3)	5,3292 (3)	2,7

$x= 0,2$					$x= 0,3$				
$T[K]$	$a [Å]$	$B [Å]$	$c [Å]$	R_B	$T[K]$	$a [Å]$	$b [Å]$	$c [Å]$	R_B
750	5,3891 (5)	7,6238 (8)	5,3964 (8)	4,7	750	5,3800 (6)	7,6108 (9)	5,3960 (8)	4,6
700	5,3834 (5)	7,6178 (8)	5,3899 (8)	4,3	700	5,3753 (6)	7,6062 (9)	5,3898 (8)	5,7
650	5,3782 (5)	7,6097 (8)	5,3846 (8)	4,3	650	5,3709 (6)	7,5985 (9)	5,3861 (8)	5,9
600	5,3723 (5)	7,6022 (8)	5,3804 (8)	4,4	600	5,3669 (6)	7,5891 (9)	5,3815 (8)	6,2
550	5,3671 (5)	7,5914 (8)	5,3752 (8)	4,4	550	5,3627 (6)	7,5832 (9)	5,3748 (8)	6,7
450	5,3562 (5)	7,5760 (8)	5,3622 (8)	3,8	500	5,3566 (6)	7,5763 (9)	5,3697 (8)	6,6
400	5,3492 (5)	7,5676 (8)	5,3564 (8)	3,9	450	5,3528 (6)	7,5692 (9)	5,3644 (8)	7,1
350	5,3426 (5)	7,5564 (8)	5,3504 (8)	3,9	400	5,3483 (6)	7,5630 (9)	5,3585 (8)	6,6
270	5,3350 (3)	7,5444 (5)	5,3425 (5)	2,7	350	5,3430 (6)	7,5540 (9)	5,3533 (8)	7,2
240	5,3316 (3)	7,5398 (5)	5,3396 (5)	2,9	300	5,3379 (3)	7,5458 (6)	5,3474 (6)	2,9

210	5,3286 (3)	7,5344 (5)	5,3364 (5)	2,6	220	5,3270 (3)	7,5298 (6)	5,3376 (6)	4,2
180	5,3259 (3)	7,5305 (5)	5,3336 (5)	2,8	180	5,3244 (3)	7,5248 (6)	5,3348 (6)	4,5
150	5,3237 (3)	7,5272 (5)	5,3313 (5)	2,9	140	5,3205 (3)	7,5198 (6)	5,3308 (5)	5,8
120	5,3229 (3)	7,5246 (5)	5,3292 (5)	3,0	100	5,3193 (3)	7,5171 (6)	5,3284 (5)	6,4
90	5,3212 (3)	7,5225 (5)	5,3287 (5)	3,2	60	5,3176 (3)	7,5141 (6)	5,3275 (6)	5,4
60	5,3211 (3)	7,5215 (5)	5,3280 (5)	2,8	20	5,3169 (3)	7,5127 (6)	5,3265 (5)	4,3
30	5,3205 (3)	7,5210 (5)	5,3277 (5)	3,3					

$x=0,4$									
$T[K]$	$a [\text{Å}]$	$B [\text{Å}]$	$c [\text{Å}]$	R_B	$T[K]$	$a [\text{Å}]$	$b [\text{Å}]$	$c [\text{Å}]$	R_B
1000	5,4050 (5)	7,6476 (8)	5,4238 (8)	6,0	350	5,3465 (5)	7,5552 (8)	5,3529 (8)	6,2
950	5,4013 (5)	7,6410 (9)	5,4175 (7)	6,0	300	5,3410 (3)	7,5457 (5)	5,3508 (5)	6,5
900	5,3968 (5)	7,6333 (8)	5,4133 (8)	6,5	240	5,3366 (3)	7,5365 (5)	5,3420 (5)	6,2
850	5,3917 (5)	7,6270 (8)	5,4090 (8)	5,8	210	5,3333 (3)	7,5322 (5)	5,3399 (5)	6,1
800	5,3882 (5)	7,6192 (9)	5,4028 (7)	5,9	180	5,3307 (3)	7,5277 (5)	5,3372 (5)	5,9
750	5,3822 (5)	7,6139 (8)	5,3970 (8)	6,2	150	5,3292 (3)	7,5245 (5)	5,3338 (5)	5,9
650	5,3758 (5)	7,5980 (8)	5,3865 (9)	6,2	120	5,3272 (3)	7,5232 (5)	5,3311 (5)	6,7
600	5,3694 (5)	7,5930 (8)	5,3818 (8)	6,1	100	5,3260 (3)	7,5208 (5)	5,3303 (5)	5,3
550	5,3652 (5)	7,5854 (8)	5,3769 (8)	5,9	80	5,3251 (3)	7,5192 (5)	5,3302 (5)	6,2
500	5,3611 (5)	7,5782 (8)	5,3711 (8)	5,9	60	5,3244 (3)	7,5189 (5)	5,3293 (5)	6,5
450	5,3553 (5)	7,5697 (8)	5,3674 (8)	6,7	40	5,3245 (3)	7,5173 (5)	5,3294 (5)	6,5
400	5,3517 (5)	7,5602 (8)	5,3608 (8)	5,3	20	5,3242 (3)	7,5180 (5)	5,3295 (5)	6,2

estados de spin dos íons de Co . O raio iônico dos íons de Co aumenta com o spin ($r_{LS}=0,545 \text{ Å}$, $r_{IS}=0,55 \text{ Å}$ e $r_{HS}=0,56 \text{ Å}$). Para $x=0$, é sabido que a baixas temperaturas a maioria dos íons Co^{3+} estão em estados de baixo spin (LS) [7, 21], uma pequena expansão térmica dos parâmetros de cela é observada até $\sim 200 \text{ K}$. Isto indica que não deve haver mudanças significativas nos estados de spin para $T < 200 \text{ K}$. O aumento da expansão térmica a partir de $\sim 200 \text{ K}$ indica o início das transições de spin de estados LS para estados IS ou HS . Para altas temperaturas uma transição de ortorrômbica O' ($a \leq b/\sqrt{2} < c$) a ortorrômbica O ($c \leq b/\sqrt{2} < a$) é observada a $\sim 600 \text{ K}$, coincidindo com a transição de semicondutor a metal [26]. Para $x=0,1$ a estrutura é ortorrômbica tipo O' com $a \approx b/\sqrt{2} < c$ em todo o intervalo de temperaturas. Também, uma pequena

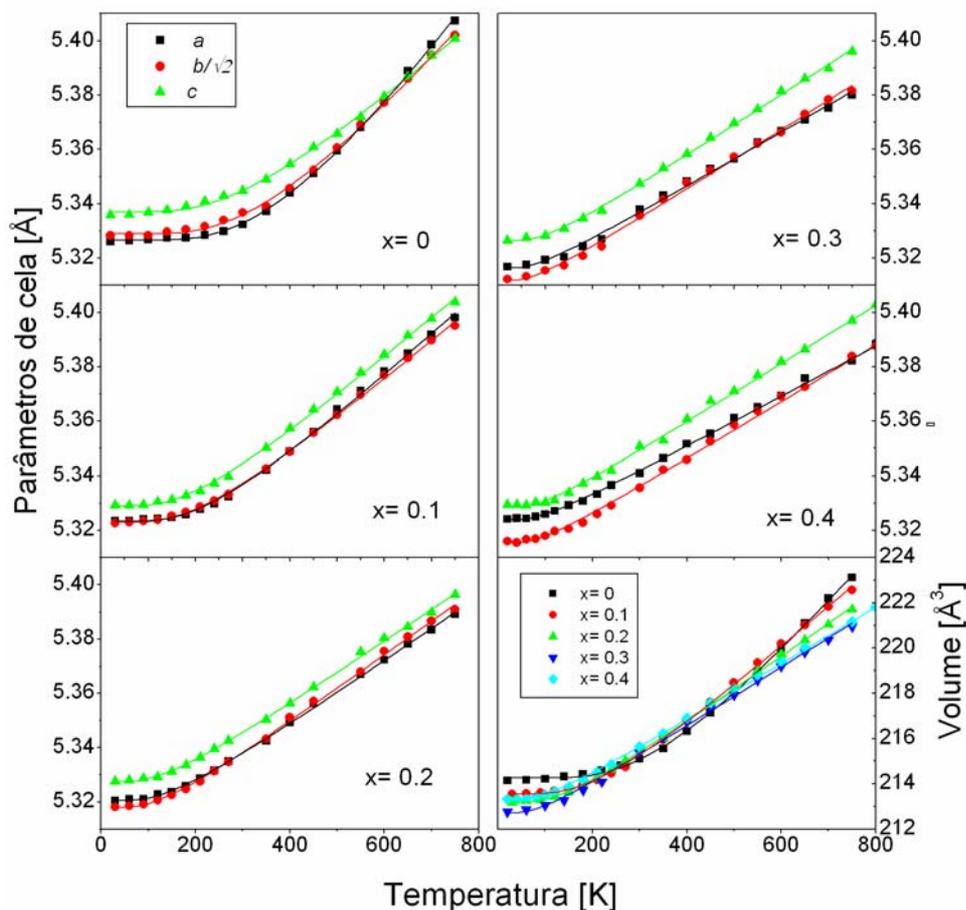


Figura 5.3. Parâmetros de cela e volume em função da temperatura para $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$.

expansão térmica é observada em $x=0,1$ para $T < 180$ K, sugerindo que os íons Co^{3+} estão em estados LS para $T < 180$ K. Para $x \geq 0,2$ a expansão térmica a baixas temperaturas aumenta com a dopagem x , provavelmente devido à contribuição das excitações de spin dos íons de Co^{3+} . O comportamento do volume com a temperatura e a dopagem x é bem mais complexo, como pode observar-se na figura 5.3. A baixas ($T < 100$ K) e altas ($T > 650$ K) temperaturas o volume decresce monotonicamente com x , exceto para $x = 0,4$ que não segue o comportamento geral. Nas regiões de temperaturas intermediárias o volume não varia monotonicamente com x . Isto deve estar relacionado com a população dos estados de spin IS/HS dos íons de Co . A expansão térmica do volume para um sólido típico pode ser ajustada usando a formula de Grüneisen-Einsten (1), a qual é obtida da aproximação de Gruneisen para a contribuição dos fônons (anharmônica) e o

modelo de Einstein para o calor específico a volume constante; onde T_E é a temperatura de Einstein e α é o coeficiente de expansão térmica linear

$$V_{GE}(T) = V(0) \left[1 + \frac{\alpha T_E}{2} \left\{ \text{Coth}\left(\frac{T_E}{2T}\right) - 1 \right\} \right] \quad (1)$$

A figura 5.4 mostra T_E e α em função do conteúdo de Ca (x). T_E e α diminuem com o aumento de x , permanecendo quase-constante para $x \geq 0,3$. Um comportamento similar foi observado por Cucciuffo *et al.* para o $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ [27]. Neste sistema a redução de T_E e α acompanham a transição da fase semicondutora ($x=0$) à fase metálica ($x \geq 0,2$). Por analogia com $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, poderíamos esperar uma transição metal isolante com a dopagem para $x \geq 0,3$. Isto realmente ocorre, como foi mostrado recentemente por Masuda *et al.* [28]. A baixas temperaturas uma fase metálica aparece para $x \geq 0,3$ em $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$.

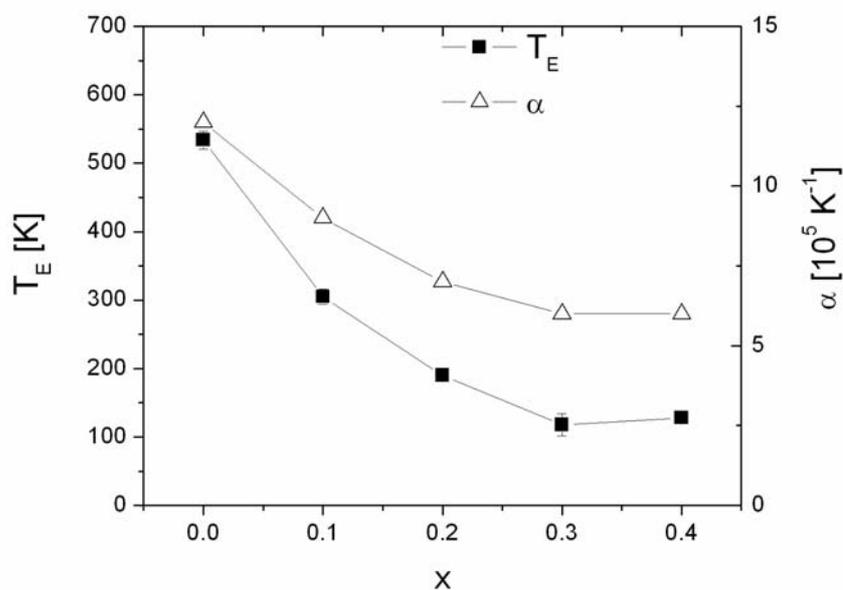


Figura 5.4. Temperatura de Einstein T_E e o coeficiente de expansão térmica α em função do conteúdo de Ca (x).

5.3.2 Caracterização magnética

5.3.2.1 Magnetização dc

A figura 5.5 mostra a dependência da magnetização dc (M_{ZFC} e M_{FC}) com a temperatura. A figura 5.6 mostra a dependência da magnetização com o campo magnético a $T=2$ K. De acordo com as medidas de magnetização, o sistema $Nd_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ mostra duas regiões de concentração com comportamentos magnéticos bem diferentes: $0 \leq x \leq 0,1$ e $0,2 \leq x \leq 0,4$.

a). $0 \leq x \leq 0,1$. $M_{FC}(x)$ e $M_{ZFC}(x)$ coincidem em todo o intervalo de temperatura. A magnetização mostra um comportamento paramagnético até 2 K. Para $x=0,1$, a curva M vs H a $T=2$ K mostra um típico comportamento paramagnético, tipo Brillouin. Como é sabido, a baixas temperaturas os íons Co^{3+} estão em estados de baixo spin para $x=0$, podemos então usar a susceptibilidade magnética de $\chi(0)$ ($\chi = M/H$) para cancelar a contribuição paramagnética dos íons de Nd^{3+} para $x > 0$, $\chi_{Co}(x) = \chi(x) - (1-x)\chi(0)$. Nesta aproximação estamos desprezando os efeitos que a dopagem com Ca pode ter sobre o campo cristalino dos íons de Nd^{3+} , considerando que a diferença entre os raios iônicos de Nd e Ca é muito pequena. Do ajuste da lei de Curie-Weiss sobre $\chi_{Co}(0,1)$ obtemos um momento magnético efetivo $\mu_{eff} = 0,3 (1) \mu_B$, o qual indica que a baixas temperaturas os íons Co^{4+} e Co^{3+} estão em estados de baixo spin ($S=1/2$ e $S=0$, respectivamente).

b). $0,2 \leq x \leq 0,4$. Uma dopagem de $x \geq 0,2$ leva a importantes mudanças nas propriedades magnéticas. Para $T < 60$ K um incremento considerável na magnetização é observado, sugerindo a presença de interações ferromagnéticas. Laços de histerese nas curvas M vs H confirmam a presença de uma componente ferromagnética a $T=2$ K. A inversa da susceptibilidade $\chi_{Co}^{-1}(x) = (\chi(x) - \chi(0))^{-1}$ mostra um comportamento linear em um pequeno intervalo de temperaturas [figura 5.7]. A tabela 5.3 mostra os resultados do ajuste da lei de Curie-Weiss sobre $\chi_{Co}^{-1}(x)$ e os parâmetros magnéticos obtidos das curvas de histerese. θ_p é positiva o qual confirma

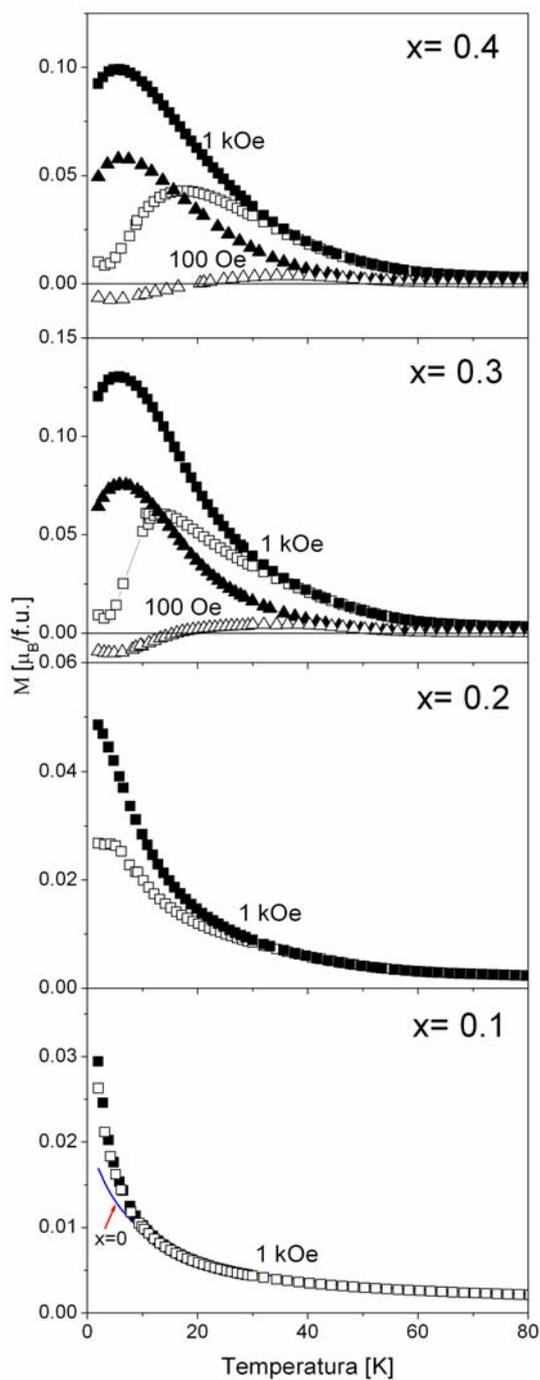


Figura 5.5. Magnetização dc em função da temperatura. ZFC símbolos vazios, FC símbolos cheios.

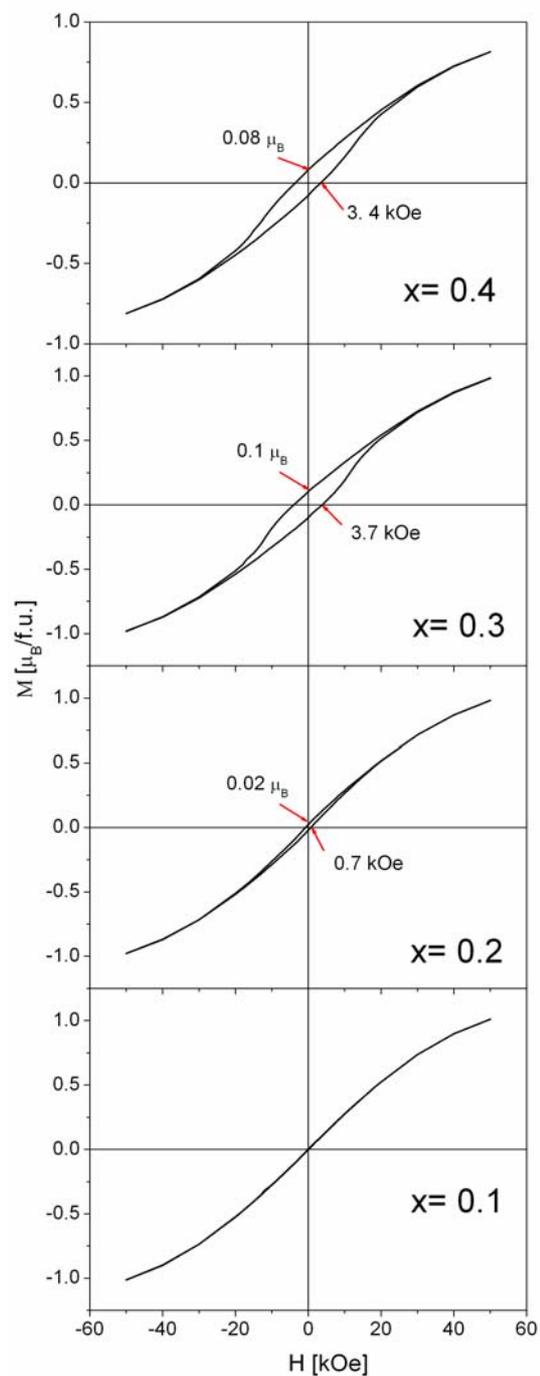


Figura 5.6. Magnetização em função do campo magnético a $T=2$ K.

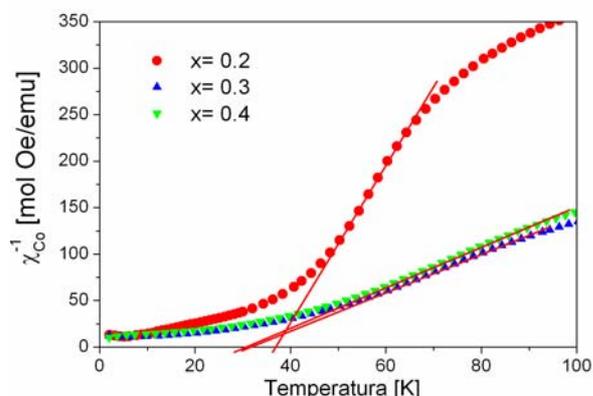


Figura 5.7. Inversa da susceptibilidade $\chi_{Co}^{-1}(x)$

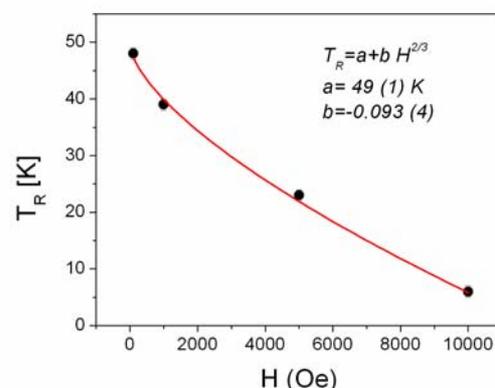


Figura 5.8. Dependência de T_R com o campo magnético para $x=0.3$.

Tabela 5.3. Magnetização remanente (M_R), magnetização a $H=50$ kOe (M_S), campo coercitivo (H_c) e momento magnético efetivo (μ_{eff}) e temperatura de Curie (θ_p) para $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$

x	M_R [μ_B/Co]	M_S [μ_B/Co]	H_c [kOe]	μ_{eff} [μ_B]	θ_p [K]
0,1	0	1,01	0	-	-
0,2	0,021	0,98	0,7	0,96	37 (1)
0,3	0,1	0,98	3,7	2,00	30 (1)
0,4	0,08	0,81	3,4	1,92	29 (1)

a presença de interações ferromagnéticas. O momento magnético efetivo (μ_{eff}) aumenta com a dopagem de Ca^{2+} de $0,96 \mu_B$ ($x=0,2$) a $2,0 \mu_B$ ($x=0,3$), isto indica um aumento de íons Co^{3+} em estados IS ou HS . A magnetização remanente (M_R) e o campo coercitivo também aumentam com x , não é possível obter informação sobre os estados de spin dos íons de Co devido a que a contribuição paramagnética dos íons de Nd^{3+} nas curvas M vs H é significativa. Por outro lado se observa que a magnetização a 50 kOe, a magnetização remanente e o campo coercitivo são muito menores as observadas nos sistemas $Nd_{1-x}Ba_xCoO_3$ [19] e $Nd_{1-x}Sr_xCoO_3$.

A ordem ferromagnética não parece ser de longo alcance, já que a divergência entre M_{ZFC} e M_{FC} e os máximos em M_{ZFC} observadas a $T_F < T_c$ são característicos de sistemas magneticamente frustrados, tipos “spin glass” ou “cluster glass”. Um comportamento similar foi observado em outros sistemas $R_{1-x}A_xCoO_3$. A temperatura (T_F) do máximo em M_{ZFC} resulta muito menor à

temperatura (T_R) onde M_{FC} e M_{ZFC} divergem, isto também foi observado na fase “spin glass” ($x \leq 0,18$) do $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, diferente do “cluster glass” onde T_F está muito próxima de T_R [12]. A figura 5.8 mostra, para $x=0,3$, a dependência de T_R com o campo magnético: $T_R \sim a+bH^n$ com $n=2/3$, $a=0,09$ (1) e $b=49$ (1) o qual também é típico de um “spin glass” canônico [29].

Para $x=0,3$ e $0,4$, a magnetização M_{FC} também mostra um máximo a $T_0 \sim 6$ K, para $H=100$ Oe e 1 kOe. Para $x=0,3$, o máximo em T_0 se desloca de 6,5 K a 5,5 K quando o campo aumenta de 100 Oe a 1 kOe, desaparecendo para $H=10$ kOe. A queda em M_{FC} para $T < T_0$ pode estar relacionada com um acoplamento magnético entre os íons de Co (IS ou HS) e Nd^{3+} . Um comportamento similar em M_{FC} foi observado nos sistemas $Nd_{1-x}Sr_xCoO_3$ e $Nd_{1-x}Ba_xCoO_3$. Estudos de difração de nêutrons em $Nd_{0,6}Sr_{0,33}CoO_3$ [18] e $Nd_{0,78}Ba_{0,22}CoO_3$ [19] mostraram que o ordenamento ferromagnético dos íons de Co ($T_C \sim 200$ K) induz um ordenamento ferromagnético na sub-rede de Nd anti-paralelo ao ordenamento da rede de Co (para $T \ll T_C$). O ordenamento dos íons Nd^{3+} aumenta quando diminui a temperatura provocando a diminuição de M_{FC} . Acoplamentos magnéticos entre Nd e M também foram observados em outras perovskitas $NdMO_3$ ($M=Fe, Mn$).

Para $x=0,3$ e $0,4$, em campos de 100 Oe uma magnetização negativa é observada em M_{ZFC} a baixas temperaturas; quando a temperatura aumenta M_{ZFC} se torna positiva (~ 20 K). Magnetização negativa em M_{ZFC} é observada geralmente em sistemas com uma grande anisotropia magnética, e quando o campo não é o suficientemente forte para alinhar os domínios magnéticos na direção do mesmo (o que poderia ocorrer na presença de “cluster”). O que não deveria ser o caso de um “spin glass”. Esta magnetização negativa pode estar relacionada também com o acoplamento diamagnético dos íons de Nd à sub-rede de Co .

5.3.2.2 Susceptibilidade ac

Uma forma de confirmar se a irreversibilidade termomagnética observada na magnetização dc corresponde a processos de relaxação magnética, e verificar a natureza destes processos é mediante susceptibilidade ac . A figura 5.9 mostra as curvas de susceptibilidade ac (parte real $\chi'(x)$ e imaginária $\chi''(x)$) em função da temperatura para $x=0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$. As medições foram feitas com um campo magnético de 15 Oe de amplitude e frequências de 10 Hz, 100 Hz, 1000 Hz e 10000 Hz entre 2 K e 80 K.

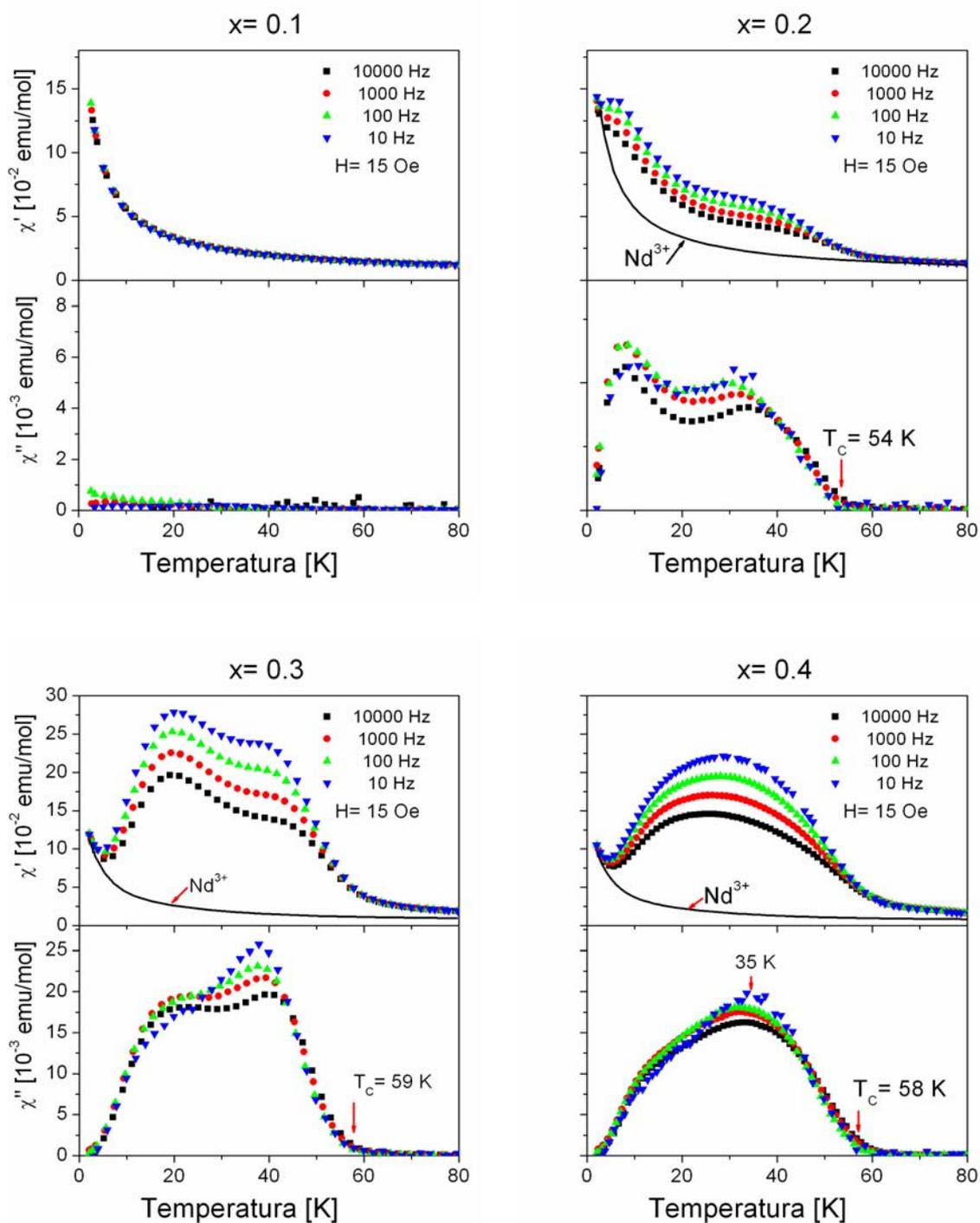


Figura 5.9. Susceptibilidade ac , parte real χ' e parte imaginaria χ'' para $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$. Os dados foram medidos com um campo de 15 Oe de amplitude e frequências de 10-10000 Hz.

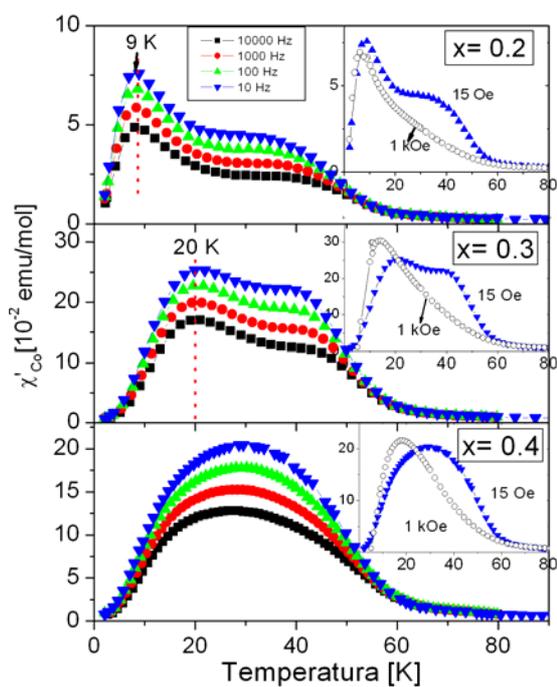


Figura 5.10. Susceptibilidade magnética devida aos íons de Co , depois de subtraída a contribuição paramagnética dos íons de Nd^{3+} .

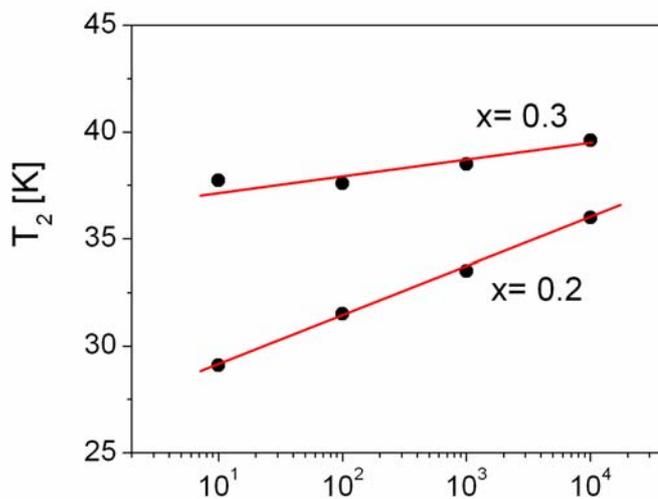


Figura 5.11. Temperatura de “freezing” T_2 em função da frequência ν

Para $x \geq 0,2$, $\chi'(x)$ e $\chi''(x)$ mostram anomalias a $T_C < 60$ K, enquanto para $x = 0,1$ nota-se um comportamento tipicamente paramagnético até 2 K. Para $x \geq 0,2$, em $\chi'(x)$ e $\chi''(x)$ observamos dois máximos largos a $T_C < 60$ K, superpostos à contribuição paramagnética dos íons de Nd^{3+} . Em $\chi'(0,4)$ os picos se confundem num único máximo largo. Os valores da temperatura de Curie (T_C) determinados do “onset” de $\chi''(x)$ são: 54 (2) K ($x = 0,2$), 59 (2) K ($x = 0,3$) e 58 (2) K ($x = 0,4$). Comparando T_C com os valores obtidos do ajuste da lei de Curie (θ_p) (tabela 5.5), vemos que $\theta_p \ll T_C$, diferente de um ferromagneto normal onde $\theta_p \geq T_C$. A susceptibilidade magnética diminui quando aumenta a frequência, e a posição dos máximos em $\chi'(x)$ e $\chi''(x)$ parecem coincidir. A figura 5.10 mostra as curvas $\chi'(x)$ para $x \geq 0,2$ após a subtração da contribuição paramagnética dos íons de Nd^{3+} , desprezando possíveis efeitos de acoplamentos $Nd^{3+}-Co^{3+}$ (*IS* ou *HS*). O máximo a menor temperatura (T_1) se desloca a temperaturas mais altas com o aumento da dopagem, de 9 K ($x = 0,2$) a 20 K ($x = 0,3$). T_1 é independente da frequência. O máximo a maior temperatura (T_2) experimenta também um deslocamento a temperaturas mais altas com o aumento da dopagem, de ~ 29 K ($x = 0,2$) a ~ 36 K ($x = 0,3$). T_2 depende também da frequência (ν), deslocando-se a maior temperatura quando aumenta a frequência. A figura 5.11 mostra o deslocamento de T_2 com a frequência para $x = 0,2$ e $x = 0,3$, a dependência de T_2 é praticamente linear com $\log \nu$. É possível caracterizar a dependência de T_2 com a frequência mediante o deslocamento relativo de T_2 por década de frequência, i.e., $\frac{1}{T_2} \frac{\Delta T_2}{\Delta \log \nu} = 0,06$ (1) ($x = 0,2$) e 0,02 (1) ($x = 0,3$). Esses valores são da ordem do esperado para um “spin glass” canônico, em vez de um super-paramagneto ou ferromagneto [30]. T_2 pode ser identificada como a temperatura de “freezing” do estado “spin glass”. Devida a largura do máximo em $x = 0,4$, não foi possível estimar com precisão o deslocamento com a frequência. É importante observar também que intensidade do máximo em T_2 diminui com o campo como é mostrado no “inset” da figura 5.10, o pico em T_2 quase desaparece para um campo de 1 kOe, enquanto a intensidade do máximo em T_1 não diminui e mostra um deslocamento a temperaturas mais baixas quando o campo aumenta.

Neste tipo de sistema as interações de dupla troca entre Co^{3+} (*IS* ou *HS*) e Co^{4+} e as interações de troca entre Co^{3+} (*LS*) e Co^{4+} (*HS*) são ferromagnéticas de acordo com as regras de *Goodenough-Kanamori*. Por outro lado, as interações de super troca entre íons com alto spin ($Co^{3+}-Co^{3+}$, $Co^{4+}-Co^{4+}$) são antiferromagnéticas. A competição entre interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas, junto à desordem induzida pela dopagem de Ca^{2+} e o cambio de spin dos

íons Co^{3+} podem levar a um estado “spin glass” para temperaturas menores que a temperatura de “freezing”. Quando a temperatura diminui ainda mais, podem se formar “clusters” devido ao ordenamento ferromagnético de curto alcance, os “clusters” mostram um comportamento tipo “spin glass”, com um momento magnético maior que dos átomos isolados. Estes clusters provavelmente sejam responsáveis pela magnetização negativa observada em M_{ZFC} a 100 Oe para $x=0,3$ e $0,4$. Os resultados mostram que a transição magnética observada a T_2 corresponde a um estado “spin glass”, já a transição a menor temperatura pode estar associada com um “cluster glass” ou a pequenas regiões ferromagnéticas. A separação de fases observada pode ocorrer devido a uma distribuição não homogênea de Ca nas amostras. Por comparação com o sistema $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ onde um “spin glass” é observada para $x<0,2$ e um “cluster glass” para $x>0,2$ sem alcançar um ordenamento ferromagnético de longo alcance até $x=0,5$, podemos pensar que no sistema $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ um “spin glass” é formado em regiões pobres em Ca , enquanto nas regiões mais ricas em Ca um “cluster glass” é formado. Na medida que a dopagem aumenta

5.3.3. Estados de spin dos íons de Co

Nos compostos $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$, a importante contribuição magnética dos íons de Nd^{3+} ($\mu_{ion} \sim 3,62 \mu_B$, íon livre) dificulta a determinação da contribuição magnética dos íons de Co , e com isso a identificação dos estados de spin dos íons de Co . É sabido que nos compostos Nd_2O_3 ou $NdAlO_3$ o momento magnético dos íons de Nd^{3+} é fortemente afetados pelo campo cristalino a baixas temperaturas ($T < 150$ K), de modo que o momento magnético do Nd^{3+} depende fortemente da temperatura. No $NdAlO_3$ só os íons Nd^{3+} contribuem à magnetização, por isso já foi usado com sucesso para modelar a contribuição paramagnética dos íons de Nd^{3+} e os efeitos do campo cristalino no estudo de compostos isoestruturais como $NdMO_3$ ($M = Ni, Ga, Sc$) [31]. O $NdAlO_3$ será usado aqui para estimar a contribuição paramagnética dos íons de Co , $\chi_{Co}(x) = \chi(x) - (1-x)\chi(NdAlO_3)$. Nesta aproximação estamos desprezando os efeitos da dopagem de Ca sobre o campo cristalino dos íons de Nd^{3+} .

As figuras 5.12 e 5.13 mostram $\chi^{-1}(x)$ e $\chi_{Co}(x)$, respectivamente, entre 2 K e 800 K para $0 \leq x \leq 0,4$. Pode observar-se que $\chi^{-1}(0)$ coincide com a curva de magnetização do $NdAlO_3$ para $T < 200$ K, isto indica que a susceptibilidade do $NdAlO_3$ modela bem os efeitos do campo cristalino

no $NdCoO_3$. As curvas $\chi^{-1}(x)$ não seguem a lei de Curie-Weiss em toda a região paramagnética ($T > 60$ K), devido as transições de spin. As transições de spin dos íons de Co^{3+} são termicamente ativadas, como já foi descrita para o $LaCoO_3$. A susceptibilidade magnética de um sistema com um estado fundamental não magnético (LS) e estados magnéticos excitados (IS/HS) pode ser descrita usando a formula (2) [2, 32-33]:

$$\chi_{Co} = \frac{p_{IS} \mu_{IS}^2 + p_{HS} \mu_{HS}^2}{3k_B T} \quad [2]$$

$$p_s = \frac{v_s e^{-\Delta_s/T}}{Z} \quad [3]$$

$$Z = \sum_s v_s e^{-\Delta_s/T} \quad [4]$$

onde p_s representa a fração de Co^{3+} com spin s (IS ou HS) e μ_s o momento magnético efetivo, para um modelo iônico $\mu_{IS} = 2,83 \mu_B$ e $\mu_{HS} = 4,9 \mu_B$. A população do estado s , p_s , é descrita por uma distribuição de Boltzman [3]; onde v_s é a degeneração do estado s ($v_s = (2S+1)(2L+1) \rightarrow v_{IS} = 9$ e $v_{HS} = 15$) e Δ_s a diferença de energia entre o estado fundamental (LS) e o estado excitado s (em unidades de temperatura). Em primeira aproximação podemos considerar Δ_s independente da temperatura. Vamos a adicionar a este modelo uma

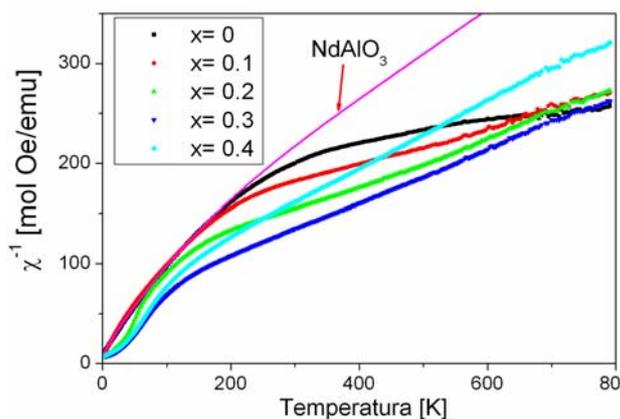


Figura 5.12. Inversa da susceptibilidade magnética $\chi^{-1}(x)$ em função da temperatura

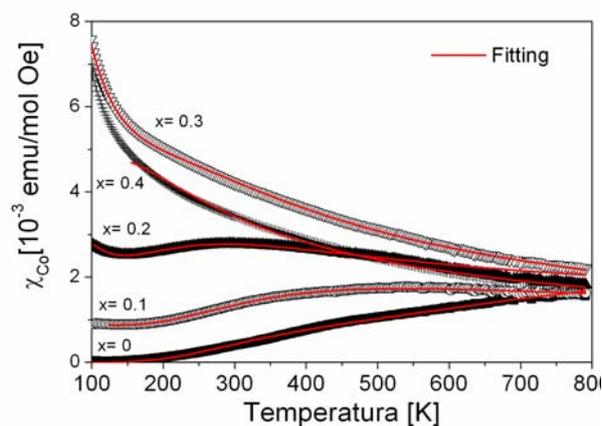


Figura 5.13. Susceptibilidade magnética devida aos íons de Co em função da temperatura.

contribuição diamagnética (χ_0) e uma contribuição paramagnética tipo Curie-Weiss (χ_{CW}) com os momentos magnéticos (μ_0) independentes da temperatura. Onde μ_0 contem contribuições magnéticas dos íons Co^{4+} e dos Co^{3+} em estados IS ou HS a $T=0$. Os resultados do ajuste de $\chi_{Co}(x)$ entre 100 e 800 K para $0 \leq x \leq 0,4$ são mostrados na figura 5.13, os parâmetros refinados do modelo se encontram na tabela 5.6.

O modelo de dois estados ($LS-IS$) ajusta bem $\chi_{Co}(0)$ até ~ 400 K; para ajustar os dados até 800 K é necessário considerar uma mistura de estados IS/HS [33], semelhante ao que ocorre no $LaCoO_3$. Por outro lado, um modelo de dois estados LS/HS , com um valor de g fixo ($g=2$), não ajusta bem $\chi_{Co}(0)$ para $T < 400$ K. Isto indica que para $T < 400$ K nossos dados suportam um modelo de excitações de spin $LS-IS$. O valor de Δ_{IS} (1246 K) obtido aqui para o $NdCoO_3$ ($x=0$) é muito menor que o valor obtido por Yan *et al.* [7] (2750 K), mas pareceria bem razoável quando comparado com o valor de Δ_{IS} para o $PrCoO_3$ (~ 1100 K) [34, 7], tendo em conta que a diferença entre raios iônicos do Pr^{3+} e Nd^{3+} é muito pequena. O aumento de Δ_{IS} com a diminuição do raio iônico concorda com os resultados de ressonância magnética nuclear [9]. Outra coisa importante de destacar é que o início das excitações de alto spin HS , coincide com a brusca queda na resistividade observada por Taguchi *et al.* [26].

Para $x=0,1$ o modelo de dois estados LS/IS dá um bom ajuste dos dados entre 100 e 800 K. A diferença de $x=0$ não foi necessário incluir excitações de alto spin no ajuste dos dados. Entretanto, neste caso temos contribuições magnéticas χ_0 e χ_{CW} não nulas. O valor do momento magnético refinado em χ_{CW} ($\mu_0=0,3(1)\mu_B$) concorda com o valor esperado para os Co^{4+} em estados LS ($S=1/2$) ($0,36\mu_B$), indicando que os íons Co^{4+} estão em estados de baixo spin (LS). Para os íons Co^{3+} Δ_{IS} diminui com a dopagem.

Para $x=0,2$, se observa um mínimo em χ_{Co} a ~ 150 K. Os resultados mostram uma importante diminuição da energia de ativação $\Delta_{IS}=757(5)$ K. O momento magnético efetivo do termo χ_{CW} também aumenta, com $\mu_0=1,3(1)\mu_B$. Este valor é maior à contribuição dos íons Co^{4+} , supondo que os íons Co^{4+} estão em estados LS . Isto indica que alguns íons Co^{3+} estão em estados IS a $T=0$. A diminuição de Δ_{IS} indica uma estabilização dos estados IS a baixas temperaturas, semelhante ao observado em outros sistemas $R_{1-x}A_xCoO_3$.

A figura 5.14 mostra a energia de ativação dos estados IS (Δ_{IS}) em função da dopagem de Ca , a mesma diminui com a dopagem de 1246 K ($x= 0$) a 650 K ($x= 0,4$). Isto indica que a dopagem de Ca estabiliza os estados de spin IS a menores temperaturas.

A figura 5.15 mostra os momentos magnéticos efetivos dos íons de Co (μ_{eff} , e μ_0) a baixas temperaturas. Os valores de μ_{eff} foram obtidos do ajuste de $\chi_{Co}(x)$ usando a lei de Curie-Weiss no intervalo de temperaturas 60-90 K (tabela 5.3). Enquanto, os valores de μ_0 foram obtidos do ajuste de $\chi_{Co}(x)$ no intervalo de 100-800 K usando o modelo termicamente ativado (tabela 5.6). Estes valores são comparados com duas configurações de spin possíveis para os íons Co^{3+}/Co^{4+} :

- 1)- Todos os íons Co^{3+} e Co^{4+} em estados LS
- 2)- Todos os íons Co^{3+} em estados IS e todos os íons Co^{4+} em estados LS

Como pode ser observado não há diferenças significativas entre os momentos obtidos pelos diferentes métodos. Para $x \leq 0,1$ todos os íons Co^{3+} e Co^{4+} se encontram em estados de baixo spin (LS), enquanto para $x \geq 0,2$ o número de Co^{3+} em estados IS aumenta significativamente com a dopagem, mais ainda há alguns íons de Co^{3+} em estados LS para $x= 0.4$

Tabela 5.6. Resultados do ajuste da susceptibilidade magnética $\chi_{Co}(x)$ entre 100- 800 K usando o modelo descrito no texto.

x	$\Delta_{IS} [K]$	$\Delta_{HS} [K]$	χ_0 ($10^{-4} emu/mol$)	μ_0/μ_B	R
0	1246 (5)	3142 (10)	0		
0,1	1155 (5)	-	7,6 (1)	0,3 (1)	0,99
0,2	757 (5)	-	6,9 (1)	1,3 (1)	0,97
0,3	650 (5)	-	2,8	2,2 (1)	0,99

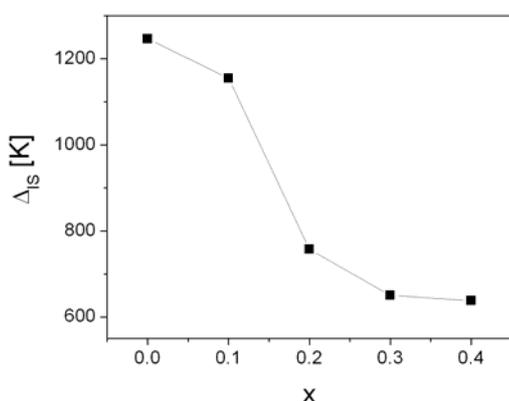


Figura 5.14. Energia de ativação dos estados IS em função do conteúdo de Ca.

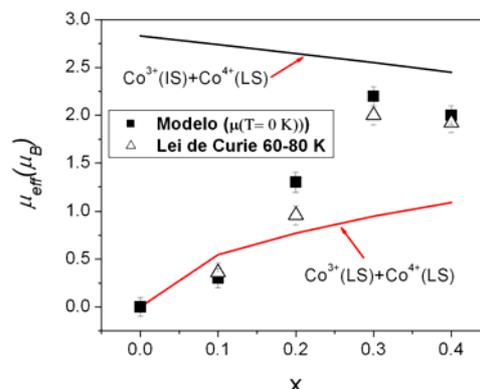


Figura 5.15. Momentos magnéticos efetivos dos íons de Co a baixas temperaturas ($T < 100$ K).

5.3.4 Diagrama de fase magnético

As figuras 5.16 e 5.17 mostram os diagramas de fase magnéticos dos compostos $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ (deste trabalho) e $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ (Tsobouchi *et al.* [10]). O diagrama de fase magnético do $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ mostra uma região paramagnética isolante para $x < 0,2$, similar ao $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$, onde os íons Co^{3+}/Co^{4+} estão em estados de baixo spin (LS), com excitações de spin $LS \rightarrow IS$ dos íons Co^{3+} para temperaturas maiores que 200 K. Para $0,2 \leq x \leq 0,4$ o $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ mostra duas fases magnéticas para $T < 60$ K, uma dessas fases é um “spin glass” como foi determinado por medidas de susceptibilidade *ac* a outra fase poderia estar associado a um “cluster glass” ou uma fase ferromagnética. Já para o $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ uma fase ferromagnética aparece a baixas temperaturas segundo Tsobouchi *et al.*, porem nesse trabalho a não fica provado que o ferromagnetismo seja de longo alcance e devido a que as medidas de magnetização foram realizadas a alto campo não é possível descartar um mecanismo de separação de fases nesse sistema igual ao observado no $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$.

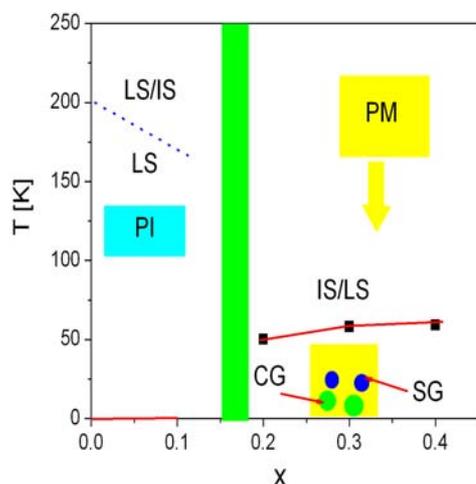


Figura 5.16. Diagrama de fase magnético $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$.

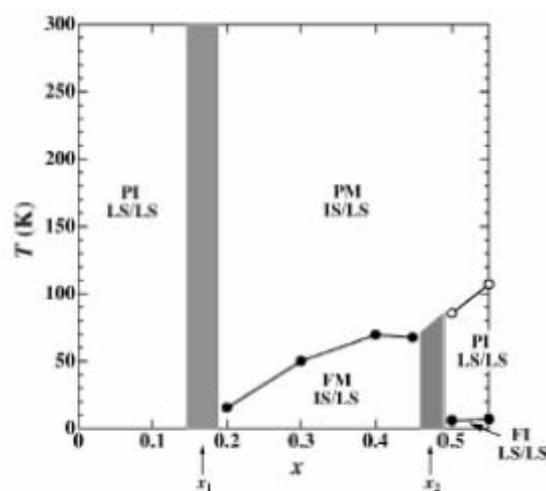


Figura 5.17. Diagrama de fase magnético do $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ Tsubouchi et al .

5.4 Conclusões

As propriedades estruturais e magnéticas do sistema $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$) foram estudadas por difração de raios X (20-750 K) e medições de susceptibilidade magnética *ac* e *dc* (2-800 K).

Somente foi possível obter uma solução sólida $Nd_{1-x}Ca_xCoO_3$ para $x < 0,4$. A amostra $x = 0,4$ estudada continha uma pequena quantidade de uma fase não identificada. Para $x > 0,4$ a segregação de fases é importante. Todos os compostos cristalizam com uma fase perovskita distorcida, ortorrômbica grupo espacial *Pnma* com o arranjo atômico do $GdFeO_3$. Não se observam transições estruturais de fase no intervalo de temperaturas entre 20 e 750 K.

Os resultados mostraram que para baixas concentrações de *Ca* ($x \leq 0,1$) o comportamento é paramagnético até 2 K, com os íons Co^{3+} e Co^{4+} em estados de baixo spin (*LS*) a baixas temperaturas. Com o aumento da temperatura se observaram transições de spin dos íons Co^{3+} de estados *LS* a *IS*. O início dessas transições ocorre a $T \sim 200$ K. Para $x = 0$, excitações a estados de alto spin devem ser consideradas para ajustar a curva de susceptibilidade magnética para $T > 450$ K. Para $x \geq 0,2$ o comportamento magnético é mais complexo. O aumento da dopagem de *Ca*

estabiliza os estados de spin IS dos Co^{3+} e um estado de “spin glass” é observado a baixas temperaturas ($T < 60$ K). Medidas de susceptibilidade magnética *ac* revelam duas transições magnéticas a baixas temperaturas, a de mais alta temperatura mostra uma dependência da frequência característica de sistemas “spin glass”. A segunda transição, a menor temperatura, é quase independente da frequência e pode ser associada a um “cluster glass”, similares aos observados em outros sistemas $R_{1-x}A_xCoO_3$. Esta separação de fases pode estar relacionada com uma distribuição não homogênea de *Ca* nas amostras. Por analogia com outros sistemas $R_{1-x}A_xCoO_3$ podemos pensar que os “cluster glass” são formadas em regiões ricas em *Ca*, enquanto nas regiões mais pobres em *Ca* um “spin glass” é formado.

5.5 Referências

1. Review sobre manganitas e referências. J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnár, *Adv. Phys.* 48, 167(1999).
2. C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Gruninger, T. Lorenz, P. Reutler, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* 66, R020402 (2002).
3. P. G. Radaelli and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* 66, 094408 (2002).
4. D. Louca, J. L. Sarro, J. D. Thompson, and G. H. Kwei, *Phys. Rev. B* 60, 10378 (1999).
5. S. Yamaguchi, Y. Okimoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 55, R8666 (1997).
6. T. Mizokawa and A. Fujimori, *Phys. Rev. B* 54, 5368 (1996).
7. J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* 69, 134409 (2004).
8. M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev, and V. I. Anisimov. *Phys Rev. B* 54, 5309 (1996)
9. M. Itoh, M. Mori, S. Yamaguchi, Y. Tokura. *Physica B* 259–261 (1999) 902–903.
10. S. Tsubouchi *et al.* *Phys. Rev B* 69 , 144406 (2004)
11. J. Hejtmánek *et al.* *J. Mag. and Mag. Mat.* 272, E283 (2004)
12. M. Itoh, I. Natori, S. Kubota and K. Motoya. *J. Phys. Soc. Jp.* 63, 1486 (1994).
13. M. A. Senaris-Rodriguez and J. B. Goodenough. *J. Sol. St. Chem* 118, 323 (1995)
14. S. Tsubouchi, T. Kyômen, and M. Itoh. *Phys. Rev. B* 67, 094437 (2003).
15. Tsubouchi *et al.* *Phys. Rev. B* 66, 052418 (2002).

16. Troyanchuk I. O. *et al.* J. Phys.: Cond. Matter 12 (2000), 2485
17. Yoshii K. *et al.* Phys. B 281, 514 (2000).
18. A. Krimmel, M. Reehuis, M. Paraskevopoulos, J. Hemberger, and A. Loidl. Phys. Rev. B, 64, 224404 (2001)
19. A P Sazonov, I O Troyanchuk, V V Sikolenko, GMChobot and H Szymczak. J. Phys.: Condens. Matter 17 4181–4195 (2005).
20. Sudheendra *et al.* Chem. Phys. Lett. 340, 275 (2001).
21. Thornton G. *et al.* J. Phys. C : Sol. St. Phys. 21, 2871 (1988).
22. Sazonov A. P. *et al.* Crys. Rep. 51, 1, 11 (2006).
23. Mutta K. *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. 71, 11, 2784 (2002).
24. J. Rodríguez-Carvajal, M. T. Fernández-Díaz, and J. L. Martínez, J. Phys. Cond. Matter 3, 3215 (1991).
25. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). FIZ-Karlsruhe.
26. Taguchi H. J. Sol. St. Chem. 122, 297 (1996).
27. Cuciufo R. *et al.* Phys. Rev. B 59, 1068 (1988).
28. Masuda *et al.* J. Phys. Soc. Jp, 72, 873 (2006)
29. D. Almeida, D. Thouless, J. Phys. A 11 983 (1978).
30. J. A. Mydosh: Spin glasses: an experimental introduction (Taylor & Francis, London 1993)
31. J.S. Zhou, J. B. Goodenough, B. Dabrowski, P. W. Klamut, and Z. Bukowski, Phys. Rev. Lett. 84, 526.
32. Zobel, M. J.-S. Zhou, H. Q. Yin, and J. B. Goodenough, Phys. Rev. B 63, 184423 (2001)
33. Asai *et al.* J. Phys. Soc. Jp. 67, 1, 290 (1998)
34. Kobayashi Y. *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. 75, 104703 (2006).

Capítulo 6

Caracterização das propriedades estruturais e magnéticas do composto $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$

6.1. Introdução

As cobaltitas $RBaCo_2O_{5+\delta}$ (R = terra rara) apresentam fenômenos muito interessantes como: transições de spin, ordem de carga, ordem orbital, transições estruturais, transições metal-isolante e magnetoresistencia gigante, dependendo do conteúdo de oxigênio δ e R [1-8]. O conteúdo de oxigênio δ controla a valência dos íons de Co , que varia de $+3,5$ (50 % Co^{3+} +50% Co^{4+}) para $\delta= 1$ a $+2,5$ (50 % Co^{3+} +50% Co^{2+}) para $\delta= 0$, passando por 100 % Co^{3+} para $\delta= 0,5$. Também nestes compostos o campo cristalino (Δ_{CEF}) e as energias de troca intra-atômicas (E_{ex}) são comparáveis, o que permite que diversos estados de spin (LS , IS ou HS) possam ser observados, dependendo da relação entre Δ_{CEF} e E_{ex} .

A estrutura cristalina dos $RBaCo_2O_{5+\delta}$ foi primeiramente descrita por Maignan *et al.* [4], e consiste de camadas alternadas de $[CoO_2]$ - $[BaO]$ - $[CoO_2]$ - $[RO_\delta]$ ao longo do eixo c , com as vacâncias de oxigênio ($\delta<1$) nas camadas RO_δ . Na presença de vacâncias, os átomos de Co se localizam em pirâmides ou em octaedros, mostrando diversas superestruturas.

Para $0,47<\delta< 0,55$, os compostos $RBaCo_2O_{5+\delta}$ mostram uma transição metal isolante (MI) [4] com $T_{MI}\sim 280-400$ K e sucessivas transições de fases paramagnética-ferromagnética-antiferromagnética para $T<T_{MI}$. Simultaneamente com a transição MI ocorre uma transição de spin dos íons Co^{3+} e uma transição estrutural. Os estados de spin dos íons de Co antes e depois da transição MI , assim como a natureza das transições, ainda são motivos de discussão. Para $R = Eu$ e Gd , Martin *et al.* [1] propuseram para $T<T_{MI}$ estados LS e IS para os Co^{3+} em octaedros e pirâmides, respectivamente, e estados HS em ambos sítios para $T>T_{MI}$. Para o $TbBaCo_2O_{5,5}$ Moritomo *et al.* [5] propuseram estados de spin IS ($T<T_{MI}$) e HS ($T>T_{MI}$) para os Co^{3+} em ambos sítios (pirâmides e octaedros) e um ordenamento orbital para $T\leq T_{MI}$. Em um trabalho mais recente sobre o $TbBaCo_2O_{5,5}$, a partir de um estudo de difração de nêutrons, Plakhty *et al.* [9] mostraram um complexo ordenamento de spin na fase isolante ($T<T_{MI}$), com uma mistura de estados de spin LS , IS e HS em pirâmides e octaedros dependendo da temperatura. Estudos de difração de nêutrons para o $NdBaCo_2O_{5,47}$ [10] mostraram ($T<230$ K) um complexo ordenamento de spin em octaedros com estados IS e LS , na fase antiferromagnética. A partir de estudos estruturais e magnéticos, Frontera *et al.* [11] propuseram que no $GdBaCo_2O_{5,5}$ para $T<T_{MI}$ tem-se 50% Co^{3+} (LS em octaedros) + 50% Co^{3+} (IS em pirâmides), enquanto à T_{MI} uma transição de spin

$LS \rightarrow HS$ ocorre nos octaedros. No início deste trabalho existiam poucos estudos estruturais sobre os compostos $RBaCo_2O_{5,5}$ [9-12], com resultados muito diferentes (estruturais e magnéticos) dependendo da terra rara e inclusive das condições de síntese para compostos com a mesma concentração de vacâncias. Todo isto nos motivou a fazer um estudo estrutural detalhado complementado com medições magnéticas e de transporte de uma serie de compostos $RBaCo_2O_{5,5}$. O objetivo inicial deste trabalho era o estudo estrutural da serie de compostos $RBaCo_2O_{5+\delta}$ ($R = Pr, Nd$ e Gd) com $\delta \sim 0,5$ e estudar a natureza das distorções estruturais geradas pelas transições de spin dos íons de Co , para diferentes terras raras. Este objetivo não foi totalmente alcançado devido às dificuldades apresentadas na obtenção de amostras de $R = Nd$ e Pr com a estequiometria de oxigênio desejada ($\delta \sim 0,5$).

Neste capítulo vamos a apresentar a síntese, e a caracterização estrutural em função da temperatura [20- 800 K] do composto $GdBaCo_2O_{5,5}$ usando difração de raios X de pó (fonte convencional e síncrotron). Também apresentaremos uma caracterização magnética e elétrica, junto com medidas de calorimetria diferencial de varredura (*DSC*).

6.2. Experimental

6.2.1 Síntese

A síntese do composto $GdBaCo_2O_{5,5}$ foi realizada usando o método de Pechini. Os reagentes de partida foram: Gd_2O_3 (Alfa-99,9%), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck-99%) e $BaCO_3$ (Merck-99,9%). A pureza dos reagentes foi comprovada mediante difração de raios X e análise termogravimétrica. Quantidades estequiométricas dos reagentes foram dissolvidas em uma solução de água deionizada e ácido nítrico a 50 °C. Ácido cítrico e etilenglicol foram adicionados na solução para formar um gel com os cátions em suspensão. O gel foi secado a 100 °C por 48 horas. Para eliminar a parte orgânica, o material resultante (organo-metálico) foi aquecido a 1 °C/min e calcinado a 350 °C por 5 horas. Tratamentos térmicos posteriores foram realizados entre 800 C e 1100 C (em ar) até obter a fase pura $GdBaCo_2O_{5,5}$. Os compostos resultantes em cada etapa da síntese foram caracterizados por difração de raios X, a figura 6.1 mostra alguns resultados dos tratamentos térmicos.

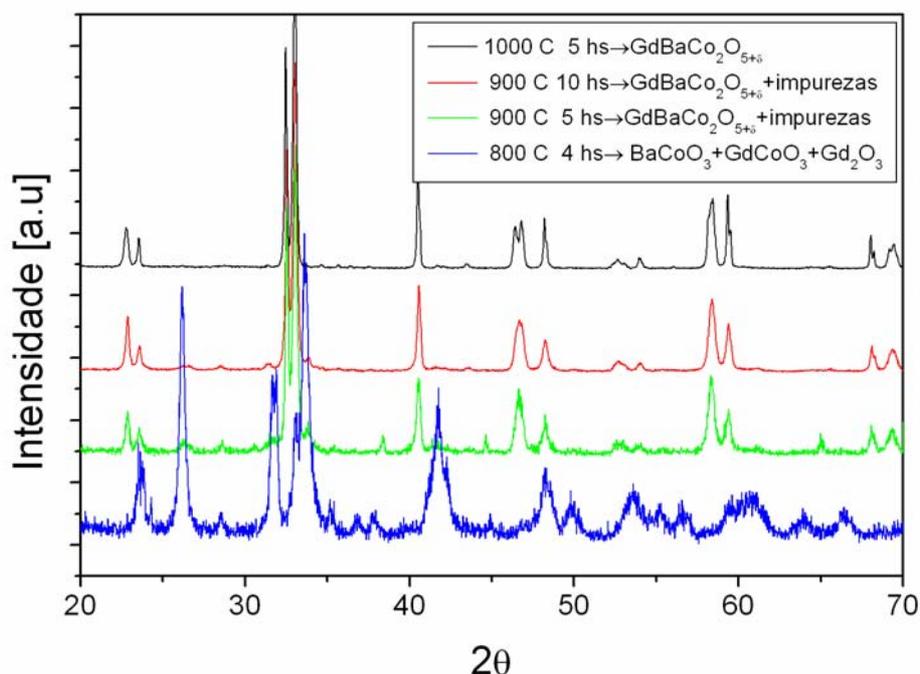


Figura 6.1. Resultados dos diferentes tratamentos térmicos. Impurezas como Gd_2O_3 e $BaCoO_3$ aparecem a baixas temperaturas de síntese

6.2.2 Difração de pó (fonte convencional)

A caracterização estrutural foi realizada mediante difração de raios X de pó em função da temperatura entre 20 K e 800 K. As medidas foram realizadas em um difratômetro Rigaku DMAX 2000, configuração Bragg-Brentano θ - θ , usando radiação $CuK\alpha$ e monocromador de grafite no feixe difratado. No intervalo de temperatura 20- 300 K a temperatura da amostra foi controlada com um criostato com ciclo fechado de *He*. As medidas de alta temperatura [300 K- 800 K] foram realizadas em um forno, usando porta-amostra de platina. No intervalo de temperaturas de 20- 400 os dados foram coletados entre 20° e 145° em 2θ , com passo de $0,02^\circ$. Para $T \geq 400$ K os dados foram coletados entre 20 e 100° e passo de $0,03^\circ$, a fim de diminuir o tempo de cada medida.

6.2.3 Difração de raios X de alta resolução (síncrotron)

Medidas de difração de pó de alta resolução foram realizadas no intervalo de temperaturas de 300- 400 K, usando radiação síncrotron ($\lambda = 1,18 \text{ \AA}$), na linha *XPD* do *Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)*. A temperatura da amostra foi controlada usando um criostato com ciclo fechado de *He* (10-450 K). Os dados foram coletados, usando cristal analisador de *Ge*, entre 16 - 105° em 2θ , com passo de $0,0025^\circ$ e tempo de contagem de 1 sec/passos. O comprimento de onda (λ) foi determinado a partir da medição de padrões *NIST*, *Si* e *LaB₆*. Para a configuração instrumental utilizada, a resolução instrumental aumenta consideravelmente em comparação com as medidas realizadas no difratômetro convencional. Como mostra a figura 6.2, a largura instrumental (*FWHM*) obtida com luz síncrotron resulta aproximadamente 6-8 vezes menor.

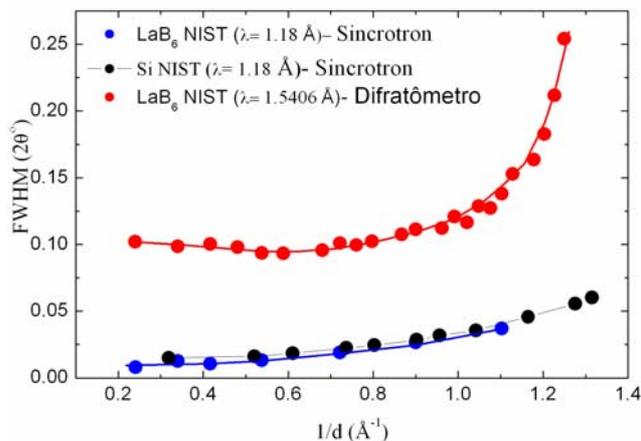


Figura 6.2. Resolução instrumental do difratômetro ($\text{CuK}\alpha$) vs radiação síncrotron.

6.2.4 Propriedades de transporte

Medidas de magnetização em função da temperatura (2- 550 K) e do campo magnético foram realizadas usando um magnetômetro *SQUID* (*MPMS 5, Quantum Design*). A resistência elétrica em função da temperatura (100- 400 K) foi medida usando um *PPMS* (*Physical Properties Magnetic System*) usando o método de quatro pontas.

6.2.5 Calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria

Medidas de calorimetria diferencial de varredura (*DSC*: “Differential scanning calorimetry”) foram realizadas a 10 K/min (esfriando e aquecendo) entre 300- 1000 K em um equipamento *Shimadzu 60*. As medidas foram realizadas em atmosfera de N_2 .

Medidas de termogravimetria (*TG*) e análise térmico diferencial (*DTA*) foram realizadas entre 300-1000 K em ar e N_2 a 10 K/min, em um equipo *Shimadzu DTG-50/50 H*.

6.3 Resultados

6.3.1 Propriedades magnéticas

A figura 6.3 mostra a dependência da temperatura da susceptibilidade magnética (*ZFC*) χ e da inversa χ^{-1} , em um campo magnético aplicado de 1 kOe. O comportamento magnético é complexo, e concorda com o reportado previamente por outros autores [1-2,7,11] para $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ com $\delta \sim 0,5$. Isto confirma que o conteúdo de oxigênio da amostra é o desejado. Uma primeira transição ocorre a 360 K, de onde se observa uma mudança abrupta de inclinação da curva χ^{-1} , separando duas regiões paramagnéticas (*PMM* e *PMI*) com diferentes momentos magnéticos efetivos. Uma transição ferromagnética é observada a ~ 270 K. A 240 K a magnetização cai, devido a uma transição antiferromagnética (*AF*). Por baixo de 80 K χ^{-1} mostra novamente um comportamento paramagnético, devido aos íons Gd^{3+} . A continuação cada região será analisadas em detalhe.

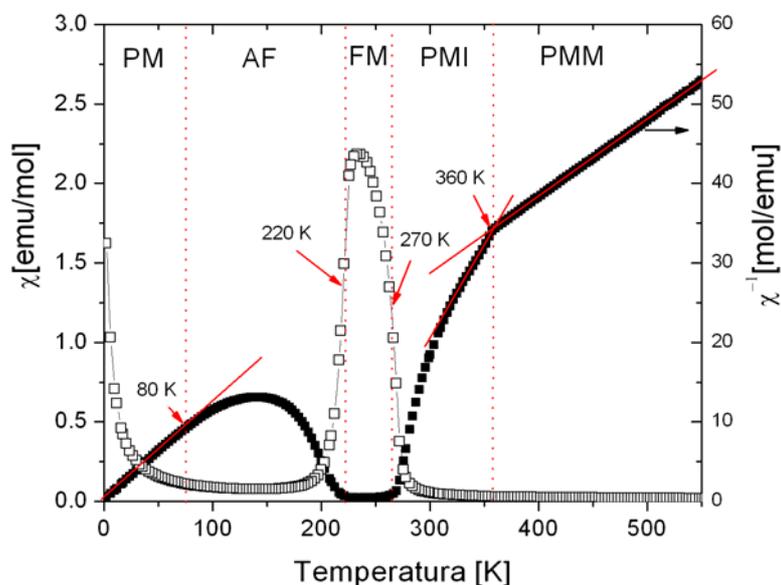


Figura 6.3. Susceptibilidade magnética *dc* χ (e inversa) em função da temperatura a 1 kOe

I. A figura 6.4 mostra a inversa da susceptibilidade magnética devida aos íons de Co^{3+} ($\chi_{Co}^{-1} = (\chi - \chi(Gd))/2$), depois de subtraída a contribuição paramagnética dos íons de Gd^{3+} ($\mu_{eff} = 7,94 \mu_B$), a resistividade ρ e medidas de *DSC* em função da temperatura. O cambio abrupto de inclinação em χ_{Co} a $T \sim 360$ K coincide com a transição metal-isolante (*MI*), como mostra a curva de resistividade. Na T_{MI} também são observados picos nas medidas *DSC*, com uma histerese térmica de ~ 5 K, indicando que a transição é de primeira ordem. No existem dados reportados de medidas de *DSC* para este composto. T_{MI} separa duas regiões paramagnéticas em χ_{Co}^{-1} com diferentes momentos magnéticos efetivos. Os momentos magnéticos são obtidos do ajuste de χ_{Co}^{-1} de acordo com a lei de Curie-Weiss. Para $T < T_{MI}$ K temos, $\mu_1 = 1,8$ (1) μ_B/Co (por átomo de *Co*) e $\theta_1 = 273$ (2) K. Para $T > T_{MI}$ temos, $\mu_2 = 3,95$ (3) μ_B/Co e $\theta_2 = -210$ (5) K, θ_2 negativo indica correlaciones antiferromagnéticas. Os momentos magnéticos resultam compatíveis com uma configuração de spin: 50% Co^{3+} -*LS* + 50% Co^{3+} -*IS* ($\mu \sim 2 \mu_B$) para $T < T_{MI}$ e 50% *IS* + 50% *HS* ($\mu \sim 4 \mu_B$) para $T > T_{MI}$. Isto concorda com a configuração de spin proposta por Frontera *et al.* [11], para $T > T_{MI}$ os valores de μ_2 ($3,95 \mu_B$) obtidos para nossa amostra estão mais perto dos valores esperados para uma configuração de spin *IS/HS* que os obtidos em estudos anteriores [1,7,11].

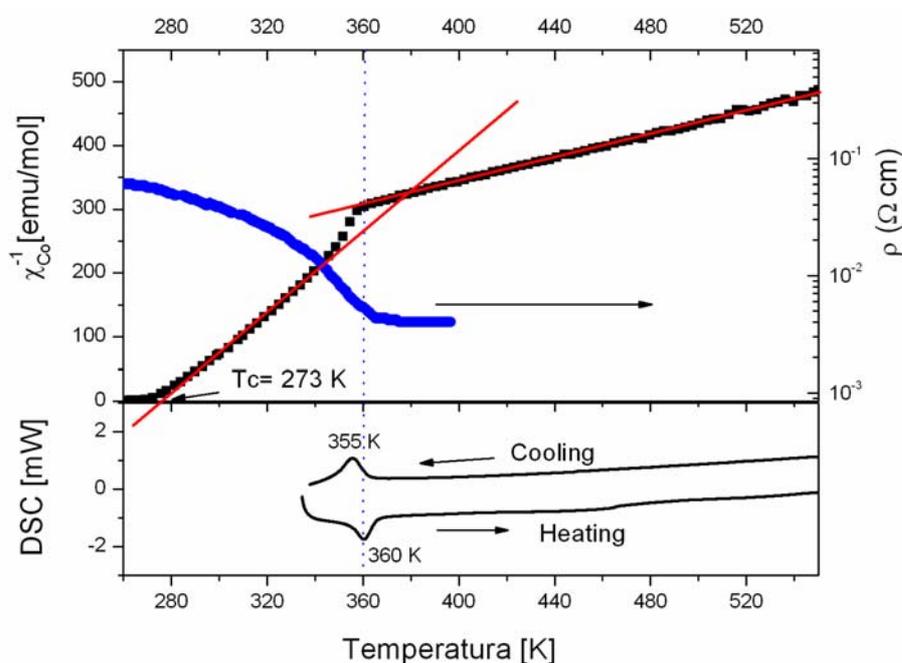


Figura 6.4. Inversa da susceptibilidade devido aos íons de Co, resistividade e curva *DSC* em função da temperatura para o $GdBaCo_2O_{5.5}$.

II. A transição paramagnética-ferromagnética ocorre a $T_c \sim 273$ (2) K, a histerese observada nas curvas M vs H para $T < T_c$ confirma a presença da componente ferromagnética [Inset figura 6.5]. A região ferromagnética se alarga na direção das baixas temperaturas quando o campo magnético aumenta, como foi mostrado por outros autores [1, 2], por esta razão a magnetização para $MH(220$ K) resulta superior que $MH(250$ K) para $H > 5$ kOe.

O momento magnético na fase FM para o $GdBaCo_2O_{5,5}$, calculado a partir do ajuste da lei de potencia $M(T) = A (T_c - T)^\beta$ sobre a curva M vs T , da uma magnetização de saturação $M_{pol} \sim 0,8 \mu_B/f.u.$ (ou $0,4 \mu_B/Co$) a $T = 0$, com $\beta \approx 0,35$ [figura 6.5]. Considerando que, a magnetização para uma amostra policristalina (M_{pol}) pode ser escrita na mesma forma que para um mono-domínio (M_s) com uma distribuição aleatória de momentos magnéticos dentro de uma semi-esfera de raio M_s (1):

$$M_{pol} = \int_0^{\pi/2} M_s \sin \varphi \cos \varphi d\varphi = M_s / 2 \quad (1)$$

Para um mono-domínio a contribuição ferromagnética resulta $M_s = 0,8 \mu_B/Co$, valor próximo ao esperado ($1 \mu_B/Co$) para uma configuração 50 % LS + 50% IS . Valores semelhantes para M_s foram obtidos em medidas com monocristais [13, 14].

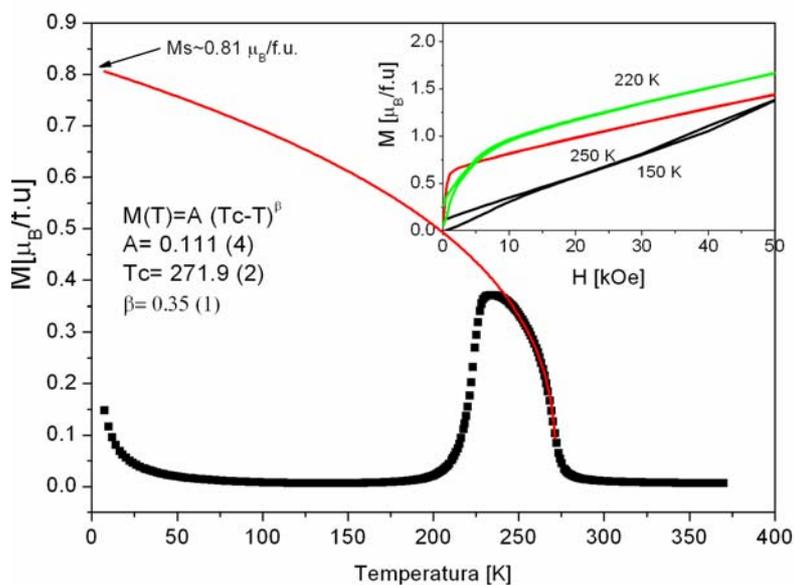


Figura 6.5. Magnetização em função da temperatura e do campo magnético [Inset].

III. A componente ferromagnética cai bruscamente a $T_N = 240\text{ K}$, devido a uma transição ferromagnética-antiferromagnética ($F-AF$). Uma histerese térmica é observada na curva de magnetização $FC\text{-cooling}$ e $FC\text{-heating}$, característica de uma transição de primeira ordem. A curva de resistividade também mostra um “*kink*” na transição $F-AF$ [Figura 6.6]

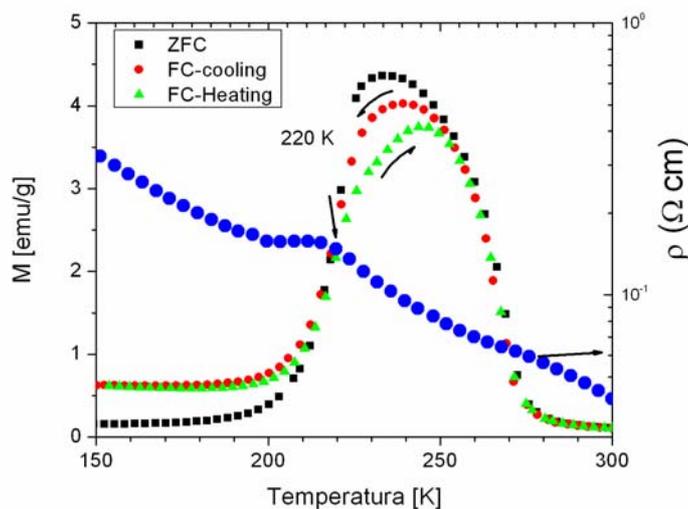


Figura 6.6. Magnetização (ZFC e FC) medida a um campo de 1 kOe. Resistividade medida a campo zero.

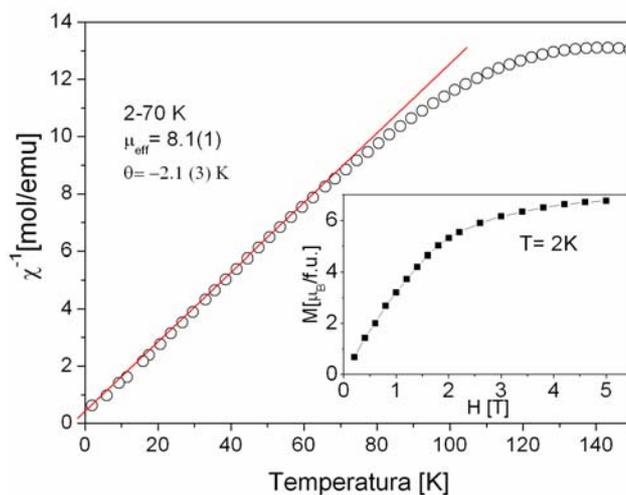


Figura 6.7. Inversa da susceptibilidade em função da temperatura a 1 kOe. Magnetização em função do campo a 2 K [Inset].

IV. A baixas temperaturas ($T \leq 70$ K) a magnetização exibe um comportamento paramagnético (PM), com um momento magnético efetivo de $\mu_{eff} = 8,1(1) \mu_B$ e $\theta_p = -2,1(3) K$ [figura 6.7]. O valor de μ_{eff} concorda com o valor esperado para os íons de Gd^{3+} [$\mu_{eff}(Gd^{3+}) \sim 8 \mu_B$]. A curva $M-H$ a $T = 2 K$ mostra um típico comportamento paramagnético [Inset figura 6.7]. Isto indica que não há contribuições paramagnéticas dos íons Co^{3+} para $T \leq 70$ K.

6.3.2 Resistividade

A figura 6.8-A mostra a resistividade (a campo zero) em função da temperatura. Uma transição metal-isolante é observada a $T_{MI} \sim 360$ K, para $T > T_{MI}$ o comportamento é metálico ($\rho \sim \text{cte} \sim 10^{-3} \Omega \text{ cm}$). A $T_N \sim 220$ K se observa um “kink” na curva de resistividade relacionado com a transição $FM-AF$. Na região AF a resistividade cresce rapidamente na medida que a temperatura diminui. Para $T < T_N$ a resistividade é bem descrita pelo modelo de Mott VRH (*variable-range hopping*) [15], onde os portadores de carga se movimentam por “hopping” entre estados eletrônicos localizados. O ajuste de $\rho(T)$ com o modelo VRH , para $T < 140$ K, é mostrado na figura 6.8-B

$$\rho_{VRH} = \rho_0 \exp(T_0 / T)^{1/4}$$

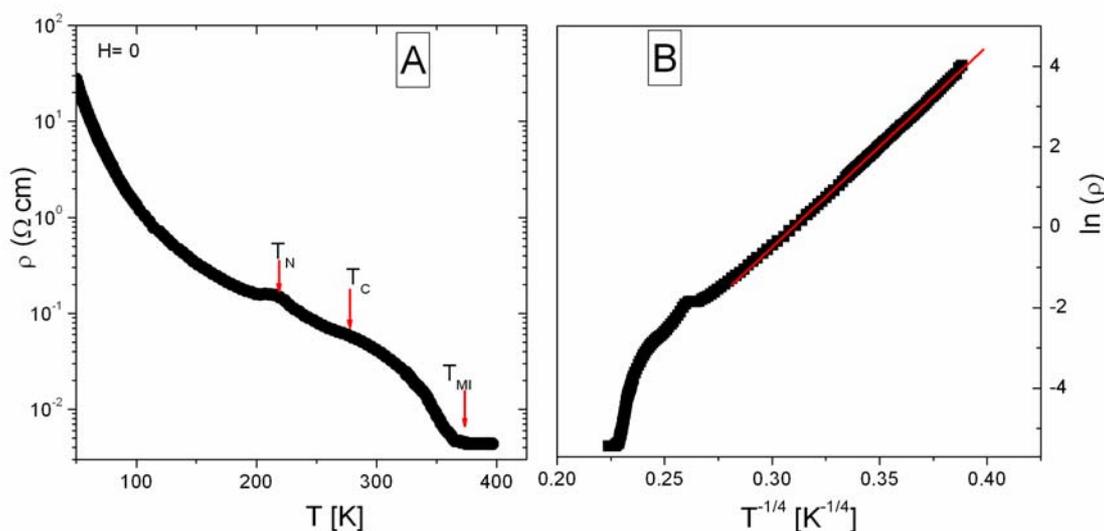


Figura 6.8. A- Resistividade em função da temperatura. B- Resistividade vs $T^{-1/4}$.

6.3.3 Difração de pó

6.3.3.1 Fonte convencional de raios X ($\text{CuK}\alpha$)

Para $T \geq 775 \text{ K}$ os dados de difração podem ser indexados com uma cela tetragonal $P4/mmm$, com uma superestrutura $ap \times ap \times 2ap$ a respeito da cela pseudocúbica (ap). Esta transição de fase não foi reportada na literatura até esta data. A figura 6.9 mostra a evolução com a temperatura das reflexões (200) e (004) da fase tetragonal. Para $T = 750 \text{ K}$ a reflexão (200) se desdobra em duas reflexões, indicando uma transição de fase de tetragonal a ortorrômbica. Para $T \leq 750 \text{ K}$ os dados de difração foram indexados com uma cela ortorrômbica $Pmmm$, com uma superestrutura $ap \times 2ap \times 2ap$. Os picos de superestrutura são mostrados na figura 6.9, os índices estão referidos a cela *pseudo-cúbica* ($ap \times ap \times ap$).

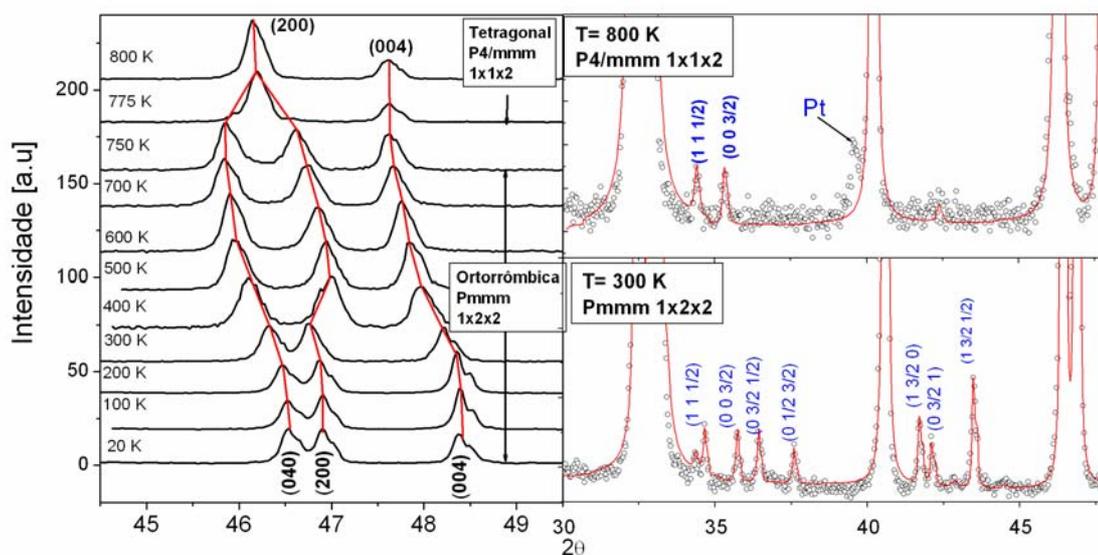


Figura 6.9. Evolução com a temperatura das reflexões (200) e (004) . Reflexões de superestrutura na fase tetragonal e ortorrômbica, os índices correspondem à cela pseudo-cúbica.

O refinamento Rietveld foi realizado usando o programa Fullprof [16]. O perfil de difração medido e a contribuição instrumental foram modeladas usando uma função *TCZ-pseudo Voigt*. A contribuição instrumental foi obtida da medição de uma amostra padrão *LaB₆-NIST*. O background foi modelado com um polinômio. Foram refinados posições atômicas e parâmetros de deslocamentos atômicos isotrópicos para todos os átomos; os oxigênios foram forçados a ter o mesmo parâmetro de deslocamento atômico. Também se refinou a ocupação dos átomos de oxigênio para determinar o conteúdo e localização das vacâncias de oxigênio.

A figura 6.10 mostra o resultado do refinamento Rietveld para a fase ortorrômbica (300 K) e para a fase tetragonal (775 K). Os parâmetros estruturais do *GdBaCo₂O_{5,5}* obtidos do refinamento são mostrados nas tabelas 6.1 e 6.2. A tabela 6.3 mostra as distâncias de coordenação *Co-O* em pirâmides e octaedros. O refinamento da ocupação do oxigênio *O3 1g* (0, 1/2, 1/2) da os melhores índices de refinamento e ajusta melhor as intensidades das reflexões de superestrutura comparado com o refinamento da ocupação dos outros oxigênios, para a fase ortorrômbica *Pmmm*. Isto indica que as vacâncias parecem estar localizadas na posição 1g. A ocupação do sitio é aproximadamente zero (dentro do erro) o que significa que $\delta \sim 0,50$ (2) concordando com os resultados magnéticos apresentados nas seções anteriores. Na fase tetragonal as vacâncias estão localizadas na posição *1b*.

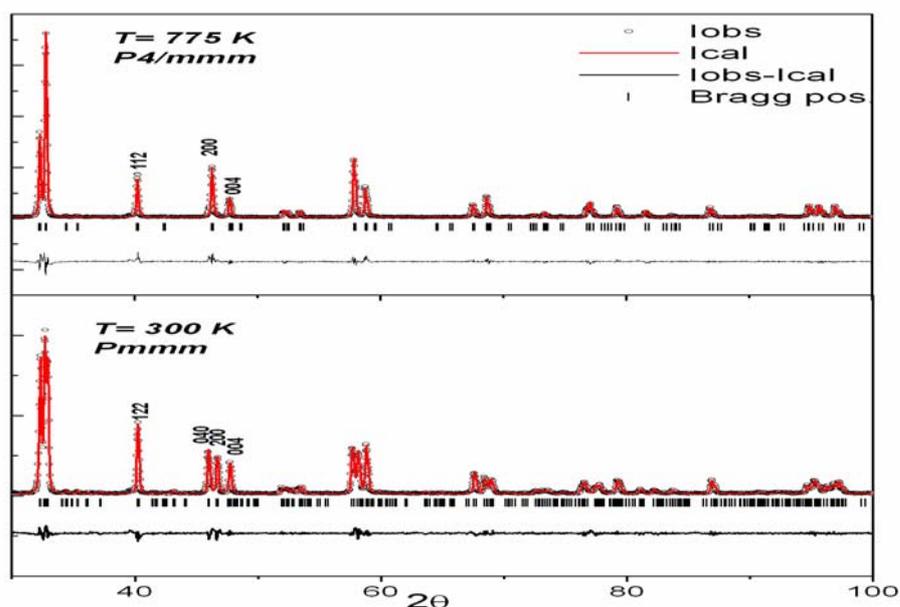


Figura 6.10. Resultado do refinamento Rietveld para o $GdBaCo_2O_{5+\delta}$.

Tabela 6.1. Parâmetros estruturais para o $GdBaCo_2O_{5,5}$ refinados na cela ortorrômbica $Pmmm$ ($1x2x2$) para $T \leq 750$ K com: Ba 2o ($1/2$ y 0), Gd 2p ($1/2$ y $1/2$), Co1 2r (0 $1/2$ z), Co2 2q (0 0 z), O1 1a (0 0 0), 1e (0 $1/2$ 0), 1g (0 $1/2$ $1/2$), O4 1c (0 0 $1/2$), O5 2s ($1/2$ 0 z), O6 2t ($1/2$ $1/2$ z) e O7 4u (0 y z).

T (K)		50	100	150	180	200	220	240	260
a (Å)		3,8699 (2)	3,8708 (2)	3,8726 (2)	3,8737 (2)	3,8742 (2)	3,8749 (2)	3,8754 (2)	3,8761 (2)
b (Å)		7,7990 (4)	7,8008 (4)	7,8073 (4)	7,8107 (4)	7,8136 (4)	7,8150 (4)	7,8175 (4)	7,8198 (4)
c (Å)		7,5167 (4)	7,5181 (4)	7,5214 (4)	7,5241 (4)	7,5254 (4)	7,5263 (4)	7,5279 (4)	7,5297 (4)
V (Å ³)		226,86 (2)	227,01 (2)	227,41 (2)	227,65 (2)	227,81 (2)	227,91 (2)	228,07 (2)	228,23 (2)
Ba	y	0,2505 (2)	0,2505 (2)	0,2512 (2)	0,2512 (2)	0,2512 (2)	0,2519 (2)	0,2512 (2)	0,2512 (2)
Gd	y	0,2287 (2)	0,2287 (2)	0,2279 (2)	0,2278 (2)	0,2279 (2)	0,2281 (2)	0,2281 (2)	0,2281 (2)
Co1	z	0,2564 (3)	0,2564 (3)	0,2549 (3)	0,2549 (3)	0,2542 (3)	0,2537 (3)	0,2537 (3)	0,2540 (3)
Co1	z	0,2514 (3)	0,2514 (3)	0,2552 (3)	0,2552 (3)	0,2552 (3)	0,2552 (3)	0,2555 (3)	0,2570 (3)
O5	z	0,2757 (8)	0,2757 (8)	0,2622 (8)	0,2622 (8)	0,2622 (8)	0,2622 (8)	0,2622 (8)	0,2598 (8)
O6	z	0,3041 (7)	0,3041 (7)	0,3123 (7)	0,3122 (7)	0,3122 (7)	0,3123 (7)	0,3123 (7)	0,3082 (7)
O7	y	0,2664 (5)	0,2664 (5)	0,2633 (5)	0,2633 (5)	0,2633 (5)	0,2633 (5)	0,2633 (5)	0,2620 (5)
O7	z	0,2855 (6)	0,2855 (6)	0,2882 (6)	0,2882 (6)	0,2882 (6)	0,2883 (6)	0,2882 (6)	0,2935 (6)
R _B		5,8	5,6	6,5	5,5	5,5	5,6	5,7	5,8
χ ²		5,3	5,7	7,0	4,7	4,4	4,0	4,0	4,5

T (K)		280	300	320	340	360	380	400	450
a (Å)		3,8770 (2)	3,8770 (2)	3,8762 (2)	3,8751 (2)	3,8715 (2)	3,8603 (2)	3,8601 (2)	3,8610 (3)
b (Å)		7,8216 (4)	7,8244 (4)	7,8260 (4)	7,8295 (4)	7,8367 (4)	7,8520 (4)	7,8561 (4)	7,8663 (6)
c (Å)		7,5317 (4)	7,5346 (4)	7,5367 (4)	7,5410 (4)	7,5485 (4)	7,5635 (4)	7,5672 (4)	7,5746 (6)
V (Å ³)		228,39 (2)	228,56 (2)	228,63 (3)	228,79 (2)	229,02 (2)	229,26 (2)	229,48 (2)	230,04 (3)
Ba	y	0,2512 (2)	0,2512 (2)	0,2510 (2)	0,2505 (2)	0,2512 (2)	0,2512 (2)	0,2512 (2)	0,2515 (3)
Gd	y	0,2282 (2)	0,2286 (2)	0,2290 (2)	0,2302 (2)	0,2303 (2)	0,2319 (2)	0,2322 (2)	0,2313 (3)
Co1	z	0,2536 (4)	0,2536 (4)	0,2540 (5)	0,2554 (4)	0,2551 (4)	0,2573 (4)	0,2573 (4)	0,2562 (6)
Co2	z	0,2566 (3)	0,2566 (3)	0,2545 (5)	0,2521 (3)	0,2526 (4)	0,2532 (4)	0,2524 (4)	0,2522 (7)
O5	z	0,2551 (8)	0,2551 (8)	0,2510 (5)	0,2643 (9)	0,2622 (8)	0,2653 (8)	0,2640 (8)	0,256 (1)
O6	z	0,3026 (6)	0,3026 (6)	0,3029 (6)	0,3165 (7)	0,3111 (7)	0,3071 (8)	0,3070 (8)	0,312 (1)
O7	y	0,2620 (5)	0,2620 (7)	0,2622 (7)	0,2640 (7)	0,2650 (5)	0,2670 (7)	0,2662 (7)	0,266 (1)
O7	z	0,2935 (6)	0,2935 (6)	0,2945 (6)	0,2990 (6)	0,2917 (5)	0,2888 (5)	0,2899 (5)	0,293 (1)
R _B		5,1	6,2	6,5	7,0	7,1	5,90	6,2	5,6
χ ²		4,1	4,8	2,8	2,5	2,5	2,6	2,5	3,1

Continuação da tabela 6.1

T (K)		500	550	600	650	700	750
a (Å)		3,8620(3)	3,8647 (3)	3,8696 (3)	3,8730 (3)	3,8785 (3)	3,8889 (3)
b (Å)		7,8783 (6)	7,8843 (6)	7,8849 (6)	7,8920 (6)	3,8971 (6)	7,8926 (6)
c (Å)		7,5823 (6)	7,5895 (6)	7,5983 (6)	7,6060 (6)	7,6126 (6)	7,6180 (6)
V (Å ³)		230,70 (3)	231,26 (3)	231,83 (3)	232,49 (3)	233,17 (3)	233,82 (3)
Ba	y	0,2521 (3)	0,2518 (3)	0,2518 (3)	0,2520 (3)	0,2520 (3)	0,2520 (3)
Gd	y	0,2313 (3)	0,2313 (3)	0,2313 (3)	0,2323 (3)	0,2330 (3)	0,2330 (3)
$Co1$	z	0,2593 (5)	0,2590 (5)	0,2589 (5)	0,2606 (5)	0,2606 (5)	0,2605 (5)
$Co2$	z	0,2524 (5)	0,2524 (5)	0,2524 (5)	0,2530 (5)	0,2529 (5)	0,2530 (5)
$O5$	z	0,267 (1)	0,267 (1)	0,259 (1)	0,274 (1)	0,274 (1)	0,274 (1)
$O6$	z	0,309 (1)	0,309 (1)	0,299 (1)	0,297 91)	0,297 (1)	0,296 (1)
$O7$	y	0,266 (1)	0,266 (1)	0,259 (1)	0,265 (1)	0,265 (1)	0,263 (1)
$O7$	z	0,293 (1)	0,293 (1)	0,295 (1)	0,299 (1)	0,299 (1)	0,303 (1)
R_B		5,7	5,4	6,5	5,6	5,8	6,4
χ^2		2,9	2,6	2,8	2,6	2,7	3,3

Tabela 6.2. Parâmetros estruturais para o $GdBaCo_2O_{5,5}$ refinados na cela tetragonal ($1 \times 1 \times 2$) $P4/mmm$ para $T > 750$ K com: Ba $2c$ ($1/2$ $1/2$ 0), Gd $1d$ ($1/2$ $1/2$ $1/2$), Co $2g$ (0 0 z), $O1$ $1a$ (0 0 0), $O2$ $1b$ (0 0 $1/2$), $O3$ $4i$ (0 $0z$).

T (K)		775	800	825
a (Å)		3,9212 (3)	3,9235 (3)	3,9256 (3)
c (Å)		7,6195 (5)	7,6219 (5)	7,6240 (5)
V (Å ³)		117,16 (4)	117,33 (4)	117,49 (4)
Co	z	0,2563 (4)	0,2563 (4)	0,2554 (4)
$O2$	$Ocup$ (δ)	0,40 (3)	0,40 (3)	0,39 (3)
$O3$	z	0,2979 (6)	0,2980 (6)	0,2982 (6)
R_B		4,6	4,2	4,3
χ^2		2,8	2,8	2,6

Tabela 6.3. Distâncias de coordenação Co-Oi [Å] em octaedros CoO₆ e pirâmides CoO₅ na fase ortorrômbica Pmmm. Os sub-índices a, b e c estão referidos a direção aproximada dos enlaces Co-O respeito dos eixos cristalinos. <Co-O> representam as distâncias médias.

T (K)	Octaedros					Pirâmides			
	Co2-Oa	Co2-Ob	Co2-Oc	Co2-Oc'	<Co2-O>	Co1-Oa	Co1-Ob	Co1-Oc	<Co1-O>
500	1,934 (3)	2,115 (20)	1,91 (1)	1,88 (1)	1,98 (1)	1,97 (1)	1,865 (1)	1,97 (1)	1,93 (1)
450	1,930 (3)	2,112 (20)	1,91 (1)	1,88 (1)	1,98 (1)	1,97 (1)	1,865 (1)	1,96 (1)	1,92 (1)
400	1,932 (2)	2,110 (10)	1,910 (7)	1,874 (7)	1,978 (6)	1,966 (7)	1,853 (7)	1,947 (7)	1,917 (7)
380	1,932 (2)	2,114 (10)	1,915 (6)	1,867 (6)	1,979 (6)	1,966 (7)	1,845 (7)	1,945 (7)	1,913 (7)
360	1,937 (2)	2,098 (10)	1,907 (7)	1,867 (7)	1,974 (6)	1,981 (7)	1,862 (8)	1,925 (7)	1,922 (7)
340	1,939 (2)	2,097 (10)	1,902 (6)	1,869 (6)	1,974 (6)	1,990 (7)	1,871 (7)	1,926 (7)	1,930 (7)
320	1,938 (2)	2,081 (10)	1,922 (6)	1,846 (8)	1,968 (7)	1,986 (7)	1,868 (7)	1,934 (7)	1,928 (8)
300	1,938 (1)	2,068 (7)	1,934 (5)	1,833 (7)	1,963 (7)	1,973 (5)	1,886 (5)	1,911 (6)	1,926 (6)
280	1,938 (1)	2,068 (7)	1,933 (7)	1,833 (6)	1,963 (5)	1,973 (5)	1,886 (5)	1,910 (6)	1,925 (6)
260	1,938 (1)	2,067 (7)	1,934 (7)	1,830 (6)	1,962 (5)	1,979 (5)	1,884 (6)	1,910 (6)	1,927 (6)
240	1,938 (1)	2,073 (7)	1,921 (6)	1,842 (7)	1,964 (5)	1,987 (5)	1,868 (6)	1,910 (6)	1,924 (6)
220	1,938 (1)	2,073 (7)	1,921 (6)	1,842 (7)	1,964 (5)	1,987 (5)	1,868 (6)	1,910 (6)	1,924 (6)
200	1,938 (1)	2,072 (7)	1,920 (7)	1,842 (7)	1,964 (5)	1,986 (5)	1,867 (6)	1,913 (6)	1,924 (6)
180	1,937 (1)	2,072 (7)	1,920 (6)	1,841 (6)	1,963 (5)	1,984 (6)	1,865 (6)	1,918 (6)	1,923 (6)
150	1,937 (1)	2,071 (7)	1,920 (5)	1,841 (6)	1,963 (4)	1,984 (4)	1,864 (6)	1,917 (6)	1,923 (6)

6.3.2.2 Difração de raios X de alta resolução (síncrotron)

As medidas de difração de alta resolução (síncrotron) mostram claramente um importante alargamento anisotrópico das reflexões (*hkl*). A figura 6.11 mostra a largura à meia altura (*FWHM*) em função do ângulo 2θ para algumas reflexões. Esta anisotropia não foi observada nas medidas com difratômetro, devido a menor resolução instrumental. As reflexões (*hkl*) com $k \neq 2h$ resultam mais largas que as de tipo (*h 2h l*). Esta anisotropia na largura das reflexões pode ser atribuída à micro-tensões, geradas por vacâncias ou “*twins boundaries*” na amostra de forma similar ao que ocorre no *La₂NiO₄* [17]. A presença de “*twins*” neste tipo de compostos (muito comum em perovskitas) foi observada por Maignan *et al.* e outros autores [4,12,13] e é a principal dificuldade no estudo de monocristais.

Uma marcada assimetria é observada em algumas reflexões a $T= 350\text{ K}$ (perto de $T_{MI}= 360\text{ K}$). Entretanto, para $T= 320\text{ K}$ e $T= 380\text{ K}$ as reflexões resultam simétricas. A figura 6.12 mostra a diferença entre a largura à meia altura dos picos a baixo (H_L) e alto (H_R) ângulo, esta diferença é pronunciada para algumas reflexões o que indica uma forte assimetria. As reflexões $(0h0)$ são quase-simétricas; enquanto as reflexões (200) e (004) mostram assimetria a alto e baixo ângulo, respectivamente. Isto indica a coexistência de fases com parâmetros de cela diferentes para esta temperatura; fases com diferentes estados de spin coexistem a $T= 350\text{ K}$.

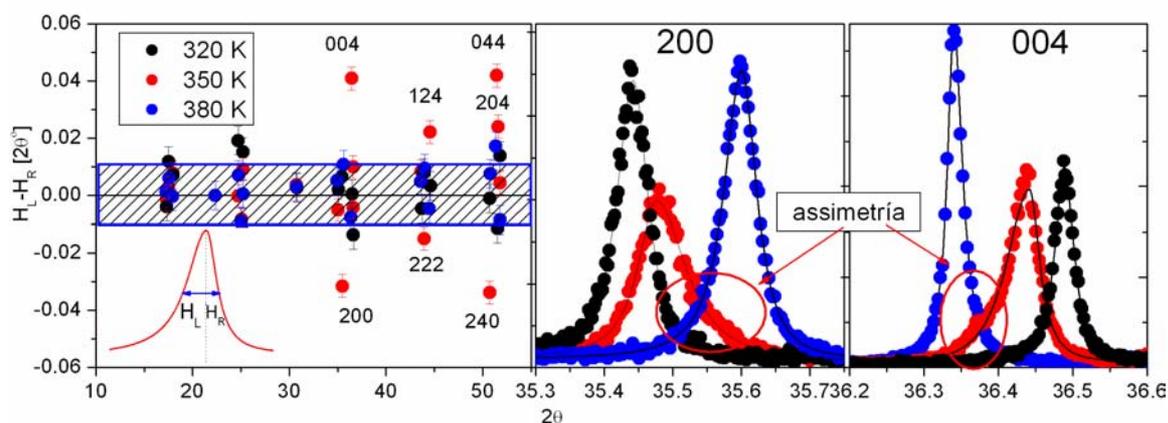


Figura 6.12. Assimetria no perfil de difração observado a $T= 350\text{ K}$ perto da T_{MI} .

O refinamento Rietveld foi realizado usando o programa *GSAS* [18]. O perfil de linha foi modelado usando uma função pseudo-Voigt (função 4), foram refinados 6 parâmetros de tensões que permitem modelar o alargamento anisotrópico das reflexões, de acordo com o modelo fenomenológico de Stephens [19]. Foram refinados parâmetros estruturais: posições atômicas, parâmetros de cela, deslocamento de zero, deslocamentos atômicos anisotrópicos para cada átomo e ocupações dos átomos de oxigênio. Os dados para $T= 380\text{ K}$ foram medidos em um intervalo em 2θ menor que para as outras temperaturas, pelo qual foram tratados usando o formalismo de Le Bail para obter os parâmetros de cela, sem usar um modelo estrutural. Os resultados do refinamento são mostrados na figura 6.13. As tabelas 6.4 e 6.5 mostram os parâmetros estruturais e distâncias interatômicas $Co-O$, respectivamente.

Tabela 6.4. Parâmetros estruturais para o $GdBaCo_2O_{5,5}$ obtidos do refinamento Rietveld partir de dados de síncrotron ($\lambda = 1,17968 \text{ \AA}$). Fase ortorrômbica $Pmmm$.

T (K)		320	350	380	400
a (Å)		3,8761	3,8708	3,8592	3,8596
b (Å)		7,8270	7,8361	7,8542	7,8662
c (Å)		7,5368	7,5480	7,5656	7,5708
V (Å ³)		228,65	228,94	228,32	229,85
Ba	y	0,2503 (1)	0,2502 (3)	-	0,2501 (2)
Gd	y	0,2284 (1)	0,2286 (2)	-	0,2311 (1)
Co (1)	z	0,2572 (4)	0,257 (1)	-	0,2567 (5)
Co (2)	z	0,2535 (4)	0,253 (1)	-	0,2523 (6)
O (5)	z	0,276 (1)	0,275 (3)	-	0,285 (2)
O (6)	z	0,318 (1)	0,316 (3)	-	0,318 (2)
O (7)	y	0,260 (1)	0,260 (2)	-	0,264 (1)
O (7)	z	0,2969 (8)	0,297 (2)	-	0,298 (1)
R (F ²)		0,095	0,123	-	0,098
χ^2		1,7	2,3	-	1,8

Tabela 6.5. Distâncias Co-O [Å] em octaedros e pirâmides obtidas a partir de dados de síncrotron. Os sub-índices a , b e c estão referidos à direção aproximada dos enlaces Co-O respeito dos eixos cristalinos. $\langle Co-O \rangle$ representam as distâncias medias.

T (K)	Octaedros					Pirâmides			
	Co2-Oa	Co2-Ob	Co2-Oc	Co2-Oc'	$\langle Co2-O \rangle$	Co1-Oa	Co1-Ob	Co1-Oc	$\langle Co1-O \rangle$
320	1,946 (2)	2,056 (7)	1,908 (3)	1,860 (3)	1,962 (3)	1,987 (2)	1,910 (7)	1,936 (3)	1,946 (3)
350	1,942 (2)	2,064 (7)	1,913 (3)	1,861 (3)	1,964 (4)	1,985 (3)	1,903 (8)	1,941 (3)	1,943 (3)
380	--	--	--	--	--	--	--	--	--
400	1,945 (2)	2,114 (8)	1,909 (4)	1,876 (4)	1,984 (4)	1,985 (3)	1,873 (8)	1,944 (5)	1,932 (4)

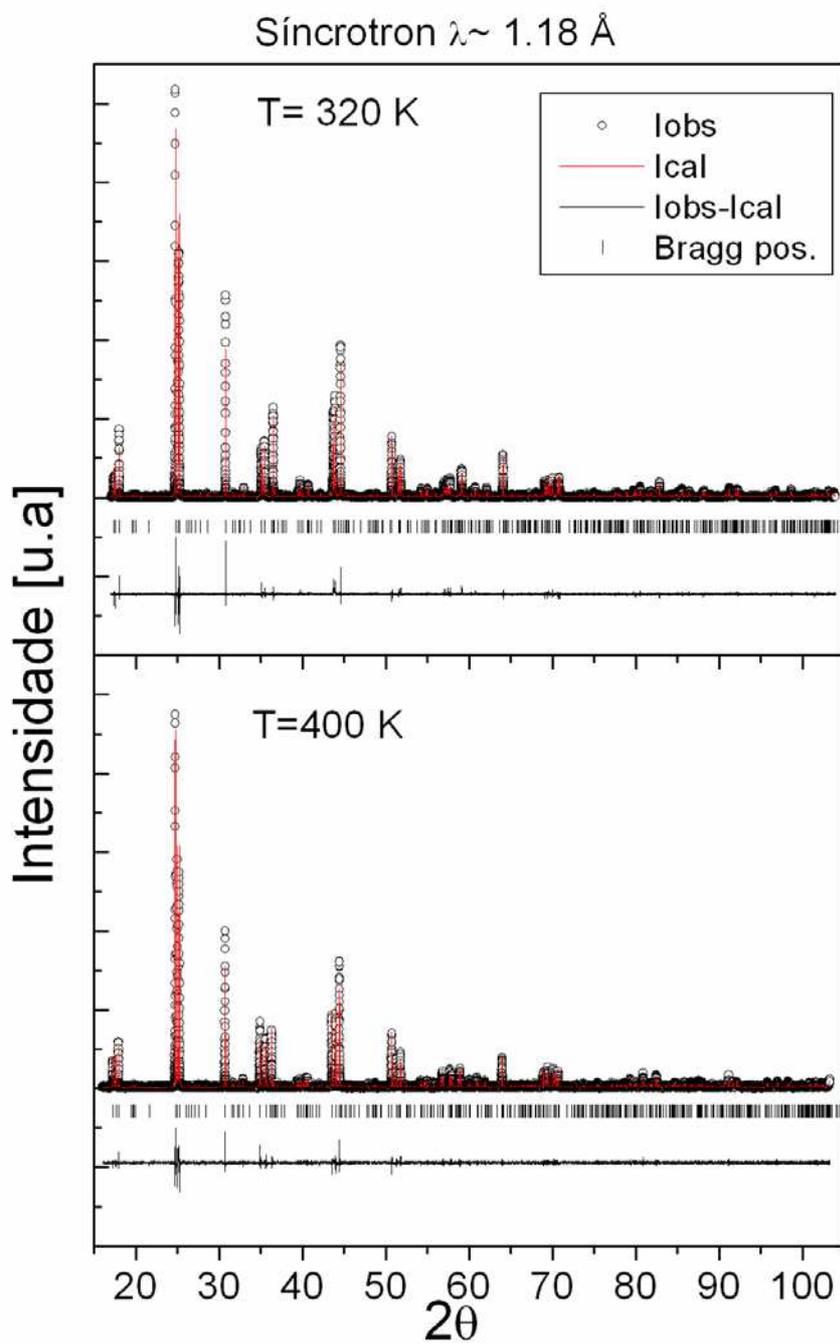


Figura 6.13. Refinamento Rietveld do $GdBaCo_2O_{5.5}$ a partir de dados de sincrotron ($\lambda \sim 1.18 \text{ \AA}$)

6.3.4. Estrutura cristalina

Para $T \leq 750\text{K}$ o $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ apresenta uma estrutura ortorrômbica $Pmmm$ com uma superestrutura $1 \times 2 \times 2$; uma transição estrutural ocorre entre 750 K e 775 K levando a uma estrutura tetragonal $P4/mmm$ ($1 \times 1 \times 2$) para $T \geq 775\text{K}$. A figura 6.14 mostra o conteúdo da cela unitária para ambas estruturas, junto com o arranjo de poliedros. Ambas estruturas consistem de

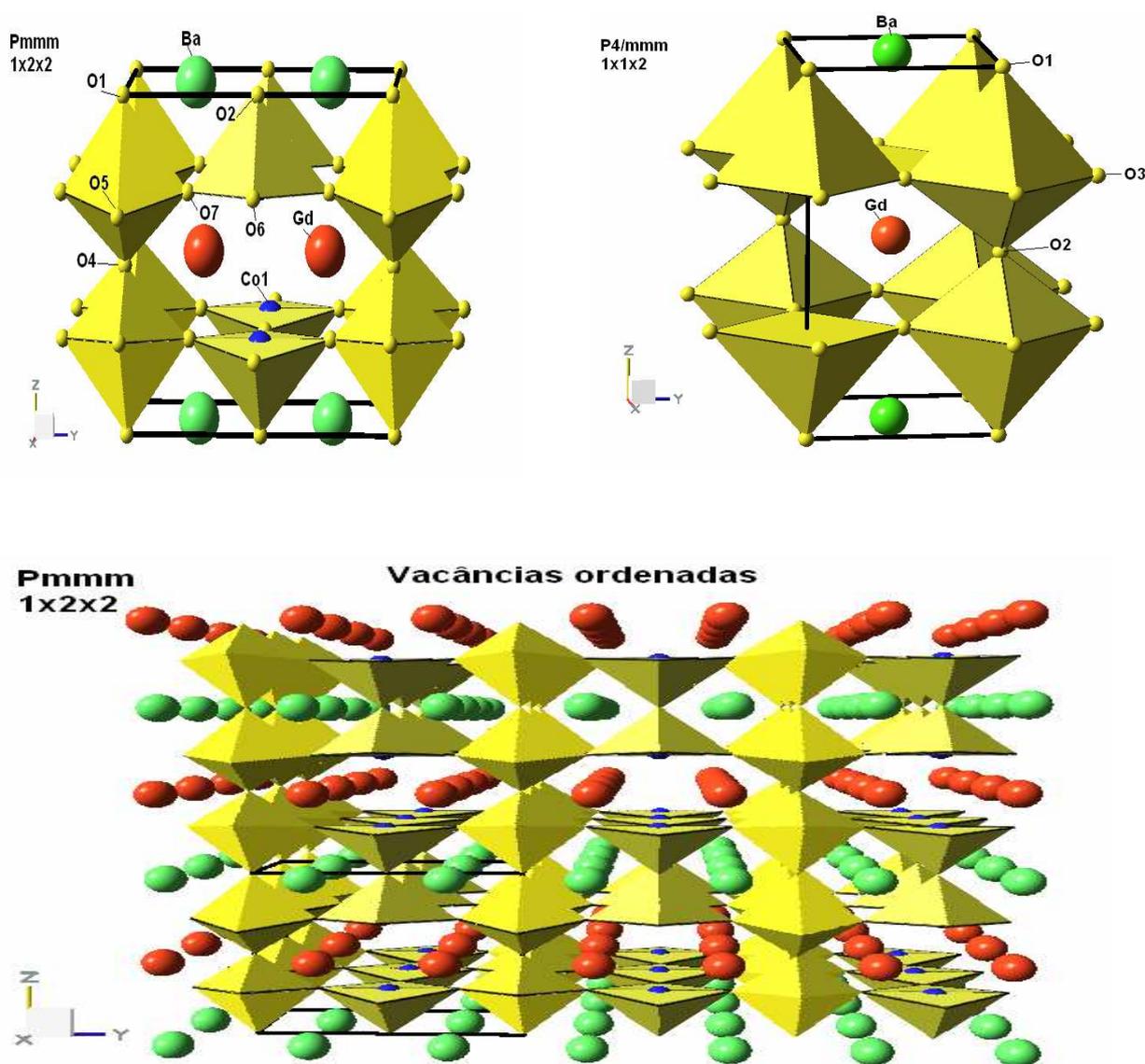


Figura 6.14. Estruturas cristalinas do composto $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Para as fases ortorrômbica e tetragonal. O ordenamento de vacâncias gera a superestrutura $1 \times 2 \times 2$.

camadas alternadas de $[BaO]$ - $[CoO_2]$ - $[GdO_\delta]$ - $[CoO_2]$ ao longo do eixo c . Este ordenamento dos íons Gd e Ba em camadas duplica o eixo c da cela pseudo-cúbica da perovskita. As vacâncias de oxigênio se localizam nas camadas GdO_δ .

A cela unitária da estrutura ortorrômbica $Pmmm$ ($T \leq 750$ K) contém duas fórmulas unitárias do composto $GdBaCo_2O_{5+\delta}$, com 1 Gd , 1 Ba , 2 Co e 7 O em posições não equivalentes. As vacâncias de oxigênio estão localizadas nas posições $1g$; a ocupação do sítio é aproximadamente zero segundo o determinado a partir dos dados de difração de alta resolução. Isto resulta em um conteúdo de oxigênio para a amostra de $\delta \sim 0,50$ (2). As vacâncias de oxigênio estão ordenadas em filas (na direção de a) alternadas em b , o que leva a duplicar o eixo b da cela pseudo-cúbica gerando uma superestrutura $1 \times 2 \times 2$. Planos a - c de octaedros Co_2O_6 e pirâmides $CoIO_5$ se alternam ao longo de b , como é mostrado na figura 6.14.

A cela unitária da estrutura tetragonal $P4/mmm$ contém uma fórmula unidade de $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ com 1 Gd , 1 Ba , 1 Co e 3 O em posições não equivalentes (Tabela 6.2). Como surge do refinamento, as vacâncias de oxigênio estão totalmente localizadas na posição $1b$, o refinamento da ocupação do sítio dá um conteúdo de oxigênio para a amostra de $\delta \sim 0,4$ (3) para $T \geq 775$ K. As vacâncias nesta estrutura estão desordenadas. Devido a isso a transição de fase ortorrômbica-tetragonal resulta de tipo ordem desordem.

A figura 6.15 mostra as curvas de DSC , TG , parâmetros de cela, volume e distorção ortorrômbica (d_{ort}) em função de temperatura entre 100 e 800 K.

Ao redor de T_{MI} , devido à transição de spin dos íons de Co , os parâmetros de cela exibem um cambio brusco; a diminui $\sim 0,4$ %, enquanto b e c aumentam (0,32 % e 0,35 %, respectivamente) entre 320 K e 380 K. Uma mudança de inclinação da curva de volume vs temperatura indica um aumento da expansão térmica (α) a T_{MI} , $\alpha_V = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ para $T < T_{MI}$ e $\alpha_V = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ para $T > T_{MI}$.

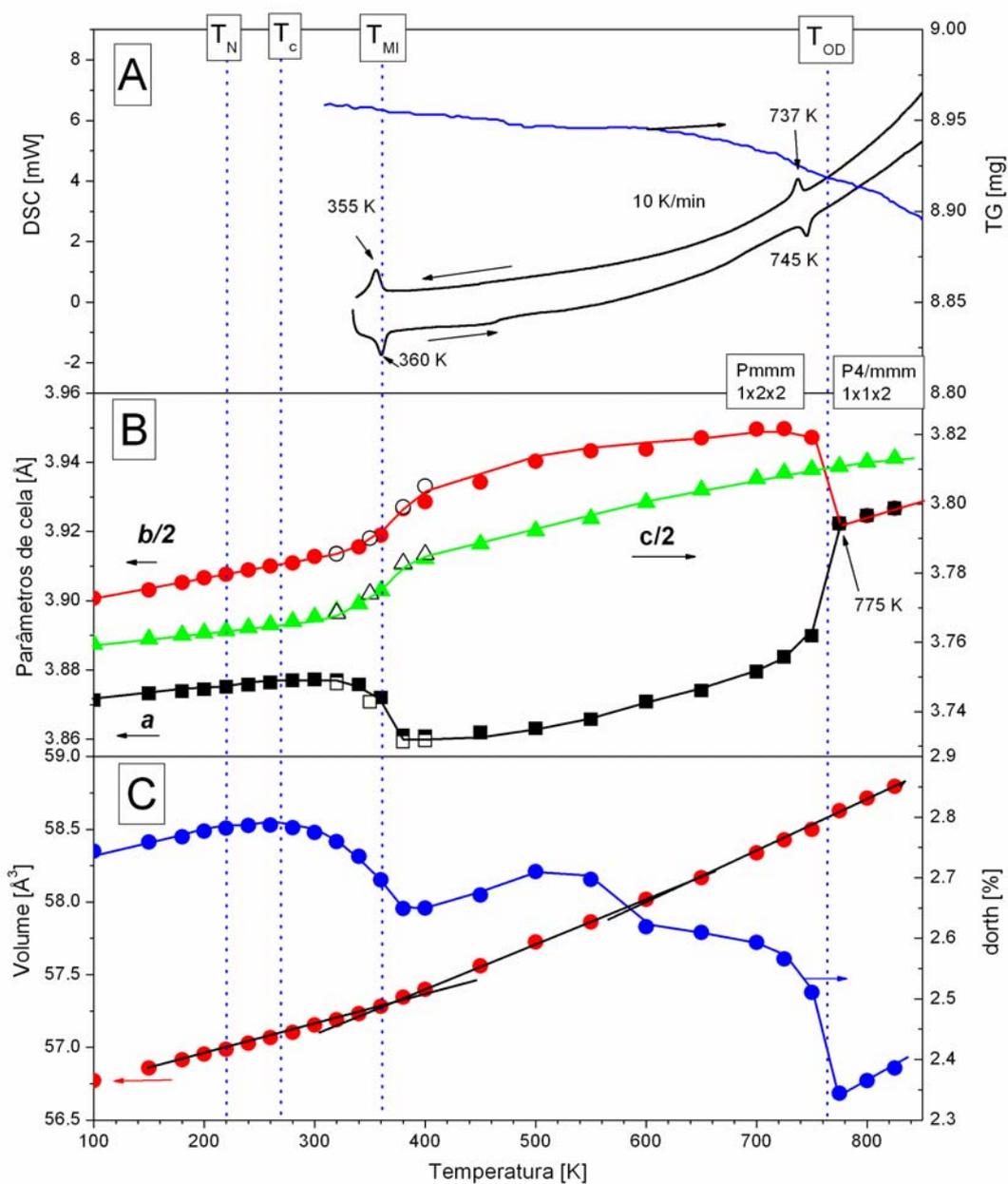


Figura 6.15: A- Curvas *DSC* e *TG*. B- Parâmetros de célula. C- Volume e distorção ortorrômbica. Os símbolos vazios em B correspondem aos dados de síncrotron.

As medidas *DSC* mostram uma segunda transição (reversível) a $T_{OD}= 745$ K (figura 6.15-A). Os resultados de raios X indicam uma transição de fase de ortorrômbica *Pmmm* ($1x2x2$) a tetragonal *P4/mmm* ($1x1x2$) entre 750 K e 775 K [figura 6.9-B]. Esta transição é de tipo ordem-desordem (*OD*), e resulta da perda do ordenamento das vacâncias de oxigênios. A temperatura da transição de fase obtida de raios X resulta superior a T_{OD} (entre 750 e 775 K) o qual indica que a transição esta relacionada com a perda de oxigênio da amostra. O conteúdo de oxigênio da amostra é menor na fase tetragonal *P4/mmm* ($\delta= 0,4$ (3)), de acordo com o refinamento das ocupações de oxigênio. A perda de oxigênio, a partir de 600 K, também é observada nas medidas termogravimétricas (*TG*) [figura 6.15-A].

A distorção ortorrômbica: $d_{ort} = \sqrt{\sum (a_i - \bar{a})^2} / \bar{a}$ quantifica a distorção estrutural devido as diferentes transições estruturais ou magnéticas (figura 6.15-C). A distorção ortorrômbica cresce pouco com a temperatura até T_c o que é um comportamento normal observado em muitas perovskitas. A partir de T_c decresce rapidamente até $\sim T_{MI}$, donde o estado metálico é alcançado, para $T > T_{MI}$ volta a crescer “normalmente” e entre 550 e 600 K uma nova queda é observada, isto coincide com um pequeno “kink” no parâmetro b e um aumento da expansão térmica. Isto pode estar relacionado com a perda de oxigênio, já que curva de *TG* indica o incremento da perda de massa. Finalmente uma queda brusca ocorre na transição de fase ortorrômbica-tetragonal a T_{OD} .

A figura 6.16 *A* e *B* mostra a dependência com a temperatura das distâncias de coordenação *Co-O* em octaedros $Co2O_6$ e pirâmides $Co1O_5$. Os sub-índices a , b e c estão referidos à direção aproximada dos enlaces *Co-O* respeito dos eixos cristalinos. As distâncias *Co-O* obtidas a partir de dados de síncrotron e usando difratômetro de laboratório mostram pequenas diferenças. No entanto, a evolução com a temperatura é a mesma.

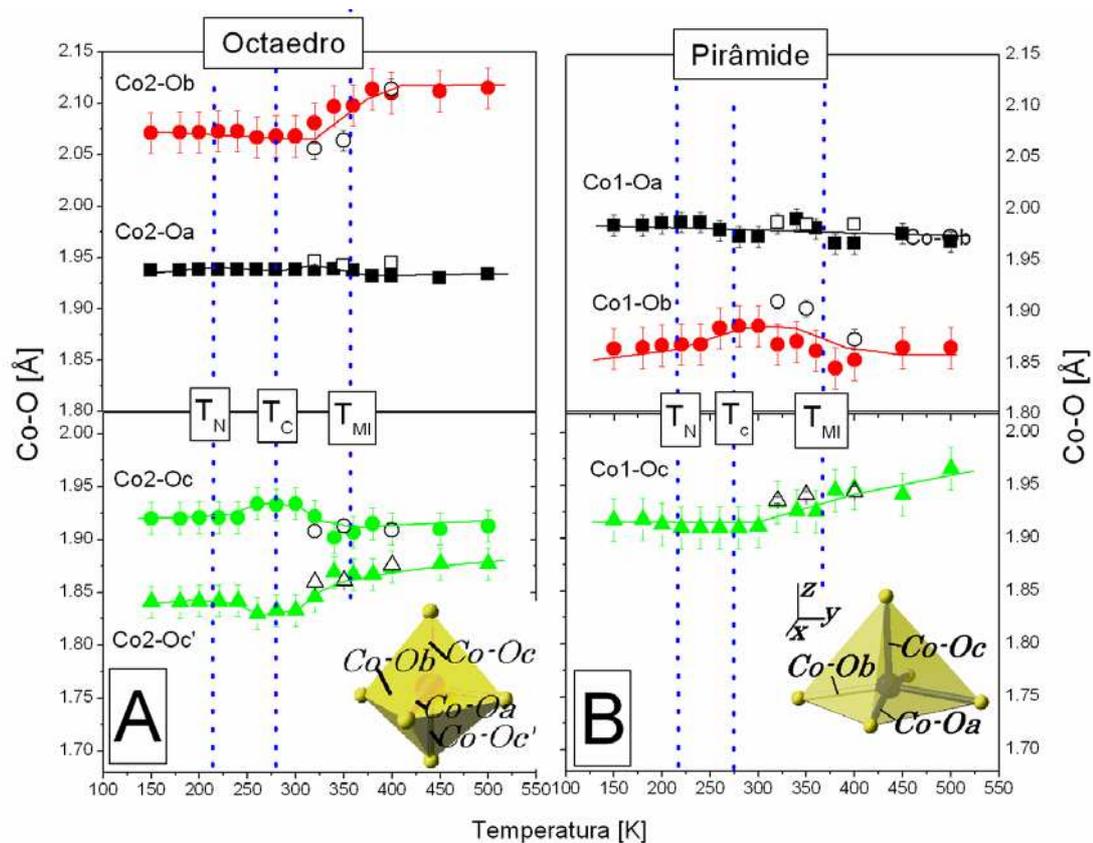


Figura 6.16. Distâncias de coordenação $Co-O$ em função da temperatura. A- Em octaedros, B- Em pirâmides. As letras a, b e c indicam a direção aproximada dos enlaces com respeito aos eixos da célula. Os símbolos vazios correspondem aos dados de síncrotron.

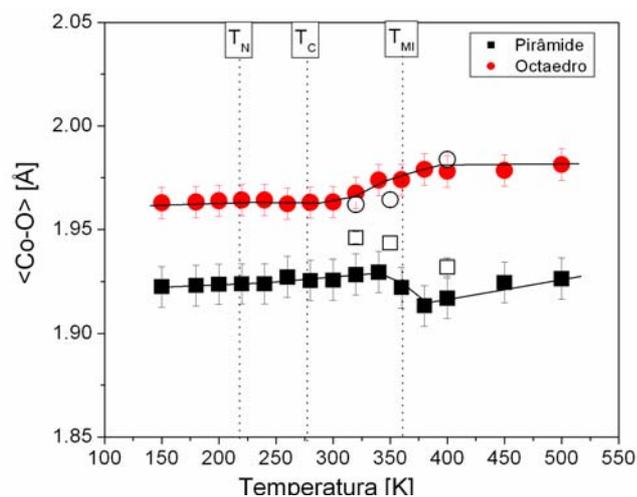


Figura 6.17. Distâncias médias $Co-O$ em função da temperatura (octaedros CoO_6 e pirâmides CoO_5).

Para o $GdBaCo_2O_{5,5}$, diferente dos compostos $TbBaCo_2O_{5,5}$ e $HoBaCO_2O_{5,5}$, os octaedros estão deformados tanto na fase metálica ($T > T_{MI}$) como na fase isolante ($T < T_{MI}$), com uma deformação importante no plano ab . Entretanto, nas pirâmides a distorção é menor.

Quando aumenta a temperatura octaedros e pirâmides se expandem normalmente na fase antiferromagnética. Ao redor de T_c se observa um pequeno “kink” nas distâncias $Co2-Oc$ em octaedros e $Co1-Oa$ e $Co1-Ob$ em pirâmides, provavelmente devido a efeitos magnetoelásticos. Nos octaedros, o redor de T_{MI} , claramente se observa uma forte expansão de $Co2-Ob$ ($\sim 0,05$ Å) e uma pequena diminuição de $Co2-Oa$, enquanto as distâncias $Co2-Oc(c')$ praticamente não mudam. Nas pirâmides só se observa uma diminuição de $Co1-Ob$ a T_{MI} . As distâncias médias $\langle Co-O \rangle$ em octaedros e pirâmides são mostradas na figura 6.17. Claramente, a T_{MI} , há uma expansão dos octaedros, enquanto as pirâmides sofrem a típica contração já observada em outros óxidos quando ocorre uma transição metal-isolante. Isto confirma os resultados obtidos por Frontera *et al.* [7] e confirma a tese de que a transição de spin $LS \rightarrow HS$ dos Co^{3+} a T_{MI} ocorre só nos octaedros.

Comparando nossos resultados com os de Frontera *et al.*[11], achamos algumas diferenças. Uma diferença importante nas distâncias Co_i-Ob ($\sim 0,05$ Å), sendo maiores para octaedros e menores em pirâmides para o composto deste trabalho. Isto significa que a distorção dos octaedros em nossa amostra é maior. Para as outras distâncias $Co-O$ não há diferenças significativas com as do trabalho de Frontera *et al.* A diferença entre distâncias medias $\langle Co-O \rangle$ entre octaedros e pirâmides, antes é depois da transição MI , é maior para o composto usado em nosso trabalho. Ou seja, a distorção causada pela transição de spin resulta maior que na amostra estudada por Frontera *et al.* Por outra parte, a $T_{MI} = 360$ K para nossa amostra é também superior à do trabalho citado [11] (~ 350 K). É sabido, que T_{MI} diminui quando δ se aparta de 0,5 (100 % Co^{3+}) e a distorção estrutural é máxima para $\delta = 0,5$ [20]. Tudo isto, e os momentos magnéticos obtidos para T_{MI} , indicam que o conteúdo de oxigênio da amostra estudado neste trabalho esta mais perto de $\delta = 0,5$ dando maior confiabilidade a nossos dados.

6.4 Conclusões

Se realizou a síntese do composto $GdBaCo_2O_{5,50(2)}$ e se estudaram as propriedades estruturais e magnéticas em função da temperatura, em um intervalo de temperaturas mais extenso [20- 800 K] do estudado no único artigo sobre a estrutura deste composto [11]. As propriedades magnéticas concordam com as reportadas previamente, para amostras com conteúdo de oxigênio $\delta \sim 0,5$. Sucessivas transições de fase magnéticas $PM-AF-FMI-PMI-PMM$ são observadas a: $T_{PM} = 70$ K, $T_N \sim 260$ K; $T_C \sim 273$ K e $T_{MI} = 360$ K. Uma transição metal isolante é observada a $T_{MI} \sim 360$ K, simultaneamente com uma transição de spin. Os momentos magnéticos obtidos na região paramagnética são compatíveis com estados de spin dos íons Co^{3+} de: 50 % $LS + 50$ % IS para $T < T_{MI}$ e 50% $HS + 50$ % IS para $T > T_{MI}$, em concordância com os resultados reportados na literatura [7,11]. A T_{MI} obtida a partir de nossos resultados é maior que a reportada em outros trabalhos [7,11,1]. Os momentos magnéticos obtidos neste trabalho ($T > T_{MI}$) estão mais perto dos valores esperados para uma configuração de spin 50% $HS + 50$ % IS .

Resultados estruturais mostram que o $GdBaCo_2O_{5,50(2)}$ cristaliza em uma estrutura ortorrômbica $Pmmm$ com uma superestrutura $1 \times 2 \times 2$ para $T \leq 750$ K; com o ordenamento de vacâncias em filas na direção de a e alternadas em b . Uma mudança brusca nos parâmetros de cela e na expansão térmica ocorrem simultaneamente com a transição de spin a T_{MI} . Os octaedros se expandem na transição de spin, com uma pequena contração das pirâmides. Foi confirmado que uma transição de spin $LS \rightarrow HS$ ocorre a T_{MI} para os Co^{3+} nos octaedros e que os íons Co^{3+} nas pirâmides permanecem no estado IS antes e depois da transição. Os resultados estruturais e magnéticos mostram que o conteúdo de oxigênio da amostra estudada neste trabalho é mais próximo de $\delta = 0,5$ que as amostras policristalinas estudadas por outros autores [1, 2, 4, 11].

Entre 750 K e 775 K ocorre uma transição de fase de ortorrômbica a tetragonal $P4/mmm$ $1 \times 1 \times 2$. Esta transição é de tipo ordem-desordem (OD) das vacâncias de oxigênio. Na fase tetragonal o conteúdo de oxigênio da amostra resulta menor $\delta = 0,4$ (3) que na fase ortorrômbica. Não existem dados na literatura sobre esta fase de alta temperatura.

6.5 Referências

1. C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, N. Nguyen, e B. Raveau. *Appl. Phys. Lett.* 71 (10), 1421 (1997)
2. I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, e D. D. Khalyavin. *Phys. Rev. Lett.* 80 (15), 3380 (1998).
3. Y. Moritomo, M. Takeo, X. J. Liu, T. Akimoto e A. Nakamura. *Phys. Rev. B* 58 (20), R13334 (1998).
4. Maignan C., Martin D., Pelloquin N., Nguyen, e B. Raveau. *J. Sol. St. Chem.* 142, 247–260 (1999)
5. Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takeo e A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama e A. Nakamura. *Phys. Rev. B* 61, R13325 (2000).
6. E. Suard, F. Fauth, V. Caignaert, I. Mirebeau e G. Baldinozzi. *Phys. Rev. B* 61 (18), R11871 (2001).
7. M. Respaud, C. Frontera, J. L. García-Muñoz, M. A. Aranda, B. Raquet, H. Rakoto, M. Goiran, A. Llobet e J. Rodríguez-Carvajal. *Phys. Rev. B* 64, 214401 (2001).
8. D. Akahoshi e Y. Ueda. *J. Sol. St. Chem* 156, 355 (2001).
9. V. P. Plakhty, Yu. P. Chernkov, S. N. Barilo, A. Podlesnyak, E. Pomjakushina, E. V. Moskvina e S. V. Gavrilov. *Phys. Rev. B* 71, 214407 (2005).
10. F. Fauth, E. Suard, V. Caignaert e I. Mirebeau. *Phys. Rev. B* 66, 184421 (2000).
11. C. Frontera, J. L. Garcia-Muñoz, A. Lobet e M. A.G. Aranda. *Phys. Rev. B* 65, 180405 (2002).
12. E. Pomjakushina, K. Conder e V. Pomjakushin. *Phys. Rev B* 73, 113105 .
13. D. D. Khalyavin, S. N. Barilo, S. V. Shiryayev, G. L. Bychkov, I. O. Troyanchuk, A. Furrer, P. Allenspach e R. Szymczak. *Phys. Rev. B* 67, 214421 (2003).
14. A. A. Taskin, A. N. Lavrov e Yoichi Ando. *Phys. Rev. Lett.* 90, 227201 (2003).
15. N. F. Mott e E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* 2nd ed. Clarendon Press, Oxford, 1979d.
16. J. Rodriguez-Carvajal: *Phys. B Vol.* 192, 55 (1993).
17. J. Rodriguez-Carvajal, M.T. Fernández-Díaz, e J.L. a Martínez, *J. Phys. Cond. Matter* 3, 3215 (1991).

18. C. Larson, e R. B. Von Dreele, Los Alamos National Lab. Report No. LA-UR-86-748 ~1994 (unpublished)
19. P. Stephens. *J. Appl. Cryst.* 32, 281
20. A. A. Taskin, A. N. Lavrov e Yoichi Ando. *Phys. Rev. B* 71, 134414 (2005).

Considerações finais

Nesta tese, ligas nanoestruturadas e uma série de compostos inéditos ou pouco estudados foram sintetizados e as propriedades físicas foram estudadas usando difração de raios X e medidas magnéticas em função da temperatura.

O estudo da microestrutura de ligas metálicas foi importante para testar diversos métodos de análise da difração de nanopartículas e representa uma contribuição à pesquisa em materiais nanoestruturados. Neste tipo de compostos existe uma forte correlação entre as propriedades físicas, o tamanho das partículas e a densidade de defeitos da rede cristalina.

Os resultados de nossa investigação sobre compostos intermetálicos com íons de terras raras usando várias técnicas, mas centrada nas características estruturais, forma parte da área de pesquisa em materiais com propriedades físicas notáveis que são temas de grande interesse atual na descoberta de novos materiais. As estruturas cristalinas de uma série inédita de compostos foram determinadas, incluindo a determinação de superestruturas. Mostramos a existência de transições de fases estruturais a baixas temperaturas, as quais podem estar correlacionadas com algumas anomalias observadas nas propriedades de transporte. Este estudo estrutural contribui também para entender melhor os efeitos do campo cristalino sobre os momentos magnéticos das terras raras e a ampla variedade de propriedades físicas interessantes apresentadas por esta família de compostos.

O estudo sobre as cobaltitas mostrou a estreita relação entre as propriedades físicas destes materiais e os estados de spin dos íons de *Co*. Nosso trabalho sobre as cobaltitas de neodímio dopadas com cálcio mostra resultados inéditos, que esperamos possam contribuir para um melhor entendimento da física destes materiais em um contexto mais geral. O detalhado estudo estrutural realizado sobre a cobaltita de gadolínio-bário pôs em evidência a forte correlação entre as transições estruturais e as transições de spin dos íons de cobalto. Permitindo-nos determinar os estados de spin dos íons de cobalto e a origem dessa transição. Confirmando alguns resultados reportados na literatura. Nossos resultados mostram também transições estruturais não reportadas na literatura.

Os seguintes trabalhos foram resultados desta tese:

Apresentações em congressos

1. *Antiferromagnetic ordering of divalent Eu in $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ intermetallic compounds.*
Bittar E. M., Mendonça Ferreira L., Pires M. A., Urbano R. R., **Agüero, O. E.**, Rettori C., Torriani I, Pagliuso P. G. XXVIII Encontro Nacional de Física da Materia Condensada, 2005, Santos, SP-Brasil.
2. *Antiferromagnetic ordering of divalent Eu in $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ intermetallic compounds.*
Mendonça Ferreira L., Bittar E. M., Pires M. A., Urbano R. R., **Agüero, O. E.**, Torriani I, Rettori C., Pagliuso P. G., Caytuero A., Baggio-Saitovich E.: VII Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials and Their Applications, 2005, Reñaca, Chile.
3. *Crystal structure and low temperature physical properties of $\text{Gd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ intermetallic antiferromagnet.* Pires M. A., Mendonça Ferreira L., Duque J. G. S., Urbano R. R., Rettori C., **Agüero O. E.**, Torriani I, Bittar E. M., Pagliuso P. G. 50th Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 2005, San Jose, California- USA.
4. *Crystal structure of the $\text{R}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ ($\text{R} = \text{La- Yb}$; $\text{M} = \text{Ir;Co}$) compounds.* **Agüero O. E.**, Bittar E. M., Torriani I, Rettori C., Pagliuso P. G. XXVIII Encontro Nacional de Física da Materia Condensada, 2005, Santos, SP-Brasil.
5. *Low temperature electronic and magnetic properties of Ir-based double perovskites*
Bufaiçal L., Azimonte C., Pires M. A., Mendonça Ferreira L., **Agüero O. E.**, Torriani I, Granado E., Pagliuso P. G. XXVIII Encontro Nacional de Física da Materia Condensada, 2005, Santos, SP-Brasil.
6. *Low temperature magnetic properties of TbRhIn_5 intermetallic compound.* Lora Serrano R., Giles C., Granado E., **Agüero O. E.**, Torriani I, Pagliuso P. G. XXVIII Encontro Nacional de Física da Materia Condensada, 2005, Santos, SP-Brasil.

7. ***Structural and magnetic characterization of Nd_{1-x}Ca_xCoO₃***. **Agüero O. E.**, Torriani I, LEYVA, G., Pagliuso P. G., Rettori C. XXVIII Encontro Nacional de Física da Materia Condensada, 2005, Santos, SP-Brasil
8. ***Synthesis and characterization of R₃Co₄Sn₁₃(R = La, Ce, Pr, Nd, Gd) intermetallic compounds***. Bittar E. M., **Agüero O. E.**, Urbano R. R., Mendonça Ferreira L., Rettori C., Pagliuso P. G., Torriani I. XXVIII Encontro Nacional de Física da Materia Condensada, 2005, Santos, SP-Brasil.
9. ***The role of O-vacancy and Ru-doping in properties of high dielectric constant system CaCu₃Ti₄O₁₂*** In: **XXVIII**. Pires M. A., Urbano R. R., **Agüero O. E.**, Torriani I, Rettori C., Pagliuso P. G. Encontro Nacional de Física da Materia Condensada, 2005, Santos, SP-Brasil.
10. ***Crystal structure and low temperature physical properties of R₃M₄Sn₁₃ (R = Ce, La; M = Ir, Co) intermetallics***. Israel C., **Agüero O. E.**, Urbano R. R., Rettori C., Pagliuso P. G., Moreno N. O., Thompson J. D., Hundley M. F., Sarrao J. L. The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems Universität Karlsruhe (TH), 2004, Karlsruhe, Germany.
11. ***Crystal Structure and Low-Temperature Magnetic Properties of Tb_mMnIn_{3m+2n} Intermetallic Compounds (M=Rh or Ir, m=1,2; n = 0,1)***. Lora Serrano R., Pagliuso P. G., Israel C., Giles C., **Agüero O. E.**, Granado E., Torriani I. XXVII Encontro Nacional de Física da Materia Condensada, 2004, Poço de Caldas, MG-Brasil.
12. ***Different coexistence regimes in La_{0.325}Pr_{0.3}Ca_{0.375}MnO₃*** Quintero M., LEYVA, G., Parisi F., das Virgens M. G., Ghivelder L., **Agüero O. E.** At the Frontiers of Condensed Matter II, 2004, Buenos Aires, Argentina.

13. *The crystal structure of a new heavy fermion compound Ce₃Co₄Sn₁₃ and the reference compound La₃Co₄Sn₁₃.* **Agüero O. E.**, Israel C., Urbano R. R., Rettori C., Pagliuso P. G., TORRIANI, I. L. XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2004, Poço de Caldas, MG-Brasil.
14. *The role of O-vacancy in the properties of high dielectric constant system CaCu₃Ti₄O₁₂: An Electron Spin Resonance study.* Israel C., Urbano R. R., **Agüero O. E.**, Torriani I, Rettori C., Pagliuso P. G. Annual American Physical Society (APS) March Meeting 2004, 2004, Quebec, Canada.
15. *Crystallite size and strain study of a nanostructured Fe-Cu alloy from diffraction profile analysis.* **Agüero O. E.**, SOCOLOVSKY, L., TORRIANI, I. L. International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, 2003, Foz de Iguaçu, Brazil.
16. *Synthesis and structural characterization of the Y(1-x)Cd(x)MnO₃ system.* **Agüero O. E.**, Leyva A. G., KONIG, P., TORRIANI, I. L. Annual Meeting of American Crystallographic Association, 2003, Cincinnati, Ohio, USA.

Publicações

1. *Crystallite size and strain study of a nanostructured Fe-Cu alloy from diffraction profile analysis.* **Agüero O. E.**, Socolovsky L., Torriani I. L. Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. , v.20, p.648 - 653, 2004.
2. *Phase coexistence regimes in La_{0.325}Pr_{0.300}Ca_{0.375}MnO₃.* Quintero M., Leyva A. G., LEVY, P., Parisi F., **Agüero O. E.** , Torriani I, das Virgens M. G., Ghivelder L. . Physica. B, Condensed Matter., v.354, p.63 - 66, 2004.
3. *Crystal structure and low-temperature physical properties of R₃M₄Sn₁₃ (R= Ce, La; M=Ir, Co) intermetallics.* Israel C., Bittar E. M., **Agüero O. E.**, Urbano R. R., Rettori

- C., Torriani I, Pagliuso P. G., Moreno N. O., Thompson J. D., Hundley M. F., Sarrao J. L., Borges H. A. *Physica. B, Condensed Matter.* , v.359, p.251 - 253, 2005.
4. ***Antiferromagnetic ordering of divalent Eu in $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ intermetallic compound.***
Mendonça Ferreira L., Bittar E. M., Pires M. A., Urbano R. R., **Agüero, O. E.**, Torriani I, Rettori C., Pagliuso P. G., Malachias A., Granado E., Caytuero A., Baggio-Saitovich E. *Physica. B, Condensed Matter.* v.384, p.332 , 2006.
 5. ***Crystal structure and physical properties of $\text{Gd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ intermetallic antiferromagnet.***
Pires M. A., Mendonça Ferreira L., Duque J. G. S., Urbano R. R., **Agüero, O. E.**, Torriani I, Rettori C., Bittar E. M., Pagliuso P. G. *J.App.Phys.* , v.99, p.08j311-1 , 2006.
 6. ***Magnetic structure and enhanced T_N of the rare-earth intermetallic compound TbRhIn_5 : Experiments and Mean Field mode.*** Lora Serrano R., Giles C., Granado E., Garcia D. J., Miranda E., **Agüero, O. E.**, Mendonça Ferreira L., Duque J. G. S., Pagliuso P. G. *Physical Review. B* v.74, p.214404 - , 2006.
 7. ***Role of oxygen vacancies in the magnetic and dielectric properties of the high-dielectric-constant system $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: An electron-spin resonance study*** Pires M. A., Iwamoto W., Urbano R. R., **Agüero O. E.**, Torriani I, Rettori C., Pagliuso P. G. *Physical Review. B* v.73, p.224404 - , 2006.
 8. ***Crystal structure study of the $\text{R}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ compounds (R= La, Ce, Pr, Nd, Gd and Yb).*** **Agüero O. E.**, J. Ellena, E. M. Bittar, P. G. Pagliuso and I. L. Torriani (Submetido)
 9. ***Crystal structure study of the $\text{R}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ compounds (R= La, Ce, Pr, Nd and Eu).*** **Agüero O. E.**, J. Ellena, E. M. Bittar, P. G. Pagliuso and I. L. Torriani (Submetido).
 10. ***Structural and magnetic characterization of the $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$).*** **Agüero O. E.**, A. G. Leyva and I. L. Torriani. (Em preparação)