

Estudos Estruturais a Baixas Temperaturas em Compostos com Estrutura Perovskita

Oscar Armando García Pérez

Orientadora
Profa. Dra. Iris L. Torriani

Tese apresentada ao Instituto de Física
Gleb Wataghin da Universidade Estadual
de Campinas -UNICAMP- para obtenção
do Título de Doutor em Física.

Campinas, 13 de julho de 2000

*Dedicada a Don Matías; por
toda la felicidad y alegría
que nos entregó.*

Agradecimentos

À Profa. Iris Torriani pela orientação desta tese, oportunidade de evolução profissional e o apoio nos momentos difíceis.

Aos Profs. Carlos Rettori e José Sanjurjo pela cooperação e esclarecimento dos aspectos magnéticos.

A Eduardo Granado por iniciar me no método de Rietveld, pelas discussões da física nas manganitas e o estímulo constante nesta aventura compartilhada.

A Ricardo Urbano pelas discussões sobre os niquelatos.

Aos amigos e companheiros do Lab. de Cristalografia Aplicada e Raios X, Manolo, Carlos, Ana Carolina, José Luís, Denisse, Leide, Fabiano e Cristiano, pela ajuda prestada e fazer agradável a convivência nestes anos.

A Carlos Paiva Santos pelo fornecimento dos programas e sugestões sobre o método de Rietveld.

A Annegret, Ana Márcia, Dulce, Pablito, e Raúl “El gallego”, amigos e sócios da República de D’Artagnan.

A los amigos que durante todos estos años me acompañaron y tuvieron destacada participación en el “Zirco Garzia”: Mónica, Maruca, mi cumpa Narvi, Héctor, Julay, Cafú e Rasnick.

A CNPq pelo apoio financiero.

A mi familia y los amigos que en la distancia siempre me dieron su apoyo.

Resumo

Usando difração de raios X com a técnica de pó em baixas temperaturas (15 - 300 K), estudamos as propriedades estruturais de vários compostos com estrutura tipo perovskita que pertencem à série de Ruddlesden-Popper (R-P) $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ com $n = 1, 2$ e ∞ . Neste tipo de compostos as propriedades estruturais estão fortemente correlacionadas com as propriedades magnéticas e de transporte. Para obter os parâmetros estruturais, refinamos os difratogramas usando o método de Rietveld. Neste trabalho os seguintes problemas foram abordados: (1) Nos compostos $La_2Ni_{1-x}Li_xO_4$ (R-P $n = 1$) estudamos a relação c/a . No caso $x = 0.0$ ela diminui sensivelmente com a temperatura. Para $x = 0.5$, os nossos resultados confirmam o ordenamento parcial dos cátions Li e Ni nos sítios metálicos, o que gera uma superestrutura com grupo espacial $Ammm$. A relação c/a aumenta uniformemente quando a temperatura diminui. Isto é interpretado em termos da estabilização da configuração de baixo spin $Ni^{3+}(3d^7)^2A_{1g}$ no octaedro NiO_6 distorcido pelo efeito Jahn-Teller. (2) Em monocristais de $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$ (R-P $n = 2$) verificamos a influência das condições de preparação nas propriedades estruturais e a existência de anomalias na rede ao redor da temperatura de Curie T_C . (3) Para a série $LaMnO_{3+\delta}$ ($0.0 \leq \delta \leq 0.14$) reportamos um efeito anisotrópico da estequiometria (δ) sobre a estrutura a $T = 300$ K; quando aumentamos o δ , o parâmetro a diminui rapidamente, b aumenta e, c se mantém constante. Em baixas temperaturas os parâmetros de rede apresentam anomalias perto das temperaturas de transição magnética o que mostra a correlação entre as propriedades magnéticas e estruturais. (4) Para o sistema $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ reportamos drásticas mudanças nos parâmetros de rede no intervalo $1/2 \leq x \leq 4/5$ em baixas temperaturas; além disso, ocorre o ordenamento de cargas para o $La_{0.2}Ca_{0.8}MnO_3$ ao redor de 190 K. (5) Na série $(La_{1-y}Nd_y)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$, para $x = 0.5$ mostramos um efeito de histerese unidimensional na estrutura cristalina; abaixando e subindo a temperatura, o parâmetro de rede c apresenta distintos comportamentos correlacionados com a temperatura de Curie, (T_C); esta histerese é menor para $x = 0.6$ e não existe para $x = 0.0$ e 1.0.

Abstract

Using X-ray powder diffraction, we studied the structural properties in low temperatures (15 - 300 K) of several compounds with perovskite type structure which belong to Ruddlesden-Popper (R-P) series $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ with $n = 1, 2 \text{ e } \infty$. In this type of compounds the structural properties are strongly correlated with the magnetic and transport properties. To obtain the structural parameters, we refined the model using the Rietveld Method. In this work the following problems were investigated: (1) In the compounds $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$ we studied the c/a ratio. In the $x = 0.0$ case its decrease sensitively with the temperature. For $x = 0.5$, our results confirm the partial ordering of the Li and Ni cations at metals sites, this generate an $Ammm$ space group superstructure. The c/a ratio uniformly increases when the temperature decrease. This is interpreted in terms of the stabilization of the $\text{Ni}^{3+}(3d^7)^2A_{1g}$ low-spin configuration in the NiO_6 Jahn-Teller distorted octahedro. (2) In $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ monocrystals (R-P, $n = 2$), we verified the influence of the sample's preparation conditions on the structural properties and the existence of lattice anomalies around the Curie temperature T_C . (3) For the $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($0.0 < \delta < 0.14$) series we reported an anisotropic effect of the stoichiometry on the structure at $T = 300$ K; when δ increase, a parameter decrease rapidly, b increase, and c remain constant. At low temperatures the lattice parameters show anomalies around the magnetic transition temperature; this show the correlation between the magnetic and structural properties. (4) For the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system we reported drastic changes in the lattice parameters in the interval $1/2 \leq x \leq 4/5$ in low temperatures; moreover, happen the charge ordering for $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ around of 190 K. (5) In the $(\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ series, for $x = 0.5$ we showed an unidimensional hysteresis effect in the crystalline structure; lower and upper the temperature, the c lattice parameter shows different behaviors that are correlations with the Curie temperature T_C ; this hysteresis is smaller for $x = 0.6$ and not existed for $x = 0.0$ and 1.0.

Sumário

1	Introdução	11
2	Estrutura Cristalina das Perovskitas	15
2.1	Perovskita Cúbica	16
2.2	Distorções Estruturais	18
2.2.1	O Fator de Tolerância	19
2.2.2	Distorção Jahn-Teller	21
2.3	Classificação de Glazer	22
2.4	Estrutura Romboédrica	23
2.5	Estrutura Ortorrômbica	25
2.6	Aspectos Magnéticos e de Transporte	27
3	Método Experimental e Refinamento	30
3.1	Difração de Pó	30
3.2	Condições Experimentais	31
3.3	Preparação da Amostra	33
3.4	Método de Rietveld	34
4	Distorção dos Sítios Metálicos em $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$	39
4.1	La_2NiO_4	41
4.2	$\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$	46
4.3	Conclusões	55
5	Influência do Método de Preparação na Estrutura dos Monocristais $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$	56
6	Efeito da estequiometria de oxigênio em $\text{LaMnO}_{3+\delta}$	63
6.1	$\text{LaMnO}_{3.00}$	66

6.2	$\text{LaMnO}_{\mathbf{3.03}}$	72
6.3	$\text{LaMnO}_{\mathbf{3.05}}$	77
6.4	$\text{LaMnO}_{\mathbf{3.07}}$	82
6.5	$\text{LaMnO}_{\mathbf{3.09}}$	87
6.6	$\text{LaMnO}_{\mathbf{3.106}}$	92
6.7	$\text{LaMnO}_{\mathbf{3.14}}$	97
6.8	Conclusões	105
7	A Estrutura do Sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	106
7.1	$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	108
7.2	$\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$	112
7.2.1	Grupo Espacial Ortorrômico $Pnma$	113
7.2.2	Grupo Espacial Monoclínico $P2_1/m$	118
7.3	$\text{La}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{MnO}_3$	122
7.4	CaMnO_3	127
7.5	Conclusões	133
8	Segregação de Fases na Série $(\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	134
8.1	$\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	136
8.2	$(\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	142
8.3	$(\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.6})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	148
8.4	$\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	153
8.5	Conclusões	159
9	Conclusões Gerais	160

Listas de Figuras

2.1	Estrutura cristalina da perovskita cúbica ABX_3	17
2.2	Efeito Jahn-Teller no íon Mn^{3+}	21
2.3	Estrutura cristalina da perovskita romboédrica ABX_3	24
2.4	Estrutura cristalina da perovskita ortorrômbica ABX_3	26
3.1	Arranjo experimental para a difratometria de pó em baixas temperaturas.	31
4.1	Estrutura cristalina do La_2NiO_4	42
4.2	Gráfico de Rietveld do La_2NiO_4	43
4.3	Relação c/a para o composto La_2NiO_4	46
4.4	Estrutura cristalina do $La_2Ni_{0.5}Li_{0.5}O_4$	48
4.5	Gráfico de Rietveld do $La_2Ni_{0.5}Li_{0.5}O_4$	49
4.6	Relação c/a para o composto $La_2Ni_{0.5}Li_{0.5}O_4$	53
4.7	Expansão térmica e parâmetros de rede a e c para os compostos La_2NiO_4 e $La_2Ni_{0.5}Li_{0.5}O_4$	54
5.1	Estrutura cristalina do $La_{1.2}Sr_{1.8}MnO_4$	58
5.2	Diagrama de Laue em retroreflexão do $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$	59
5.3	Parâmetro de rede c em função dos índices de Miller do composto $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$. Amostra 2.	62
5.4	Parâmetro de rede c em função da temperatura para os monocristais $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$. Amostras 1 e 2.	62
6.1	Espectros de difração de pó para os compostos $LaMnO_{3+\delta}$ em $T = 300$ K.	65
6.2	Gráfico de Rietveld do $LaMnO_{3.00}$	66
6.3	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $LaMnO_{3.00}$	69

6.4	Expansão térmica do LaMnO _{3.00}	70
6.5	Distorção ortorrômbica do LaMnO _{3.00}	70
6.6	Gráfico de Rietveld do LaMnO _{3.03}	72
6.7	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto LaMnO _{3.03}	74
6.8	Expansão térmica do LaMnO _{3.03}	75
6.9	Distorção ortorrômbica do LaMnO _{3.03}	75
6.10	Gráfico de Rietveld do LaMnO _{3.05}	77
6.11	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto LaMnO _{3.05}	79
6.12	Expansão térmica do LaMnO _{3.05}	80
6.13	Distorção ortorrômbica do LaMnO _{3.05}	80
6.14	Gráfico de Rietveld do LaMnO _{3.07}	82
6.15	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto LaMnO _{3.07}	84
6.16	Expansão térmica do LaMnO _{3.07}	85
6.17	Distorção ortorrômbica do LaMnO _{3.07}	85
6.18	Gráfico de Rietveld do LaMnO _{3.09}	87
6.19	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto LaMnO _{3.09}	89
6.20	Expansão térmica do LaMnO _{3.09}	90
6.21	Distorção ortorrômbica do LaMnO _{3.09}	90
6.22	Gráfico de Rietveld do LaMnO _{3.106}	92
6.23	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto LaMnO _{3.106}	95
6.24	Expansão térmica do LaMnO _{3.16}	96
6.25	Distorção ortorrômbica do LaMnO _{3.16}	96
6.26	Gráfico de Rietveld do LaMnO _{3.14}	97
6.27	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto LaMnO _{3.14} . Fase ortorrômbica	100
6.28	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto LaMnO _{3.14} . Fase romboédrica	101
6.29	Expansão térmica do LaMnO _{3.14}	102
6.30	Distorção ortorrômbica do LaMnO _{3.14}	102
6.31	Distorção ortorrômbica para os compostos LaMnO _{3+δ}	103
6.32	Parâmetros estruturais para os compostos LaMnO _{3+δ}	104
7.1	Gráfico de Rietveld do La _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃	108

7.2	Parâmetros de rede do composto $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	111
7.3	Distorção ortorrômbica do $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	111
7.4	Gráfico de Rietveld do $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$	113
7.5	Parâmetros de rede do $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$	116
7.6	Evolução com a temperatura das reflexões (202) e (040) do $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$	117
7.7	Distorção ortorrômbica do $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$	117
7.8	Parâmetros de rede do $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$	118
7.9	Ângulo β da estrutura cristalina do composto $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$.	119
7.10	Gráfico de Rietveld do $\text{La}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{MnO}_3$	122
7.11	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{La}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{MnO}_3$	124
7.12	Expansão térmica do $\text{La}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{MnO}_3$	125
7.13	Distorção ortorrômbica do $\text{La}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{MnO}_3$	125
7.14	Gráfico de Rietveld do CaMnO_3	127
7.15	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto CaMnO_3	129
7.16	Expansão térmica do CaMnO_3	130
7.17	Distorção ortorrômbica do CaMnO_3	130
7.18	Parâmetros de rede em função da dopagem (x) para a série $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ em $T = 300$ K e 15 K.	132
8.1	Difratogramas para os compostos $(\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ em $T = 300$ K.	135
8.2	Gráfico de Rietveld do $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	137
8.3	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	139
8.4	Expansão térmica do $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	140
8.5	Distorção ortorrômbica do $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	140
8.6	Gráfico de Rietveld do $(\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	142
8.7	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $(\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	144
8.8	Expansão térmica do $(\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	145
8.9	Distorção ortorrômbica do $(\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	145
8.10	Diferenciais do parâmetro de rede c e do volume do composto $(\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	146
8.11	Gráfico de Rietveld do $(\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.6})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	148

8.12 Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $(La_{0.4}Nd_{0.6})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$	150
8.13 Expansão térmica do $(La_{0.4}Nd_{0.6})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$	151
8.14 Distorção ortorrômbica do $(La_{0.4}Nd_{0.6})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$	151
8.15 Gráfico de Rietveld do $Nd_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$	153
8.16 Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $Nd_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$	155
8.17 Expansão térmica do $Nd_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$	156
8.18 Distorção ortorrômbica do $Nd_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$	156
8.19 Parâmetros de rede em função da dopagem (y) para a série $(La_{1-y}Nd_y)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ em $T = 300$ e 15 K.	158

Listas de Tabelas

2.1	Parâmetros estruturais da perovskita cúbica ABX_3	18
2.2	Raios iônicos (\AA) e configuração eletrônica.	20
2.3	Parâmetros estruturais da perovskita romboédrica ABX_3	24
2.4	Parâmetros estruturais da perovskita ortorrômbica ABX_3 . . .	25
3.1	Configuração do difratômetro.	32
4.1	Parâmetros estruturais da perovskita La_2NiO_4 no grupo espacial ortorrômbico $Bmab$ (No. 64).	41
4.2	Parâmetros estruturais do La_2NiO_4	44
4.3	Parâmetros estruturais reportados para o La_2NiO_4	45
4.4	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto La_2NiO_4	45
4.5	Parâmetros estruturais da perovskita $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ no grupo espacial ortorrômbico Amm (No. 65).	47
4.6	Parâmetros estruturais do $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$	50
4.7	Parâmetros estruturais reportados para o $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$	51
4.8	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_4$. Primeira medida.	51
4.9	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_4$. Segunda medida.	52
5.1	Parâmetros estruturais da perovskita $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$	57
5.2	Parâmetro de rede c segundo as reflexões $00l$ do composto $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Amostra 1.	60
5.3	Paramêtro de rede c da perovskita $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Amostra 1.	60
5.4	Paramêtro de rede c segundo as reflexões $00l$ do composto $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Amostra 2.	61
5.5	Paramêtro de rede c da perovskita $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Amostra 2.	61

6.1	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto LaMnO _{3.00}	67
6.2	Parâmetros estruturais do LaMnO _{3.00}	71
6.3	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto LaMnO _{3.03}	73
6.4	Parâmetros estruturais do LaMnO _{3.03}	76
6.5	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto LaMnO _{3.05}	78
6.6	Parâmetros estruturais do LaMnO _{3.05}	81
6.7	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto LaMnO _{3.07}	83
6.8	Parâmetros estruturais do LaMnO _{3.07}	86
6.9	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto LaMnO _{3.09}	88
6.10	Parâmetros estruturais do LaMnO _{3.09}	91
6.11	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto LaMnO _{3.106}	93
6.12	Parâmetros estruturais do LaMnO _{3.106}	94
6.13	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do LaMnO _{3.106}	98
6.14	Parâmetros estruturais do LaMnO _{3.14}	99
7.1	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto La _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃	109
7.2	Parâmetros estruturais do La _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃	110
7.3	Residuais dos refinamentos do La _{0.2} Ca _{0.8} MnO ₃	112
7.4	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do La _{0.2} Ca _{0.8} MnO ₃	114
7.5	Parâmetros estruturais do La _{0.2} Ca _{0.8} MnO ₃	115
7.6	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do La _{0.2} Ca _{0.8} MnO ₃	120
7.7	Parâmetros estruturais do La _{0.2} Ca _{0.8} MnO ₃	121
7.8	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do La _{0.03} Ca _{0.97} MnO ₃	123
7.9	Parâmetros estruturais do La _{0.03} Ca _{0.97} MnO _{3.00}	126
7.10	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do CaMnO ₃	128
7.11	Parâmetros estruturais do CaMnO ₃	131
8.1	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto La _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₃	138
8.2	Parâmetros estruturais do La _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₃	141

8.3	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $(La_{0.5}Nd_{0.5})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$	143
8.4	Parâmetros estruturais do $(La_{0.5}Nd_{0.5})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$	147
8.5	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $(La_{0.4}Nd_{0.6})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$	149
8.6	Parâmetros estruturais do $(La_{0.4}Nd_{0.6})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$	152
8.7	Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $Nd_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$	154
8.8	Parâmetros estruturais do $Nd_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$	157

Capítulo 1

Introdução

Recentemente diversas estruturas do tipo perovskita distorcida ABX_3 tem atraído a atenção dos pesquisadores como consequência da grande variedade de fenômenos físicos apresentados por materiais com esta estrutura. Muitos desses fenômenos estão estreitamente relacionados a distorções na rede da estrutura cúbica ideal. Um problema interessante que podemos citar é o estudo das propriedades elétricas e magnéticas de óxidos com estrutura de perovskita distorcida. É sabido desde os anos cinqüenta, que a substituição parcial do íon trivalente La por íons divalentes como Ca, Sr ou Ba em LaMnO_3 torna este material isolante num condutor metálico e ao mesmo tempo a ordem antiferromagnética dos spins muda para um estado ferromagnético [1, 2, 3]. Atualmente há um grande interesse nestes óxidos de tipo perovskita, devido ao fato deles apresentarem magnetoresistência colossal (MRC) perto do ponto de ordenamento ferromagnético dos spins, a temperatura de Curie T_C . A MRC, que é a drástica queda da resistividade com a aplicação de um campo magnético, tem sido tradicionalmente explicada com o modelo de dupla troca proposto por Zener [4], porém, recentemente Millis *et al.* [5] tem mostrado que este modelo não explica quantitativamente a drástica queda da resistividade e, se faz evidente a necessidade de novos mecanismos para explicar a física da MRC nestes compostos.

No estudo estrutural de materiais policristalinos, a difratometria de raios X é uma técnica extensamente utilizada. Os métodos de análise dos espectros produzidos por materiais policristalinos são eficientes na identificação qualitativa e quantitativa de fases cristalinas. Quando a qualidade dos espectros é suficientemente boa, rotinas de cálculo relativamente simples também permitem obter dados estruturais básicos do material em estudo. Estes métodos

resultam inoperantes, entretanto, quando os espectros apresentam um grande número de reflexões e picos superpostos. Devemos, então recorrer a métodos computacionais mais complexos, que permitem estudar a estrutura cristalina através dos difratogramas de pó, realizando cálculos que levem à separação dos picos superpostos e utilizando os dados do espectro completo. Um dos métodos mais eficientes para o refinamento de parâmetros cristalinos a partir de difratogramas de pó foi inicialmente desenvolvido por H. M. Rietveld para a técnica de difração de nêutrons [6], devido ao fato que os picos de difração de nêutrons podem ser facilmente descritos por gaussianas. Os picos das linhas de difração de raios X são mais complexos, apresentando freqüentemente assimetrias para ângulos baixos. Porém, usando funções mais complexas que descrevem razoavelmente bem os picos medidos, a análise do perfil da linha fornece resultados muito satisfatórios [7, 8, 9], e o refinamento estrutural se torna possível sempre que existe um modelo cristalográfico inicial para o composto estudado. A importância do método de Rietveld reside na sua possibilidade de poder tratar os dados de difração de pó para obter informação estrutural detalhada de materiais policristalinos dos quais dificilmente se dispõe de cristais únicos para serem estudados pelos métodos cristalográficos convencionais. Um exemplo notável da aplicação do refinamento de Rietveld foi o estudo estrutural dos materiais supercondutores de alta temperatura crítica, dos quais raramente podiam ser obtidos monocristais; um outro exemplo importante é o caso do $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ para $x > 0.6$, ante a incapacidade de obter monocristais para estes compostos [10]. Cada vez é maior o número de publicações científicas usando o método de Rietveld [11]. O uso de fontes de radiação convencionais limita em muitos casos a resolução dos difratogramas de pó a serem analisados. Utiliza-se freqüentemente, fontes de radiação sincrotron ou nêutrons para conseguir uma maior resolução nos espectros, e uma boa estatística nos dados adquiridos. Em experiências de laboratório convencional, o controle adequado das condições experimentais, e um tratamento adequado dos dados podem dar resultados satisfatórios.

O conteúdo desta tese está organizado da seguinte maneira: no capítulo 2 fazemos uma descrição das perovskitas. Analisamos a perovskita cúbica ideal e as suas distorções estruturais que levam às estruturas romboédrica e ortorrômbica; definimos o fator de tolerância e descrevemos o efeito Jahn-Teller. Também damos algumas definições das propriedades magnéticas e de transporte importantes para entender a sua correlação com as propriedades estruturais nas manganitas, motivo do trabalho desta tese.

No capítulo 3 damos alguns conceitos básicos da difração de pó; descreve-

mos as condições experimentais e o fundamento matemático do método de Rietveld.

Os compostos $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$ ($x = 0.0$ e 0.5) são estudados no capítulo 4. Para o La_2NiO_4 (grupo espacial *Bman*) a relação c/a diminui muito quando baixamos a temperatura. Os difratogramas do composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ apresentam pequenos picos de superestrutura que podem ser indexados no grupo espacial ortorrômbico *Ammm*; o ordenamento do Ni e Li é parcial e tem uma desordem de $\sim 30\%$. A relação c/a apresenta um pequeno aumento assim que abaixamos a temperatura, que interpretamos em termos da estabilização da configuração de baixo spin $\text{Ni}^{3+}(3d^7)^2A_{1g}$ no octaedro NiO_6 distorcido pelo efeito Jahn-Teller.

No capítulo 5 mostramos os resultados do estudo de dois monocrystalais de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ crescidos em diferentes condições. Os nossos resultados mostram o diferente comportamento dos parâmetros de rede com a temperatura para as duas amostras, assim como suas anomalias perto da temperatura de Curie, T_C .

A série $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($0.0 \leq \delta \leq 0.14$) é estudada no capítulo 6. Esta série é importante porque o LaMnO_3 é o composto de base das manganitas e para lograr um conhecimento profundo do comportamento dos sistemas dopados é indispensável ter um bom entendimento do composto não dopado. Estudamos também os efeitos da estequiometria (δ) nas suas propriedades estruturais. Em $\delta = 0.07$ os parâmetros de rede apresentam drásticas mudanças, que associamos com o ordenamento de carga em ~ 160 K. Para $\delta \geq 0.106$ há uma coexistência das fases romboédrica e ortorrômbica, aumentando a proporção da última assim que abaixamos a temperatura.

No capítulo 7 apresentamos o estudo do sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Este sistema é particularmente importante porque possibilita o estudo do efeito da dopagem eletrônica através de todo o intervalo $0 \leq x \leq 1$; isto corresponde a todas as valências formais do manganês, desde o Mn^{3+} até o Mn^{4+} , mantendo quase constante o raio iônico médio do sítio *A* porque os raios iônicos do La^{3+} e Ca^{2+} são quase idênticos. No intervalo $1/3 < x < 0.93$, os parâmetros de rede apresentam comportamentos diferentes em $T = 300$ K e $T = 15$ K. Em baixas temperaturas eles têm um comportamento complexo com a dopagem; isto reflete a sua correlação entre estrutura cristalina e as suas propriedades magnéticas e de transporte.

No capítulo 8 são descritos os resultados da série $(\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ que desde o ponto de vista cristalográfico é importante porque nela a dopagem eletrônica ($\text{Mn}^{4+}/\text{Mn} = 0.33$) é constante para todos os compostos da série.

Isto permite o estudo das propriedades magnéticas e de transporte devido a mudanças na estrutura cristalina já que o raio iônico médio do sítio A é variado pela dopagem com o Nd. Os nossos resultados indicam um aumento da distorção ortorrômbica com a dopagem, além de um efeito de histerese unidimensional no parâmetro c , que se reflete no volume da cela unitária.

Alguns trabalhos teóricos [12, 13, 14] tem tratado de explicar a magnetoresistência colossal (MRC) usando diferentes enfoques, enquanto que, experimentos recentes mostram que para as manganitas da série $Ln_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (Ln : terra rara trivalente, A : terra alcalina divalente) há uma forte correlação entre as propriedades estruturais, magnéticas e de transporte; Hwang *et al.* [15] tem encontrado importantes efeitos da rede sobre T_C nos compostos $Ln_{2/3}A_{1/3}\text{MnO}_3$; Ibarra *et al.* [16] tem achado fortes distorções da rede em $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ dopado com Y; para o composto $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ De Teresa *et al.* [17] tem sugerido que o incremento na expansão térmica do volume indica que os clusters ferromagnéticos estão associados a deformações cooperativas da rede; além disso, para $x \sim 0.5$ as transições de fase magnéticas são sempre acompanhadas por deformações da rede [18, 19, 20]. Alguns mecanismos tem sido propostos para explicar a MRC observada nas manganitas, porém, a pesar dos intensos esforços, a correlação entre a estrutura cristalina e as propriedades elétricas e magnéticas ainda não está completamente entendida e como veremos nos casos tratados neste trabalho, cada caso pode apresentar comportamentos inusitados.

Capítulo 2

Estrutura Cristalina das Perovskitas

As perovskitas, que derivam seu nome do titanato de cálcio CaTiO_3 conhecido como perovskita, são estruturas com fórmula química ABX_3 ; em geral elas são materiais cerâmicos combinando elementos metálicos com não-metálicos, usualmente oxigênio, e tem um arranjo atômico particular.

As perovskitas apresentam algumas propriedades físicas interessantes tais como ferroeletricidade (BaTiO_3), ferromagnetismo débil (LaFeO_3 e HoFeO_3), ferromagnetismo (SrRuO_3), supercondutividade (SrTiO_{3-x}), uma grande condutividade térmica devida ao transporte de excitons (LaCoO_3), transições metal-isolante de interesse para aplicações como termoresistor (LaCoO_3), fluorescência compatível com “laser action” ($\text{LaAlO}_3:\text{Nd}$), propriedades de transporte de interesse para potência termoelétrica de alta temperatura e recentemente tem-se descoberto que elas apresentam magnetoresistência colosal, isto faz destes materiais potenciais candidatos para aplicações tecnológicas como cabeças de leitura e escritura magnética. Porém, a importância da família das perovskita está não só nas suas aplicações tecnológicas, senão em que elas proporcionam uma série de compostos isoestruturais tendo elétrons externos d que são localizados e espontaneamente magnéticos num composto, coletivos e espontaneamente magnéticos em outro, e coletivos e para-magnéticos ainda em outros [21]. Além disso, a simplicidade da estrutura perovskita minimiza a competição de interações magnéticas entre cátions magnéticos vizinhos. Portanto, de um estudo da ordem magnética, como revelado por difração de nêutrons, junto com informação estrutural detalhada, como revelada por difração de raios X, tem sido possível testar (a) as

regras para as interações cátion-ânion-cátion de super-troca entre elétrons localizados, e (b) a teoria de dupla-troca.

A estabilidade das estruturas tipo perovskita ABX_3 é primeiramente derivada da energia eletrostática (Madelung) atingida se os cátions ocupam as posições de octaedros unidos pelos vértices; assim o primeiro pré-requisito para uma perovskita ABX_3 estável é a existência de blocos estruturais estáveis em sítios octaédrais. Isto, por sua vez, requer que o cátion B tenha uma preferência pela coordenação octaédrica e que se tenha uma carga efetiva sobre este cátion. Como qualquer ânion A deve ocupar o relativamente grande interstício aniônico criado pelos octaedros de vértices compartilhados, um segundo pré-requisito é que o cátion A tenha o tamanho adequado. Quando este é grande demais, o comprimento de enlace $B - X$ não pode ser otimizado e um empilhamento hexagonal com octaedros de faces compartilhadas aparece como arranjo competitivo. Quando o cátion A é muito pequeno, os enlaces $A - X$ estabilizam em estruturas com coordenação aniônica menor ao redor do cátion A . Ainda que se tenha um grande número de perovskitas simples, ABX_3 , o número de compostos é multiplicado quando um ou mais dos íons originais são substituídos por outros íons. Na maioria dos casos esta substituição acontece nos sítios dos cátions e gera um grupo numeroso de compostos conhecidos como perovskitas duplas ou compostas, $AA'BB'X_6$. Quando tais substituições acontecem, os íons podem ocupar o sítio do íon original da estrutura simples numa maneira ordenada ou aleatória. Se eles adotam um arranjo ordenado, a simetria (e em muitos casos, o tamanho da cela unitária) muda [22].

2.1 Perovskita Cúbica

A estrutura da perovskita ideal pertence ao grupo espacial cúbico $Pm\bar{3}m$ (No 221) e tem uma estequiometria ABX_3 ; os átomos A e B são cátions metálicos e os átomos X são ânions não-metálicos. O átomo A pode ser monovalente, divalente ou trivalente e o B pentavalente, tetravalente ou trivalente respectivamente [23]. A cela unitária da estrutura perovskita cúbica é mostrada na Fig. 2.1 (a); nesta figura os raios iônicos dos sítios A (amarelo), B (azul claro) e X (vermelho) são proporcionais aos raios iônicos do La^{3+} , Mn^{3+} e O^{2-} respectivamente [24], já que estes são os átomos na maioria dos compostos que estudamos; isto significa que os octaedros são formados pelos átomos de O ao redor do Mn. As vezes convém visualizar a estrutura perovskita desde um

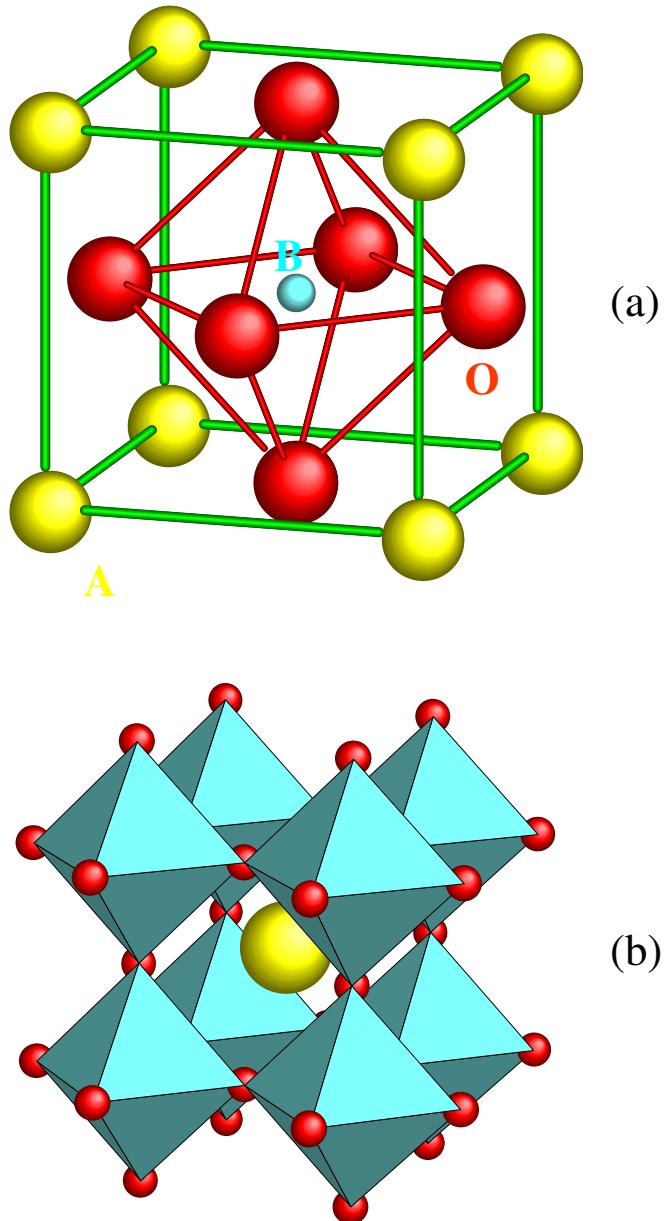


Figura 2.1: Estrutura cristalina da perovskita cúbica ABX_3 . (a) cátion A na origem; (b) cátion B (centro do octaedro) na origem.

Tabela 2.1: Tipo de átomo, notação de Wyckoff, simetria pontual e coordenadas das posições equivalentes para a perovskita cúbica ABX_3 no grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (No. 221).

A	1a	$m\bar{3}m$	0, 0, 0.
B	1b	$m\bar{3}m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.
X	3c	$4/mmm$	0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$

ponto de vista ligeiramente diferente, ou seja, tomando a origem no átomo B (Fig. 2.1 (b)), mostra-se assim as unidades de octaedros compartilhando os vértices, que formam o esqueleto estável da estrutura, e a continuidade desta é melhor visualizada. Os octaedros tem seus eixos orientados ao longo das arestas da cela e estão unidos pelos vértices formando um arranjo tridimensional; este arranjo contém grandes buracos que são ocupados pelos átomos A . Na maioria de compostos com esta estrutura cúbica, o parâmetro de rede é ~ 3.9 Å. O cátion A -o maior dos dois cátions- ocupa a posição de corpo centrado e é rodeado por 12 ânions X numa coordenação dodecaédrica; cada átomo B está no centro de 6 átomos X , situados nos vértices de um octaedro regular e, os ânions X são coordenados por dois cátions B e quatro cátions A [22]. Os parâmetros estruturais da perovskita cúbica estão dados na tabela 2.1 [25]; note-se que devido à alta simetria desta estrutura as posições atômicas são rígidas e não tem nenhum grau de liberdade.

2.2 Distorções Estruturais

Mesmo tendo simetria cúbica em altas temperaturas, a maioria das perovskitas ABX_3 apresentam distorções com perda de simetria para baixas temperaturas, como resultado de deslocamentos atómicos. Distorções da estrutura ideal podem ser gerados por três mecanismos: “tilting” dos octaedros, distorções dos octaedros e deslocamentos dos cátions dentro dos octaedros. O primeiro mecanismo (“tilting”) é observado quando variamos o raio iônico do sítio A e usualmente tem o maior efeito sobre os parâmetros de rede [26, 27].

A distorção dos octaedros é gerada pelo efeito Jahn-Teller. Nos compostos que estudamos nesta tese estes dois mecanismos são os mais comuns. A seguir faremos uma breve descrição deles.

2.2.1 O Fator de Tolerância

O primeiro pre-requisito para ter uma estrutura tipo perovskita é a existência de um arranjo BX_3 estável. Se o raio do cátion B é $r_B < 0.51 \text{ \AA}$ o cátion B não atinge a separação $B - X$ ótima num sítio octaédrico e se estabiliza numa estrutura com um número de coordenação aniônica menor. Dado um arranjo BX_3 , uma estabilidade adicional é lograda colocando-se um cátion grande dentro dele. Devido a que há um comprimento de enlace $A - X$ ótimo, a presença de um átomo A geralmente distorce o arranjo BX_3 assim como otimiza o enlace $A - X$, porém, se esta distorção é grande demais, a estrutura pode adotar outros grupos espaciais. A fim de estimar os limites toleráveis no tamanho do cátion A Goldschmidt [28] definiu o fator de tolerância como

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_X)}{(r_B + r_X)} \quad (2.1)$$

onde, r_A, r_B, r_X são os raios empíricos dos respectivos íons. Devido a sua geometria, a estrutura cúbica ideal tem $t = 1$; assim o fator de tolerância mede quanto uma estrutura desvia-se da estrutura cúbica ideal. A estrutura tipo perovskita só ocorre dentro do intervalo $0.75 < t < 1.00$, porém, isto não é uma condição suficiente, porque os cátions A e B devem, eles mesmos, ser estáveis numa coordenação dodecaédrica e octaédrica. Esta configuração reduz os enlaces para o raio catiônico; em óxidos estes enlaces são $r_A > 0.90 \text{ \AA}$ e $r_B > 0.51 \text{ \AA}$. Além disso, Megaw [29] notou que, se $0.75 < t < 0.9$, uma rotação cooperativa dos octaedros unidos pelos vértices para optimizar os comprimentos de enlace $A - X$ aumenta a cela unitária. Por outro lado, se $0.9 < t < 1$, tal rotação não pode ser achada ainda que pequenas distorções para a simetria romboédrica aconteçam. Estas são estruturas de perovskitas que exibem distorções adicionais como resultado do ordenamento eletrônico. A fase cúbica é achada em altas temperaturas ou onde o enlace $A - X$ é mais iônico (especialmente se $t \approx 1$).

Quando o cátion A é pequeno demais ($r_A < 0.9 \text{ \AA}$) para acomodar doze vizinhos próximos, uma estrutura na que A e B estão em coordenação seis

Tabela 2.2: Raios iônicos (\AA) e configuração eletrônica.

La^{3+}	Nd^{3+}	Ca^{2+}	Mn^{3+}	Mn^{4+}	Li^{1+}	Ni^{3+}	O^{2-}
1.216	1.163	1.18	0.645*	0.53	0.76	0.60*	1.40
			0.58†			0.56†	
$4d^{10}$	$4f^3$	$3p^6$	$3d^4$	$3d^3$	$1s^2$	$3d^7$	$2p^6$

* “spin up”; † “spin down”.

começa a aparecer como estrutura estável. Quando o cátion A é grande demais ($t > 1.0$, as camadas AX_3 tendem a mudar seu empilhamento de cúbico para hexagonal. A tabela 2.2 apresenta os valores dos raios iônicos [24] para os íons dos compostos estudados nesta tese. Note-se que para os íons Mn^{3+} e Ni^{3+} existem dois valores do raio iônico segundo o spin seja “up” ou “dow”.

O valor de t a pressão e temperatura ambiente pode ser calculado a partir da soma dos raios iônicos empíricos dados nas tabelas [24]; porém, os comprimentos de enlace de equilíbrio $A - X$ e $B - X$ tem compressibilidade e expansão térmica diferentes. Assim, $t = t(T, P)$ só pode ter o valor ideal $t = 1.0$ numa temperatura e pressão dada. A grande expansão térmica do enlace $A - X$, faz $dt/dT > 0$ em todos os casos conhecidos. O caso $t < 1$ coloca o enlace $B - X$ sob compressão e o $A - X$ sob tensão [30]. A estrutura pode aliviar esta tensão por uma rotação cooperativa dos octaedros BX_6 que abaixa a simetria da cela unitária de cúbica para romboédrica ou ortorrômbica, por exemplo. Estas rotações mudam o ângulo de enlace $B - X - B$ de 180° para $180^\circ - \phi$, e ϕ aumenta quando $t < 1$ diminui. Além disso, quando B é um metal de transição, como o Mn, a pressão interna associada com $t < 1$ pode também ser aliviada por oxidação do arranjo BX_3 , que remove elétrons “antibonding” para reduzir o comprimento de enlace de equilíbrio $B - X$. Portanto o valor $t < 1$ facilita a oxidação do arranjo BX_3 . Por outro lado, $t > 1$ coloca o enlace $B - X$ sob tensão e o $A - X$ sob compressão; a tensão no enlace $B - X$ também facilita a redução do arranjo BX_3 .

No caso da estrutura ortorrômbica a distorção gerada pela mudança no raio iônico médio do sítio A faz com que o poliedro de coordenação deste sítio se deforme de maneira tal que o número de coordenação efetiva seja 9 em vez de 12 [31].

2.2.2 Distorção Jahn-Teller

Se o estado fundamental do campo cúbico do cátion B é um estado orbital E_g duplamente degenerado, então os orbitais t_{2g} estão cheios ou semi-cheios, assim que $M_L = 0$, e não há acoplamento spin-órbita ($V_{LS} = 0$) [21]. Jahn e Teller [32, 33] mostraram que se não há perturbações disponíveis para remover a degenerescência do estado orbital fundamental, então, haverá uma distorção espontânea para uma simetria local menor abaixo de alguma temperatura de transição $T_{trans} < T_{fusao}$, onde T_{fusao} é a temperatura de fusão. Como a energia ganha por uma distorção é reduzida pelo trabalho feito contra as forças restauradoras elásticas do cristal, as temperaturas de transição T_{trans} são pequenas para íons isolados; porém, se todos os cátions B são similares, então distorções cooperativas são possíveis, e a energia líquida ganha por íon é muito maior devido à energia de acoplamento elástico V_λ . Tal fenômeno cooperativo é caracterizado por uma histerese térmica e uma temperatura de transição definitiva (usualmente de primeira ordem).

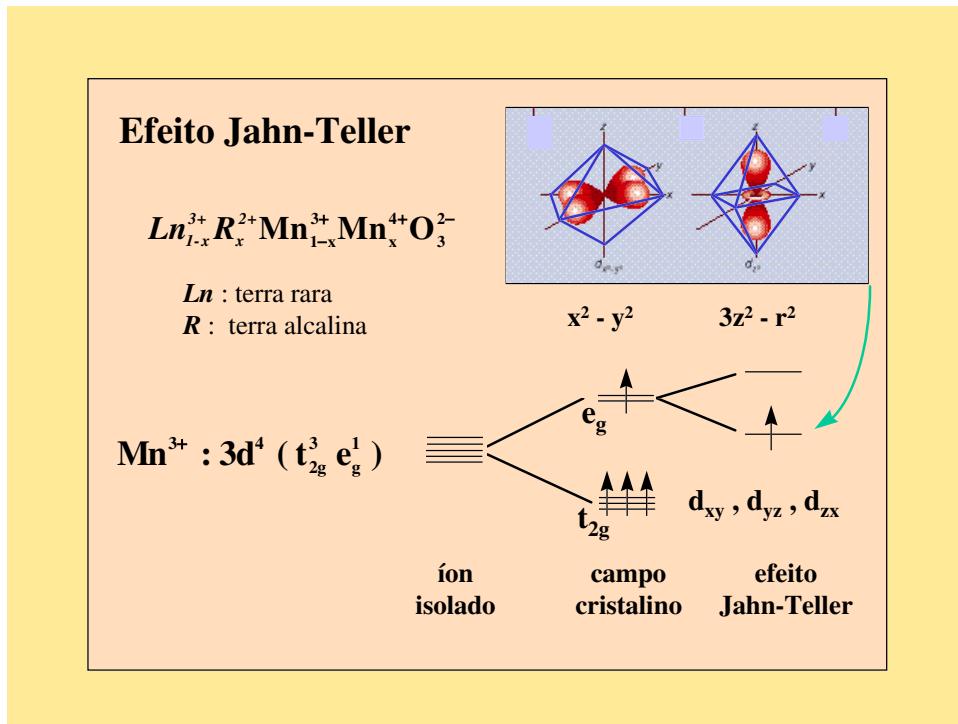


Figura 2.2: Efeito Jahn-Teller no íon Mn^{3+} .

Kanamori [34] estudou as distorções locais dos octaedros originadas pelo efeito Jahn-Teller na estrutura ortorrômbica e achou diferentes distâncias $B - X$ dentro dos planos (001), tendo uma separação longa (l), uma curta (s) e duas separações intermediárias (m) ao longo do eixo [001] onde $s < m < (l + s)/2$. Ao aplicar esta distorção a uma cela ortorrômbica O, a relação dos parâmetros de rede muda de $b/\sqrt{2} > c$ para $b/\sqrt{2} < c$, e a estrutura agora é chamada de ortorrômbica O'. Na Fig. 2.2 mostramos um esquema do efeito Jahn-Teller no íon Mn^{3+} ; quando o íon está isolado os orbitais d são degenerados, o campo cristalino levanta a degenerescência parcialmente e agora tem-se os níveis t_{2g} e e_g tripla e duplamente degenerados respectivamente; além disso, o efeito Jahn-Teller levanta a degenerescência dos níveis e_g e isto vai se refletir como uma distorção do octaedro. Para uma revisão do efeito Jahn-Teller ver a Ref. [35].

2.3 Classificação de Glazer

Como a inclinação ou “tilting” dos octaedros tem o maior efeito sobre a estrutura (1ra ordem), e as distorções dos octaedros e deslocamentos dos cátions dentro deles são efeitos de segunda ordem, Glazer [26] elaborou uma classificação das estruturas tipo perovskita considerando só o “tilting” dos octaedros ao redor dos eixos da estrutura cúbica; mesmo que as rotações ao redor destes eixos não pertençam a um grupo Abeliano, ou seja, o arranjo no final das rotações depende da ordem em que elas são feitas, isto é um efeito de segunda ordem pelo fato que geralmente os “tiltings” são pequenos ($< 15^\circ$) e não afetam o esquema de classificação. Segundo esta classificação, conhecendo a magnitude e o sentido de rotação dos octaedros é possível predizer o grupo espacial ao qual pertence a estrutura perovskita distorcida. A rotação de um octaedro origina rotações nos octaedros vizinhos devido à conectividade entre eles. Na nomenclatura do sistema de “tiltings”, a igualdade na magnitude dos “tiltings” é denotada pela repetição das letras apropriadas ao eixo particular do “tilting”; assim, **aac** significa “tiltings” iguais ao redor do [100] e [010], **aaa** significa “tiltings” iguais ao redor dos três eixos, e **abc** significa três “tiltings” diferentes. Octaedros sucessivos ao longo de um eixo podem ter o mesmo ou oposto sentido de rotação, isto é denotado pelo superescrito +, -, ou 0 para mostrar se octaedros sucessivos ao longo de um eixo tem o mesmo, oposto ou nenhum “tilting” respectivamente ao redor de um eixo. Qualquer “tilting” resulta numa redução da distância entre os centros dos oc-

taedros (arestas da cela pseudocúbica) perpendiculares ao eixo do “tilting”, ficando inalterada a correspondente distância ao longo do eixo do “tilting”. Para tratar com os ângulos entre os eixos é útil notar que se um superescrito é 0 ou +, isto implica a existência de um plano espelho perpendicular ao eixo relevante. Para sistemas de um “tilting” $\mathbf{a}^0\mathbf{a}^0\mathbf{c}^+$ e $\mathbf{a}^0\mathbf{a}^0\mathbf{c}^-$, há portanto respectivamente três e dois planos espelhos mutuamente perpendiculares e ambos sistemas de “tiltings” dão origem a eixos ortogonais; também é óbvio que uma rotação ao redor de [001] deve levar a um eixo de simetria 4 e portanto ambos casos tem simetria tetragonal. Para sistemas de dois “tiltings” é claro que quando os superscripts são 0++ ou 0+- (em qualquer ordem) a cela unitária deve ter eixos ortogonais, já que + e 0 implicam necessariamente ao menos dois planos espelhos mutuamente perpendiculares. Glazer [26] achou 23 possíveis estruturas geradas a partir de “tilting” dos octaedros, porém, recentemente Howard *et al.* [36] fez uma análise usando teoria de grupos e achou que existem 15 estruturas possíveis; nos dois estudos existem os grupos espaciais $R\bar{3}c$ e $Pnma$ que são comuns nas manganitas de nosso interesse.

2.4 Estrutura Romboédrica

Quando não há distorção dos octaedros, as perovskitas ABX_3 podem ter uma pequena deformação da simetria cúbica para romboédrica. Se esta deformação não aumentar a cela unitária, é possível indexá-la assumindo uma cela com duas fórmulas unitárias ($Z = 2$), sendo o correspondente ângulo romboédrico $\alpha \approx 60^\circ$ ficando os ânions geralmente deslocados. Deslocamentos dos ânions de suas posições ideais acontecem da seguinte maneira, os planos (111) AX permanecem equidistantes dos planos (111) do cátion B vizinho, deixando equivalentes todos os cátions B . Dentro destes planos, três comprimentos $A - X$ são reduzidos e três são aumentados por rotações cooperativas dos octaedros do cátion B .

Nos compostos que estudamos a distorção romboédrica geralmente leva a estrutura ao grupo espacial $R\bar{3}c$ (No. 167); a sua notação segundo a classificação de Glazer é $\mathbf{a}^-\mathbf{a}^-\mathbf{a}^-$ que pode ser obtida por rotações do octaedro MnO_6 ao redor da direção [111] da perovskita cúbica.

Os parâmetros estruturais e a cela unitária da manganita romboédrica no grupo espacial $R\bar{3}c$ são mostrados na tabela 2.3 [25] e na figura 2.3 respectivamente. Note-se que neste tipo de estrutura os cátions A e B estão em

Tabela 2.3: Tipo de átomo, notação de Wyckoff, simetria pontual e coordenadas das posições equivalentes para a perovskita romboédrica ABX_3 no grupo espacial $R\bar{3}c$ (No. 167); setting hexagonal.

A	6a	32	0, 0, $\frac{1}{4}$; 0, 0, $\frac{3}{4}$.
B	6b	$\bar{3}$	0, 0, 0; 0, 0, $\frac{1}{2}$.
X	18e	2	$x, 0, \frac{1}{4}$; $0, x, \frac{1}{4}$; $\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4}$;
			$\bar{x}, 0, \frac{3}{4}$; $0, \bar{x}, \frac{3}{4}$; $x, x, \frac{3}{4}$.

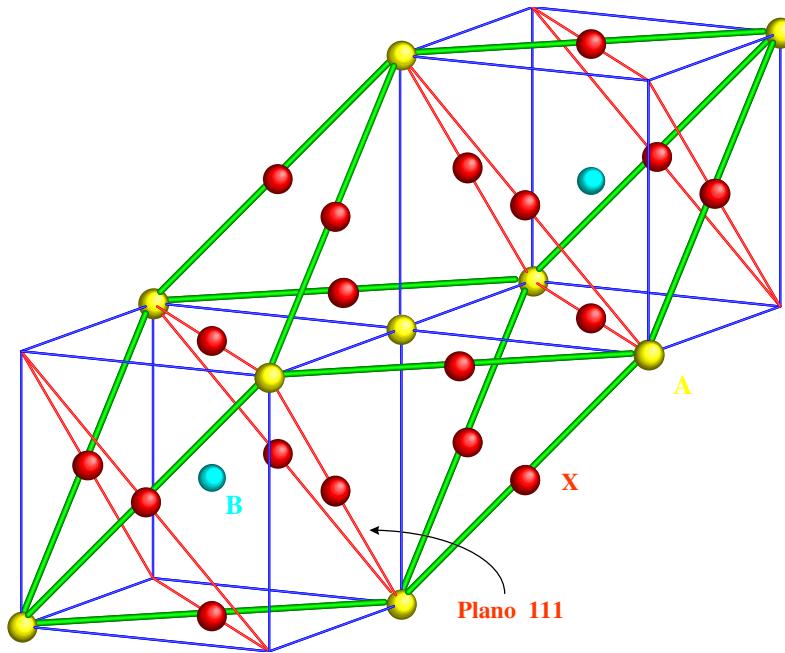


Figura 2.3: Estrutura cristalina da perovskita romboédrica ABX_3 . A cela pseudocúbica (azul) também é mostrada.

posições fixas, porém, os ânions X podem-se deslocar num plano perpendicular ao eixo $B - B$, ou seja, nos planos (111) da cela cúbica.

2.5 Estrutura Ortorrômica

No caso da distorção ortorrômica nas manganitas, o grupo espacial $Pnma$ (No. 62) é o mais comum e bem caracterizado [37]; a sua notação segundo a classificação de Glazer é $\mathbf{a}^- \mathbf{b}^+ \mathbf{a}^-$ que pode ser obtida por duas rotações sequênciais do octaedro MnO_6 , isto é, (i) ao redor da direção [010] da perovskita cúbica (eixo y no grupo espacial $Pnma$); (ii) ao redor da direção [101] da perovskita cúbica (eixo x no grupo espacial $Pnma$) [38]. Isto vai gerar uma supercela de dimensões $a \sim \sqrt{2}a_p$, $b \sim 2a_p$ e $c \sim \sqrt{2}a_p$ (a_p parâmetro de rede da cela pseudocúbica) com quatro fórmulas unitárias por cela ($Z = 4$).

Os parâmetros estruturais e a cela unitária da manganita ortorrômica no grupo espacial $Pnma$ estão dados na tabela 2.4 e na figura 2.4 respectivamente. Note-se que neste tipo de estrutura os átomos B ainda ficam em

Tabela 2.4: Tipo de átomo, notação de Wyckoff, simetria pontual e coordenadas das posições equivalentes para a perovskita ortorrômica ABX_3 no grupo espacial $Pnma$ (No. 62).

A	4c	m	$x, \frac{1}{4}, z; \bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - z.$
---	----	---	---

B	4b	$\bar{1}$	$0, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$
---	----	-----------	---

X(1)	4c	m	
------	----	---	--

X(2)	8d	1	$x, y, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z;$
------	----	---	---

			$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$
--	--	--	---

			$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z;$
--	--	--	---

			$x, \frac{1}{2} - y, z; \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z.$
--	--	--	---

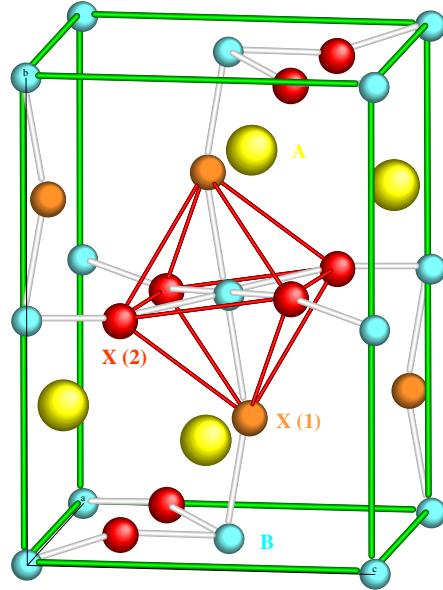


Figura 2.4: Estrutura cristalina da perovskita ortorrômica ABX_3 . Note-se os dois diferentes ângulos $B - X - B$ e o “tilting” do octaedro.

posições altamente simétricas; por sua vez os átomos A tem dois graus de liberdade e podem-se deslocar nos planos $y = 1/4$ e $y = 3/4$. Os átomos X são agora gerados por duas diferentes posições de Wyckoff; os átomos $X(1)$ que podem se deslocar nos planos $y = 1/4$ e $y = 3/4$, igual aos átomos A , e são chamados de átomos de ápices e, os átomos $X(2)$ que tem três graus de liberdade, formam um plano e são chamados de átomos basais. As duas diferentes posições de Wyckoff para os átomos X faz com que nesta estrutura tenha-se dois diferentes ângulos $B - X - B$.

No caso das manganitas, distorções cooperativas dos octaedros podem produzir uma cela primitiva ortorrômica; o quanto a estrutura ortorrômica desvia-se da simetria cúbica pode ser descrito pela chamada distorção ortorrômica, D , que é definida como [39]

$$D = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \left| \frac{a_i - \bar{a}}{a_i} \right| , \quad (2.2)$$

onde $\bar{a} = (abc/\sqrt{2})^{1/3}$, $a_1 = a$, $a_2 = b/\sqrt{2}$, e $a_3 = c$.

2.6 Aspectos Magnéticos e de Transporte

As propriedades estruturais e magnéticas das manganitas tipo perovskita distorcida tem sido estudadas desde os anos 50 [1, 2, 3]. Nos últimos anos estes estudos tem sido intensificados pelo fato destes materiais apresentarem magnetoresistência colossal, que é a drástica queda da resistividade com a aplicação de um campo magnético; isto faz destes materiais potenciais candidatos para aplicações tecnológicas, como sensores e, cabeças de leitura e escritura magnética.

As manganitas da série $Ln_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (Ln : terra rara trivalente, A : terra alcalina divalente) apresentam uma imensa riqueza de propriedades físicas tais como: transições de fase (estruturais [40], metal-isolante [41], ferromagnética-antiferromagnética), magnetoresistência colossal, efeito Jahn-Teller, ordenamento de carga [42], ordenamento orbital [43, 44], stripes [45, 46], etc., com uma forte correlação entre elas.

A magnetoresistência (MR) é definida como [47]

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(0)} = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \quad (2.3)$$

onde ρ é a resistividade e H o campo magnético aplicado. A magnetoresistência pode ser negativa o positiva. Pesquisas recentes em amostras da série $Ln_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ tem mostrado que para estes óxidos a MR tende a 100%, assim que a amplitude do efeito é melhor evidenciada pela razão $\rho(0)/\rho(H)$ [48]. Valores da MR tão altos como $\sim 10^8$ tem sido reportados por Jin *et al.* [49] por este motivo este efeito é chamado de magnetoresistência colossal (MRC).

O ordenamento de carga (Charge ordering: CO) é o ordenamento no espaço real das cargas; ele deve-se ao fato que a interação de Coulomb, entre os portadores de carga, vence a sua energia cinética fazendo com que eles fiquem localizados; este fenômeno acontece quando a proporção de portadores é um valor comensurável da rede ($x = 1/8, 1/3, 1/2$) [50]. Uma das mais surpreendentes características do CO é que este pode ser destruído pela aplicação de um campo magnético [18], pressão [51, 52], ou campo elétrico [53], ou ainda por irradiação com raios X [54] ou luz [55].

A geometria do enlace Mn-O-Mn tem um papel importantíssimo nestes fenômenos já que o íon oxigênio media a dupla-troca; este enlace é 180° na estrutura cúbica mas as distorções da estrutura cristalina curvam o arranjo

de octaedros, alterando as distâncias entre os átomos e o ângulo Mn-O-Mn para $180^\circ - \phi$, isto vai afetar a probabilidade de pulo do elétron e_g e a interação de dupla-troca. A largura da banda de condução (W) depende do ângulo ϕ segundo a relação $W \propto \cos \phi$ [56], o que significa que ela é máxima na estrutura cúbica.

Na série ($Ln_{1-x}A_x\text{MnO}_3$) a variação de x leva a uma variação da densidade de sítios do Mn^{4+} o que, por sua vez, representa um variação na concentração de buracos. Alternativamente, o raio iônico médio do cátion A, $\langle r_A \rangle$, na fórmula ABO_3 pode ser variado; isto modificará os parâmetros de rede e assim a largura de banda. Ainda que o objetivo do trabalho experimental seja variar só a ocupação ou a largura da banda (W), através de x e $\langle r_A \rangle$ respectivamente, de fato os experimentos variam ambas de uma só vez. No caso de dopagem com Ca, para variações da concentração de Ca, o raio iônico médio do cátion A, $\langle r_A \rangle$, claramente não é fixo porque o La e o Ca tem raios iônicos diferentes, ainda que próximos, (tabela 2.2). Nas manganitas $Ln_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ a configuração eletrônica da camada $3d$ do átomo de Mn consiste de um triplete t_{2g} e um dublete e_g ; o lóbulo $3d_{x^2-y^2}$ ou $3d_{z^2}$ dos orbitais e_g está alinhado ao longo do enlace Mn-O, enquanto que a densidade eletrônica em qualquer um dos orbitais $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ ou $3d_{yz}$ está concentrada entre os enlaces. As camadas $2p$ do oxigênio também tem dois tipos de orbitais: p_σ ao longo do enlace e p_π perpendicular ao enlace. Então, o orbital p_σ é ortogonal ao orbital t_{2g} , enquanto que p_π é ortogonal a e_g . A transferência de elétrons só pode-se dar entre orbitais não ortogonais, ou seja, entre um orbital p_σ e um e_g assim como entre os orbitais p_π e t_{2g} . Como a superposição ao longo dos enlaces é maior e os elétrons t_{2g} estão mais localizados que os elétrons e_g , devido à menor energia do triplete com respeito ao dublete, a transferência $p_\sigma - e_g$ é mais forte que a $p_\pi - t_{2g}$ [57]. Em manganitas não dopadas ($x = 0$) todos os íons Mn tem quatro elétrons $3d$ dos quais três ocupam o triplete t_{2g} e um ocupa um orbital e_g . O princípio de exclusão de Pauli restringe a um o número de elétrons de cada spin nas regiões de superposição; portanto, só o acoplamento antiparalelo de spins é permitido nos extremos do enlace cátion-ânion-cátion dando origem a uma ordem antiferromagnética (AF) dos momentos magnéticos; este acoplamento AF é chamado de supertroca. Quando um íon de terra rara Ln é substituído por um íon divalente A , alguns íons Mn^{3+} convertem-se em Mn^{4+} depois de transferir o seu elétron e_g para o íon divalente. Neste caso um orbital p_σ superpõe-se com um orbital e_g vazio num lado do enlace $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$;

portanto, os orbitais p_σ transferidos são antiparalelos ao spin do cátion num lado e paralelos no outro produzindo um acoplamento ferromagnético (FM). A superposição $p_\pi - t_{2g}$ ainda favorece o acoplamento AF mas agora é mais débil que o acoplamento FM da superposição $p_\sigma - e_g$ e a interação líquida é FM. Este acoplamento FM entre átomos Mn de diferentes valências é chamado de dupla-troca. É esta competição entre dupla troca e supertroca que define a ordem magnética de longo alcance nas manganitas dopadas. Esta competição pode ser controlada através do nível de dopagem, que muda a razão Mn^{3+}/Mn^{4+} , ou por pressão que afeta a superposição entre os orbitais do cátion e o ânion no arranjo Mn-O. Alinhamento paralelo dos momentos magnéticos pode também ser logrado pela aplicação de um campo magnético externo.

Para uma revisão do fenômeno da magnetoresistência colossal ver as Refs. [10] e [58].

Capítulo 3

Método Experimental e Refinamento

3.1 Difração de Pó

A diferença básica entre a dispersão coerente de planos de espaçamento d num monocrystal e em pó aleatório (policristal) é que os feixes difratados dos cristalitos no pó geram cones de semi-ângulo 2θ , onde

$$2\theta = \sin^{-1}(\lambda/2d) \quad (3.1)$$

sendo λ o comprimento de onda da radiação usada. Na representação do espaço recíproco, as redes associadas com os cristalitos individuais estão orientadas aleatoriamente e pontos dados pelo vetor de posição

$$\mathbf{d}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (3.2)$$

no caso do monocrystal convertem-se em esferas de raio $|\mathbf{d}^*| = 1/d$ para o pó, onde \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* são vetores definindo a cela unitária na rede recíproca e hkl são os índices de Miller, que são proporcionais aos cossenos diretores dos planos em questão. Assim:

$$d^* = 2\lambda^{-1} \sin \theta. \quad (3.3)$$

Num experimento de difração de pó, uma representação uni-dimensional da intensidade difratada como uma função da distância radial d^* é normal-

mente obtida. Dois tipos de experimentos são possíveis: (1) **ângulo dispersivo**, no qual radiação monocromática é usada, e (2) energia dispersiva na qual o ângulo de dispersão é fixo. As experiências apresentadas nesta tese foram realizadas com o método de difração em **ângulo dispersivo**.

3.2 Condições Experimentais

As medidas de difração de pó foram feitas no Laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios X do IFGW-UNICAMP. Na figura 3.1 mostra-se um esquema do arranjo experimental que basicamente consiste do difratômetro, o sistema de esfriamento e, o sistema de aquisição de dados. Usou-se um difratômetro de alta resolução $\theta - \theta$ Ultima⁺ Horizontal Rigaku na geometria de Bragg-Brentano, esta configuração tem a vantagem que nela a amostra fica fixa e horizontal. A fonte (F na figura 3.1) foi um tubo de Cu com ra-

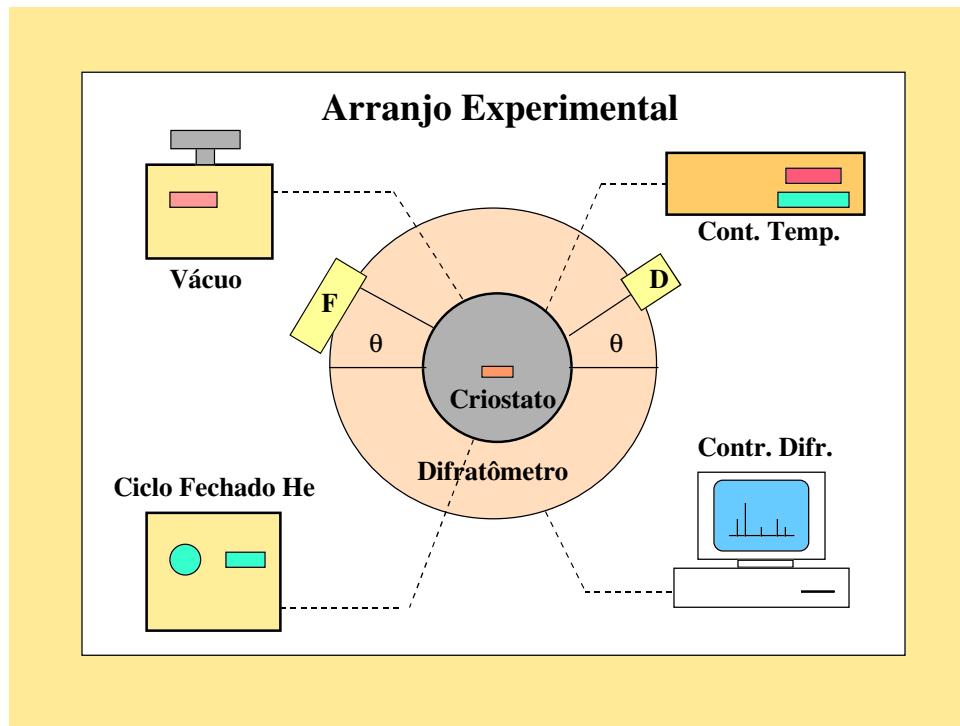


Figura 3.1: Arranjo experimental para a difratometria de pó em baixas temperaturas.

Tabela 3.1: Configuração do difratômetro.

Fenda de Espalhamento (FR): $1/2^\circ$	Fenda de Divergência (FD): $1/2^\circ$
Fenda Receptora (FR): 0.3 mm	Detector de Cintilação SC-50
Raio do Goniometro: 185.0 mm	
Distâncias	
Fonte \Rightarrow Amostra: 185.0 mm	Amostra \Rightarrow FR: 185.0 mm
Fonte \Rightarrow FD: 100.0 mm	FR \Rightarrow FE: 54.0 mm

diação K_α ; a componente K_β foi tirada com um filtro de Ni. O detector (D) foi de cintilação SC-50. Usou-se um gerador RINT2100 Rigaku com uma potência de 1.8 kW. O sistema de esfriamento consiste de um criostato com ciclo fechado de He CryoMini Coldhead D105 Iwatami Industrial Gases Corp., um controlador de temperatura PTC-20A Rigaku com uma precisão de ± 2 K e uma estabilidade de ± 0.01 K, um compressor de hélio e, duas bombas de vácuo, uma mecânica e outra difusora.

O difratômetro tem um sistema de alinhamento automático, o que faz com que o erro em 2θ seja $\approx 0.002^\circ$. O porta-amostras pode-se deslocar verticalmente para fins de alinhamento; o posicionamento vertical da amostra para o alinhamento de θ é feito manualmente, logo o sistema faz uma varredura em θ para medir a intensidade; quando esta intensidade é a metade da intensidade do feixe direto, pode-se garantir que a superfície da amostra está no plano de difração. Os erros no posicionamento vertical da amostra geram o deslocamento da amostra (“sample displacement”) que geralmente é a maior fonte de erro no alinhamento, porém, este erro pode ser corrigido no refinamento. O alinhamento também é fortemente influenciado pela rugosidade da amostra. A configuração do difratômetro para todas as medidas é dada na tabela 3.1.

Antes de cada medida deixou-se estabilizar a temperatura por 15 minutos.

Por razões de tempo só se fizeram medidas longas (5 ou 10 seg/passo) nas temperaturas de 300, 140 e 15 K; nas outras temperaturas o tempo foi de 1 seg/passo que também incluiu medidas em 300, 140 e 15 K. Para todas as amostras as medidas foram feitas abaixando e depois subindo a temperatura.

3.3 Preparação da Amostra

Um cuidadoso e sistemático procedimento para a preparação da amostra é sempre desejável e é um requerimento essencial em muitas das aplicações da difratometria de pó. Erros na observação dos critérios básicos para a preparação das amostras podem influenciar a posição, intensidade e forma das reflexões, levando a dificuldades na etapa analítica e a probabilidade de erros significativos nos resultados. Para obter uma distribuição uniforme da intensidade ao redor de cada anel no método de Debye-Scherrer são necessários $\approx 10^6$ cristalitos/cm² e idealmente a maior parte dos cristalitos deveria ter tamanhos no intervalo de 5 – 10 μm . Cristalitos menores introduzem um alargamento dos picos e cristalitos grandes degradam a estatística e dão origem a efeitos de extinção. Cristalitos grandes podem introduzir um deslocamento indesejável das reflexões; com geometria focalizante o deslocamento do pico para partículas de 50 μm é $\sim 0.01^\circ(2\theta)$ [59].

Na maioria dos casos é importante evitar a orientação preferencial dos cristalitos quando preparamos a amostra e há varias maneiras em que isto pode ser logrado. Se uma amostra plana é usada, é costume carregar o porta-amostra desde os lados para reduzir os efeitos de orientação preferencial. A superfície da amostra deve coincidir com o eixo de rotação, perpendicular ao vetor de difração e ser lisa, já que a rugosidade também introduz deslocamento dos picos. Deslocamento da superfície da amostra é muito comum e freqüentemente a maior fonte de erro na posição dos picos na geometria focalizante; tipicamente um deslocamento da superfície de 10 μm desloca os picos por $\sim 0.01^\circ(\theta)$ numa direção que depende se a amostra está acima ou embaixo do eixo do difratômetro.

As condições experimentais devem ser otimizadas para obter a melhor qualidade nos dados no tempo disponível para uma tarefa particular, mas há invariavelmente um compromisso entre resolução e intensidade; por exemplo, o uso de fendas largas incrementa a intensidade, mas degrada a resolução. Na maioria dos experimentos em ângulo dispersivo, o passo deveria ser entre 1/5 e 1/10 da $FWHM$, mas um passo menor ($\sim FWHM/20$) é necessário se

uma representação de Fourier dos perfis das reflexões é requerida. A eleição da fenda receptora depende em princípio da largura das reflexões e idealmente deveria ser aproximadamente igual ao tamanho do passo. Porém, na prática é comum usar uma largura fixa para a maioria das aplicações, já que o erro no ângulo zero usualmente tem que ser redeterminado cada vez que a fenda receptora é trocada.

A precisão dos parâmetros do perfil da reflexão dependem da estatística das contagens e esta por sua vez é determinada pela intensidade máxima e o nível do “background”. Vários estudos tem sido feitos para considerar erros aleatórios na medida da posição, intensidade e largura das reflexões devidos à estatística das contagens. Na prática tem sido achado que idealmente, em aplicações baseadas em decomposição do difratograma, uma contagem máxima de ao menos 10000 (uma precisão de 1%) deveria ser medida para cada reflexão, mas isto pode não ser prático para as reflexões fracas. Para identificação de fases, a estatística das contagens são decididas pelo nível de detecção desejado para as fases menores, relativas ao nível do “background”.

3.4 Método de Rietveld

O método de Rietveld é um método para refinamento dos parâmetros estruturais e não para a sua determinação (resolver estruturas), portanto um bom modelo inicial é necessário para poder ter êxito no refinamento. O método de Rietveld baseia-se na minimização por mínimos quadrados do residual

$$S = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (3.4)$$

onde

$$w_i = 1/y_i,$$

y_i = intensidade observada no i-ésimo passo,

y_{ci} = intensidade calculada no i-ésimo passo.

A somatória é sobre todos os pontos experimentais.

Usualmente, muitas reflexões de Bragg contribuem para a intensidade, y_i , observada em qualquer ponto i arbitrariamente escolhido no difratograma. As intensidades calculadas y_{ci} são determinadas a partir dos valores calculados $|F_K|^2$ do modelo estrutural somando as contribuições das reflexões de Bragg vizinhas mais o “background”:

$$y_{ci} = S_R \sum_p s_p \underline{Ab} \left[\sum_K [|F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) \underline{As} L_K P_K] \right]_p + y_{bi} \quad (3.5)$$

onde

s_p é o fator de escala para a fase p.

S_R é uma função para modelar os efeitos da rugosidade da superfície.

\underline{Ab} é um fator de absorção, que é fixado em 1.00. Isto é aceitável no caso de raios X para um espécime plano infinitamente grosso num difratômetro usando fendas fixas e a geometria de Bragg-Brentano, como é o nosso caso.

F_K é o fator de estrutura.

Φ é uma função de perfil da reflexão que aproxima os efeitos instrumentais e, possivelmente, as características da amostra.

\underline{As} é uma função de assimetria do perfil.

L_K contém os fatores de Lorentz, de polarização e de multiplicidade.

P_K é uma função de orientação preferencial.

b_i é a contribuição do “background”.

O algoritmo de Rietveld permite que sejam refinados muitos mais parâmetros que aqueles que os dados podem realmente suportar (devido a que matematicamente o número de observações é o número de passos no difratograma), assim o usuário tem que proceder com bom senso. Se muitos parâmetros estruturais foram refinados, o fato deveria se refletir em desvios padrão muito grandes. É importante salientar que os distintos programas de refinamento de Rietveld calculam os desvios de formas diferentes e que os desvios calculados assumem que a estatística das contagens é a única fonte de erro. Erros sistemáticos, que são de fato significativos, não podem ser estimados. O desvio padrão reflete a precisão do parâmetro refinado e não a sua aproximação. Todos os parâmetros devem ser refinados simultaneamente para se obter uma correta estimativa dos desvios padrão [60].

Ainda que o gráfico da diferença do perfil é provavelmente a melhor maneira de seguir um refinamento de Rietveld, o ajuste do padrão calculado para os dados observados pode também ser dado numericamente. Isto é usualmente feito em termos dos índices de concordância ou residuais R . O valor ponderado do perfil, R_{wp} , é definido como

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2} \right)^{1/2}, \quad (3.6)$$

onde y_i é a intensidade observada no passo i , y_{ci} a intensidade calculada, e w_i o peso. A expressão no numerador é o valor que é minimizado no refinamento. Um background alto produzirá um valor R_{wp} baixo, porque uma parte significativa da intensidade é descrita pela função do “background”.

Idealmente, o valor final de R_{wp} deveria se aproximar ao valor esperado estatístico, R_{exp} ,

$$R = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2}, \quad (3.7)$$

onde N é o número de observações e P o número de parâmetros refinados, R_{exp} reflete a qualidade dos dados (*i.e.* a estatística das contagens). Assim, a razão entre os dois (goodness-of-fit),

$$\chi^2 = R_{wp}/R_{exp}, \quad (3.8)$$

que é freqüentemente citado na literatura, deveria se aproximar a 1.

Os valores de R são indicadores úteis para a avaliação de um refinamento.

Para o perfil dos picos usou-se uma função Pseudo-Voigt que é uma combinação linear de uma função gaussiana com uma lorentziana

$$\eta L + (1 - \eta)G, \quad (3.9)$$

onde o parâmetro de mistura, pode ser refinado como uma função linear de 2θ

$$\eta = NA + NB * 2\theta; \quad (3.10)$$

em nosso trabalho somente refinamos o fator NA.

A dependência angular da largura a meia altura H_K é modelada com a equação derivada por Caglioti *et al.* [61]

$$H_K^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W, \quad (3.11)$$

onde U , V e W são parâmetros refináveis.

O “background” foi refinado usando a função

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m [(2\theta_i/BKPOS) - 1]^m, \quad (3.12)$$

onde BKPOS é a origem do polinômio para o “background” que geralmente foi fixado em $2\theta = 65^\circ$.

Nos casos onde há coexistência de fases a fração de cada fase foi calculada a partir do refinamento de Rietveld usando a relação [62]

$$f_p = \frac{S_p \times V_p}{\sum_{i=1}^N S_i \times V_i}, \quad (3.13)$$

onde p é o valor de i para uma fase particular entre as N fases presentes. S_i e V_i são o fator de escala refinado e o volume da cela unitária para a fase i respectivamente.

Os parâmetros refinados foram o “background”, os parâmetros de rede, o fator de escala, a largura a meia altura, a assimetria do pico, o fator de mistura do perfil de Pseudo-Voigt e as posições atômicas. Todos os nossos intentos por refinar o fator de temperatura isotrópico foram vãos, já que obtivemos valores negativos que são fisicamente incorretos. Por isso não incluímos estes valores nos refinamentos dos difratogramas com tempos de contagem pequenos, isto vai gerar erros não significativos no valor dos parâmetros de rede. A seqüência no refinamento geralmente foi a seguinte: numa primeira etapa refinaram-se os parâmetros isolados e depois foram sendo agregados os demais parâmetros, assim, a ordem do refinamento foi

- só “background”,
- só parâmetros de rede e deslocamento da amostra,
- novamente só “background”,
- novamente só parâmetros de rede e deslocamento da amostra.

Logo depois os parâmetros a serem refinados foram agregados seqüencialmente

- fator de escala e largura a meia altura,
- fator de assimetria do pico e fator de mistura do perfil de pseudo-Voigt,
- “background”,
- posições atômicas.

No caso das posições atômicas elas foram refinadas primeiro para os átomos mais pesados (La,Ca) e depois os mais leves (O).

Para o refinamento dos dados usou-se os programas DBWS9411 e DB-WS9807 [63] e, para a gerar os dados dos gráficos do refinamento, o programa Topl-xy [64].

As unidades usadas para os parâmetros de rede e o volume da cela unitária são angstroms (\AA) e para a temperatura os graus Kelvin. A expansão térmica é normalizada em $T = 15 \text{ K}$ e definida como

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{f(T) - f(15)}{f(15)} \quad (3.14)$$

onde $f = a, b, c$ ou V .

Os erros dados nos valores obtidos para os parâmetros refinados são só estatísticos e calculados pelo programa que faz o refinamento de Rietveld; em todos os casos os valores dados entre parêntesis são os erros estatísticos nas últimas cifras decimais. Para o caso dos valores derivados dos parâmetros refinados, como por exemplo c/a , os erros são calculados usando a fórmula para propagação de erros

$$\Delta f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2}, \quad (3.15)$$

onde o Δx_i para cada parâmetro é o erro estatístico dado pelo programa que faz o refinamento.

Capítulo 4

Distorção dos Sítios Metálicos em $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$

Os compostos $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.5$) cristalizam numa estrutura do tipo K_2NiF_4 que foi estudada pela primeira vez por Balz e Plieth [65]. Este tipo de estrutura pode ser descrita como um crescimento ordenado de camadas NiO_2 e camadas LaO tipo “rock salt” empilhadas ao longo do eixo cristalográfico c (Vide Fig. 4.1); os octaedros NiO_6 compartilham os vértices no plano ab formando um arranjo bidimensional que é responsável por uma variedade de fenômenos físicos interessantes. Goodenough e Manthiram [66] propuseram que se os parâmetros de rede ideais das duas camadas são iguais, a estrutura é bastante estável; porém, no La_2CuO_4 , as distâncias Cu-O são grandes demais para casar perfeitamente os parâmetros de rede das camadas “rock-salt” La-O e este desajuste entre camadas vai tensionar a estrutura. As distâncias Ni-O são ainda mais longas que as distâncias Cu-O e consequentemente a estrutura La_2NiO_4 deveria estar ainda mais tensionada. É sabido que em condições normais a estrutura K_2NiF_4 não é estável para Ln_2NiO_4 com íons de terras raras pequenos [67]. A estabilidade da estrutura A_2BX_4 é freqüentemente descrita em termos do fator de tolerância (eq. 2.1) e, a estrutura tipo K_2NiO_4 parece ser estável no intervalo $0.866 < t < 1.0$ [68]. Numa estrutura do tipo K_2NiO_4 ou valor da razão c/a é um bom indicador da distorção local do sítio octaédrico. Em ausência de uma distorção importante a razão c/a é próxima de 3.30 ± 0.05 [69]; por sua vez, se o sítio é deformado pelo efeito Jahn-Teller a razão é quase 3.10 quando os orbitais eletrônicos ordenam-se em d_{z^2} (o caso de Nd_2CuO_4 e Sm_2CuO_4 [70]) e 3.45 quando colocam-se em $d_{x^2-y^2}$ (o caso de La_2CuO_4 [71]).

O estudo das propriedades físicas e estruturais dos óxidos com estrutura do tipo K_2NiF_4 tem sido de interesse devido as suas interessantes propriedades de transporte anisotrópicas [6]; na última década este interesse tem aumentado devido ao descobrimento da supercondutividade de alta temperatura crítica no cuprato $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4+\delta}$ [72]. Especial atenção tem sido dada ao La_2NiO_4 devido á possibilidade de apresentar uma transição dos elétrons localizados $3d_{x^2-y^2}$ do Ni^{2+} para itinerantes; esta transição pode surgir das fortes interações Ni-O-Ni devidas aos enlaces relativamente curtos Ni-O (1.93 Å) no plano basal, comparadas com as distâncias correspondentes (2.089 Å) no composto binário NiO [73, 74].

Devido às semelhanças entre as estruturas do $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ e do La_2CuO_4 (o composto original na família de cupratos supercondutores), assim como a possível supercondutividade no $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$, alguns estudos tem sido realizados sobre as propriedades estruturais e físicas do $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$ (Ln = íons trivalentes de terras raras, $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) para um melhor entendimento da natureza destes niquelatos, assim como também dos estruturalmente relacionados cupratos supercondutores. Os compostos puros La_2CuO_4 , La_2NiO_4 são isolantes antiferromagnéticos. A dopagem com aceitadores via a substituição do La por Sr ou inserção de oxigênio intersticial, transformam ambas fases em metálicas. A transição metal-isolante acontece para uma valência formal muito maior para o níquel que para o cobre, porém a diferença mais surpreendente no comportamento metálico das duas séries dopadas com Sr é que o estado metálico do $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ exibe supercondutividade com o incremento da concentração do Sr (até uma T_C máxima de 35 K para $x = 0.15$), enquanto que não há evidência clara da existência de supercondutividade dentro do estado metálico do $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. Esta disparidade é de alguma maneira surpreendente para compostos isoestruturais baseados em elementos metálicos de transição adjacentes.

O nosso objetivo foi estudar mudanças estruturais e, em particular, a relação c/a em função da temperatura nos compostos $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$ para $0.0 \leq x \leq 0.5$. As amostras foram fornecidas pelo grupo do Prof. Dr. John Sarrao em Los Alamos, EUA [75].

4.1 La_2NiO_4

A estrutura do composto La_2NiO_4 foi inicialmente reportada por Rabenau e Eckerlin [76]. A complexidade desta estrutura deve-se às diferentes medidas das camadas NiO_2 e LaO , a partir das quais a estrutura é construída. A camada LaO com comprimentos de enlace ideais tem uma distância de 5.15 Å ao longo dos eixos a e b , porém, a distância correspondente a uma camada NiO_2 ideal é 5.83 Å; se estas duas camadas são superpostas elas devem ter as mesmas dimensões, portanto, a camada LaO deve estar tensionada e a NiO_2 comprimida. Dois mecanismos são possíveis para relaxar a tensão resultante: rotação dos octaedros NiO_6 e a adição de átomos de oxigênio intersticiais [77]. Jorgensen *et al.* [78] afirmam que no $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ o excesso de oxigênio ocupa a posição intersticial ($1/4, 1/4, \sim 1/4$). Dois tipos de séries de superestruturas tem sido observadas por microscopia eletrônica em compostos de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ricos em oxigênio. A origem destas superestruturas tem sido atribuída ao ordenamento dos átomos de oxigênio excedentes [79]; além disso, as propriedades estruturais e físicas destes compostos são consideradas extremamente sensíveis à estequiometria do oxigênio [80, 81, 82, 83, 84, 85]. Por exemplo, o $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ não estequiométrico é tetragonal à temperatura ambiente, enquanto que o quase estequiométrico $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\delta \sim 0$) apresenta uma distorção ortorrômbica e ordenamento magnético de longo alcance. A temperatura ambiente o La_2NiO_4 é um material isolante e pertence ao grupo espacial ortorrômbico $Bmab$ (No. 64). Os parâmetros desta estrutura

Tabela 4.1: Tipo de átomo, notação de Wyckoff, simetria pontual e coordenadas das posições equivalentes para a perovskita La_2NiO_4 no grupo espacial ortorrômbico $Bmab$ (No. 64).

La	$8f$	m	$0, y, z; \quad 0, \bar{y}, \bar{z}; \quad \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2} - z; \quad \frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z.$
Ni	$4a$	$2/m$	$0, 0, 0.$
O(1)	$8e$	2	$\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}.$
O(2)	$8f$	m	

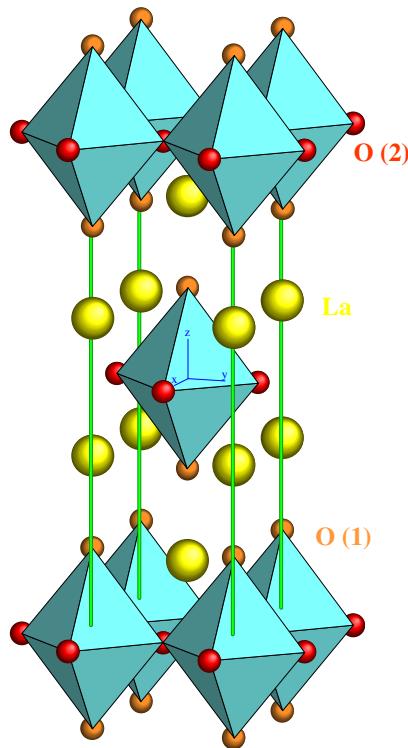


Figura 4.1: Estrutura cristalina do La_2NiO_4 no grupo espacial ortorrômbico $Bmab$ (No. 64).

estão dados na tabela 4.1. Na figura 4.1 pode-se observar claramente que a estrutura do composto é formada por uma camada de octaedros e portanto este composto pertence à série de Ruddlesden-Popper $(\text{Ln}, \text{A})_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, com $n = 1$.

O La_2NiO_4 estequiométrico tem três fases conhecidas; em altas temperaturas ele tem a estrutura tetragonal do composto original K_2NiO_4 (grupo espacial $I4/mmm$), mas a baixa temperatura ele tem uma transição para uma fase ortorrômbica (grupo espacial $Bmab$) em ~ 780 K e ao redor de 80 K sofre uma transição para uma fase tetragonal no grupo espacial $P4_2/nmc$ [77]. As duas fases de baixas temperaturas são obtidas por uma rotação rígida dos octaedros NiO_6 na estrutura tetragonal de origem. Os difratogramas de pó foram refinados no grupo espacial $Bmab$ (No. 64); os grupos espaciais $I4/mmm$ e $Fmmm$ também foram considerados, mas eles dão os mesmos

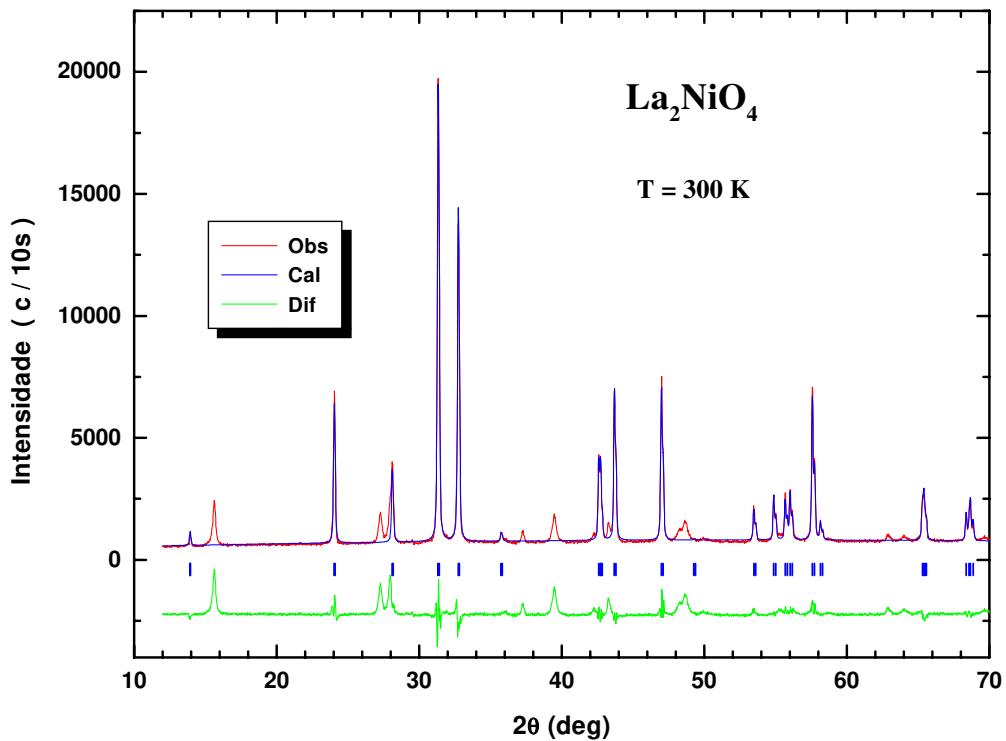


Figura 4.2: Gráfico de Rietveld do La_2NiO_4 . Uma quantidade apreciável de fase espúria está presente.

residuais no cálculo do refinamento (R_{wp}) e não geram nenhum pico a mais. Por esta causa, consideramos o grupo espacial $Bmab$ como o mais adequado para o refinamento. A relação c/a , em todo o intervalo de temperaturas medidas, tem o mesmo comportamento para os refinamentos feitos nos grupos espaciais $Bmab$ e o $I4/mmm$.

O gráfico de Rietveld do La_2NiO_4 é mostrado na Fig. 4.2; pode-se notar que a amostra tem uma quantidade apreciável de uma fase espúria que não conseguimos identificar; esta fase não é devida a nenhum dos reagentes, La_2O_3 e NiO , que não conseguiram reagir. Porém, no refinamento os picos correspondentes a esta fase espúria não foram incluídos já que, como o programa que faz o refinamento permite, consideramos oito regiões excluídas e o espectro fitado bate com os picos do La_2NiO_4 . Na tabela 4.3 apresentamos alguns

Tabela 4.2: Parâmetros estruturais do La_2NiO_4 no grupo espacial ortorrômbico $Bmab$ (No. 64).

T (K)	300	125	15	
a (Å)	5.4599(22)	5.4526(6)	5.4491(3)	
b (Å)	5.4603(21)	5.4541(6)	5.4525(3)	
c (Å)	12.6725(6)	12.6429(3)	12.6336(3)	
V (\AA^3)	377.800(213)	375.987(62)	375.355(32)	
La (0, y , z)	y z	-0.0084(15) 0.3615(2)	-0.0039(17) 0.3616(2)	-0.0038(17) 0.3613(2)
Ni (0,0,0)				
O(1) (0, 0, z)	z	-0.0310(20)	-0.0224(18)	-0.0205(19)
O(2) (0, y , z)	y z	0.0587(61) 0.1707(17)	0.0518(45) 0.1727(13)	0.0505(45) 0.1700(13)
R_p (%)	8.85	7.81	7.82	
R_{wp} (%)	14.69	12.57	12.64	
S	4.78	2.82	2.84	

valores dos parâmetros estruturais reportados para o La_2NiO_4 em temperatura ambiente; pode-se notar que os nossos parâmetros de rede, calculados pelo refinamento de difratogramas que incluem a fase espúria, coincidem bastante bem com aqueles já publicados em outros trabalhos. Ainda que este composto tem simetria ortorrômbica, ele é metricamente tetragonal porque $a \sim b \sim 5.46$, então, afim de calcular a razão c/a , valida para o caso tetragonal, temos definido um $a_{\text{tetragonal}}$ como

$$a_t = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{a+b}{2} \right); \quad (4.1)$$

este é o valor mostrado na figura 4.7.

Tabela 4.3: Parâmetros estruturais reportados para o La_2NiO_4 .

a	c	c/a	t^*	ref.
3.862	12.677	3.283 [†]		
3.855	12.652	3.282	0.867	[21]
3.85	12.65	3.29	0.89	[86]
3.865	12.630	3.268		[87]
3.865	12.625	3.266 [‡]		[88]
3.861	12.673	3.282 [§]		[88]

*fator de tolerância (eq. 2.1); [†]este trabalho;
amostras rápida[‡] e lentamente[§] esfriadas.

Tabela 4.4: Parâmetros de rede e volume da cela unitária para o La_2NiO_4 no grupo espacial ortorrômbico $Bmab$ (No. 64).

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	c/a_t
300	5.4601(5)	5.4631(5)	12.6765(5)	378.125(50)	3.2825(2)
275	5.4599(6)	5.4607(6)	12.6717(5)	377.805(56)	3.2820(2)
250	5.4587(5)	5.4588(5)	12.6654(5)	377.400(52)	3.2813(2)
225	5.4568(8)	5.4585(8)	12.6609(4)	377.113(79)	3.2808(3)
200	5.4555(9)	5.4563(9)	12.6518(5)	376.802(87)	3.2803(3)
175	5.4552(6)	5.4563(6)	12.6519(4)	376.580(57)	3.2795(2)
150	5.4535(5)	5.4553(4)	12.6476(5)	376.274(34)	3.2792(3)
125	5.4527(9)	5.4541(9)	12.6439(5)	376.024(95)	3.2789(3)
100	5.4518(8)	5.4536(8)	12.6379(5)	375.748(83)	3.2778(3)
90	5.4507(5)	5.4537(5)	12.6368(5)	375.647(51)	3.2778(2)
80	5.4503(5)	5.4534(5)	12.6361(5)	375.581(50)	3.2778(2)
70	5.4500(6)	5.4529(6)	12.6351(5)	375.496(57)	3.2778(2)
60	5.4502(7)	5.4523(7)	12.6349(5)	375.464(71)	3.2778(2)
50	5.4498(5)	5.4527(5)	12.6340(5)	375.433(50)	3.2776(2)
40	5.4494(4)	5.4530(4)	12.6337(5)	375.418(45)	3.2776(2)
15	5.4493(5)	5.4527(4)	12.6335(5)	375.418(49)	3.2777(2)

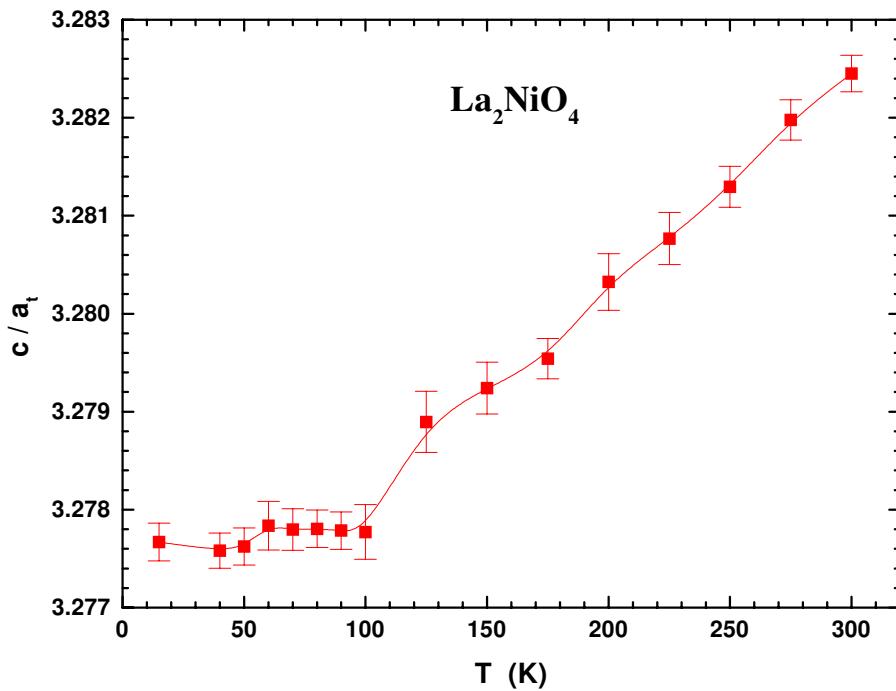


Figura 4.3: Relação c/a para o composto La_2NiO_4 .

A relação c/a 4.3 tem claramente duas regiões de comportamento diferentes; entre 15 e 100 K ela é quase constante e entre 125 e 300 K aumenta de forma linear com a temperatura; c/a tem uma anomalia ao redor de $T \sim 110$ K que está relacionada com a drástica queda do parâmetro c nesta temperatura. O nosso valor, em temperatura ambiente, de $c/a = 3.283$ coincide muito bem com os valores reportados por outros autores para esta amostra (tabela 4.3); pelo que podemos concluir que os orbitais estão ordenados principalmente ao longo do eixo c .

4.2 $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$

Os compostos $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}M_{0.5}\text{O}_4$ com estrutura tipo K_2NiO_4 foram primeiro reportados por Blasse [89] e caracterizados por Demazeau [90]. De particular importância aqui é se existe um ordenamento dos cátions entre o Li^{1+} e o íon do metal de transição Ni^{3+} , porque as propriedades do enlace NiO_6 depen-

dem criticamente desta característica estrutural. Reflexões de superestrutura muito fracas são observadas nos difratogramas de pó (vide Fig. 4.5) com intensidades < 3% que aquelas das reflexões principais características do tipo tetragonal K_2NiF_4 . Elas são indexadas numa cela unitária alargada segundo $a' = \sqrt{2}a$, $c' = c$. Se a estrutura do K_2NiF_4 (grupo espacial $I4/mmm$) é descrita numa cela unitária alargada ($\mathbf{a}' = \mathbf{a} + \mathbf{b}$, $\mathbf{b}' = -\mathbf{a} + \mathbf{b}$, $\mathbf{c}' = \mathbf{c}$, no “setting” $F4/mmm$ do mesmo grupo espacial $I4/mmm$), a posição do Ni se separa em dois sítios. Uma ocupação ordenada destes sítios com o Li^{1+} e Ni^{3+} , segundo a Fig. 4.4 conduz à redução da simetria para o subgrupo ortorrômbico $Ammm$ (No. 65) que descreve as reflexões de superestrutura observadas [91]. A fim de manter a relação com a estrutura tipo K_2NiF_4 , nenhuma transformação ao “setting” convencional $Cmmm$ foi feita. Ainda que a simetria do grupo espacial seja ortorrómbica a métrica da cela unitária permanece tetagonal.

A dopagem com Li reduz o parâmetro a e aumenta o c . A relação c/a em função da temperatura para este composto é mostrada na Fig. 4.6; como o valor da relação c/a mudou muito pouco entre 300 e 15 K ($c/a(300K) - c/a(15K)$)

Tabela 4.5: Tipo de átomo, notação de Wyckoff, simetria pontual e coordenadas das posições equivalentes para a perovskita $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ no grupo espacial ortorrômbico $Ammm$ (No. 65).

La(1)	$4i$	mm	$0, 0, z; \quad 0, 0, \bar{z}.$
La(2)	$4j$	mm	$\frac{1}{2}, 0, z; \quad \frac{1}{2}, 0, \bar{z}.$
Ni	$2b$	mmm	$0, \frac{1}{2}, 0.$
Li	$2d$	mmm	$\frac{1}{2}, 0, 0.$
O(1)	$8o$	m	$x, y, 0; \quad \bar{x}, \bar{y}, 0; \quad x, \bar{y}, 0; \quad \bar{x}, y, 0.$
O(2)	$4i$	mm	
O(3)	$4j$	mm	

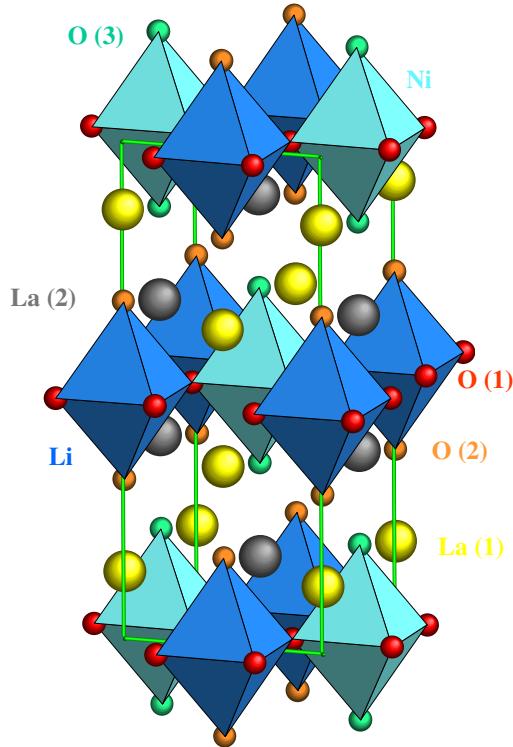


Figura 4.4: Estrutura cristalina do $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$.

$c/a(15K) \sim 4 \times 10^{-4}$), alinhou-se novamente a amostra e se fez a medida e o refinamento dos dados por uma segunda vez a fim de verificar que a variação não era devida a erros experimentais ou estatísticos. Medidas de difração de nêutrons confirmaram as nossas medidas [92] e a relação c/a nos dois casos coincide muito bem. Para verificar possíveis efeitos de desordem nos sítios $2b$ e $2c$, eles foram refinados com uma ocupação inicial de 50% de Ni e Li em cada sítio, os resultados mostram uma desordem de $\sim 28\%$ com o Ni e o Li ocupando principalmente os sítios $2b$ e $2d$ respectivamente. Ainda que a variação do R_{wp} para os casos ordenado e com uma desordem de $\sim 28\%$ é só de 8.16 para 7.72, isto é uma variação notável se temos em conta que os picos das reflexões principais são muito intensos comparados com os da superestrutura e, que a desordem vai afetar principalmente a intensidade dos picos de superestrutura. Espera-se, então, que a variação nos residuais (R_{wp}) não seja muito grande. Depois do refinamento dos sítios de ocupação do Ni e

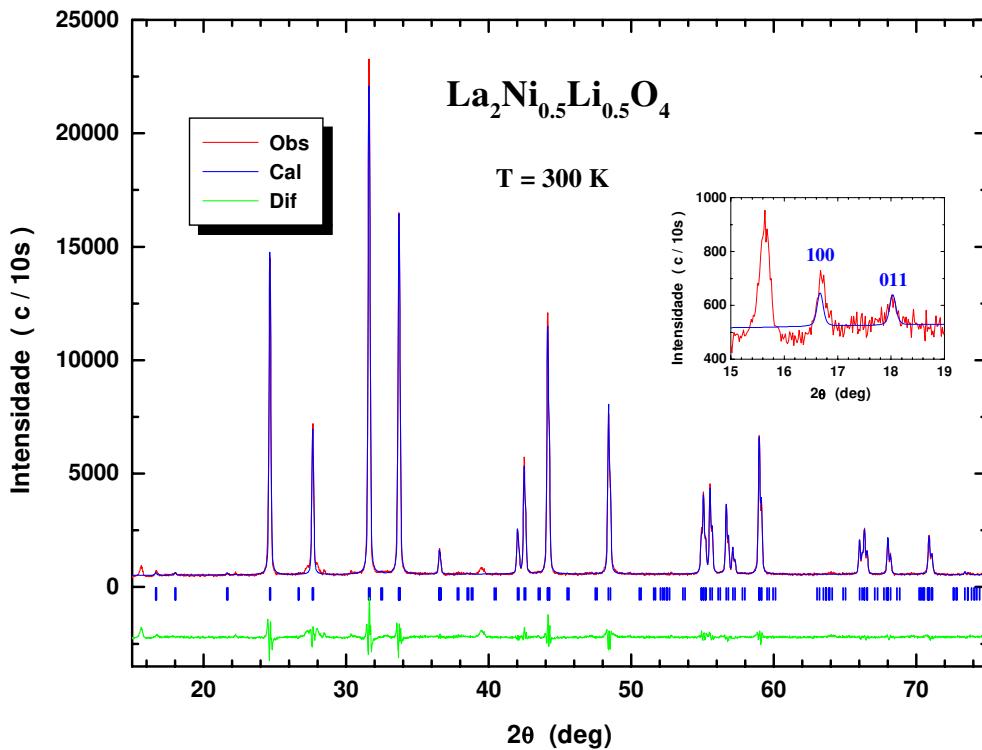


Figura 4.5: Gráfico de Rietveld do $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ no grupo espacial $Ammm$ (No. 65). O inseto mostra picos da superrede e da impureza a baixos ângulos e as barras verticais a posição dos picos de Bragg.

Li notou-se que com uma desordem de $\sim 28\%$ o “fitting” da intensidade dos picos de superestrutura melhora sensivelmente.

Para o caso de $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ a magnitude de c/a indica que há distorção do octaedro NiO_6 devida ao efeito Jahn-Teller. Os compostos com estrutura tipo perovskita ou K_2NiO_4 usualmente tem um menor valor de c/a , já que os octaedros distorcidos alternam a direção de seus eixos longos, porém, num ordenamento de longo alcance de perovskitas 1:1, um alinhamento paralelo dos eixos longos parece ser favorecido resultando num valor de c/a grande.

Na figura 4.7 podemos observar que a expansão térmica do volume em todo o intervalo de temperaturas medidas, é quase a mesma para os dois compostos ($\Delta V/V \sim 0.72\%$). Entretanto, os parâmetros de rede comportam-se de maneira diferente. Para o composto sem dopagem ($x = 0$) a expansão

Tabela 4.6: Parâmetros estruturais do composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ no grupo espacial $Ammm$ (No. 65). SOF: Site occupation factor.

	T (K)	300	15
a (Å)	5.3120(2)	5.3001(1)	
b (Å)	5.3084(2)	5.2966(1)	
c (Å)	12.8804(2)	12.8555(1)	
V (Å ³)	363.206(21)	360.882(12)	
La(1) (0, 0, z)	z	0.1370(4)	0.1360(4)
La(2) (1/2, 0, z)	z	0.3638(4)	0.3634(3)
Ni(1) (0, 1/2, 0)	SOF	0.7286(270)	0.7170(358)
Li(1) (0, 1/2, 0)	SOF	0.2714(270)	0.2830(358)
Ni(2) (1/2, 0, 0)	SOF	0.2714(270)	0.2830(358)
Li(2) (1/2, 0, 0)	SOF	0.7286(270)	0.7170(358)
O(1) ($x, y, 0$)	x	0.2421(67)	0.2650(74)
	y	0.2450(60)	0.2511(77)
O(2) (0, 0, z)	z	0.3218(27)	0.3236(16)
O(3) (1/2, 0, z)	z	0.1727(27)	0.1750(15)
R_p (%)	5.38	4.79	
R_{wp} (%)	7.72	6.33	
S	2.38	3.06	

Tabela 4.7: Parâmetros estruturais reportados para o $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$.

a	c	c/a	t^*	ref.
3.7549	12.8804	3.4303 [†]		
3.7546	12.889	3.4328	0.89	[91]
3.75	12.89	3.44	0.867	[89]
3.756	12.87	3.43		[90]

*fator de tolerância (eq. 2.1); [†]este trabalho.

Tabela 4.8: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_4$ no grupo espacial $Ammm$. Primeira medida.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	c/a_t
300	5.3132(3)	5.3100(3)	12.8844(3)	363.513(26)	3.4305(2)
275	5.3116(2)	5.3079(2)	12.8806(2)	363.148(20)	3.4307(1)
250	5.3101(2)	5.3061(2)	12.8766(3)	362.812(22)	3.4307(2)
225	5.3082(3)	5.3054(3)	12.8731(2)	362.532(26)	3.4306(2)
200	5.3067(3)	5.3036(3)	12.8693(3)	362.200(28)	3.4306(2)
175	5.3058(2)	5.3020(2)	12.8666(2)	361.953(19)	3.4307(1)
150	5.3044(2)	5.3007(2)	12.8635(2)	361.683(20)	3.4308(1)
125	5.3031(2)	5.3000(2)	12.8611(2)	361.476(23)	3.4308(2)
100	5.3021(2)	5.2985(2)	12.8590(2)	361.254(19)	3.4310(1)
90	5.3017(2)	5.2981(2)	12.8579(2)	361.162(20)	3.4310(1)
80	5.3013(2)	5.2980(2)	12.8573(2)	361.117(23)	3.4310(2)
70	5.3012(2)	5.2974(2)	12.8570(2)	361.054(19)	3.4312(1)
60	5.3007(2)	5.2970(2)	12.8565(2)	361.981(21)	3.4313(1)
50	5.3004(2)	5.2971(2)	12.8561(2)	361.958(22)	3.4312(2)
40	5.3005(2)	5.2969(2)	12.8557(2)	361.938(20)	3.4312(1)
30	5.3000(2)	5.2969(2)	12.8557(2)	361.907(24)	3.4313(2)
15	5.2999(3)	5.2973(3)	12.8559(2)	361.926(28)	3.4313(2)

Tabela 4.9: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_4$ no grupo espacial $Ammm$. Segunda medida

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	c/a_t
300	5.3130(2)	5.3092(2)	12.8840(2)	363.432(21)	3.4307(2)
275	5.3115(2)	5.3084(2)	12.8806(2)	363.173(24)	3.4305(2)
250	5.3098(3)	5.3070(3)	12.8768(2)	362.827(32)	3.4307(1)
225	5.3081(3)	5.3053(3)	12.8735(2)	362.532(26)	3.4307(2)
200	5.3068(2)	5.3038(2)	12.8696(2)	362.225(23)	3.4306(1)
175	5.3057(2)	5.3020(2)	12.8669(2)	362.954(20)	3.4308(1)
150	5.3045(2)	5.3006(2)	12.8636(2)	362.689(18)	3.4308(1)
125	5.3029(2)	5.2998(2)	12.8607(2)	362.445(23)	3.4308(2)
100	5.3019(2)	5.2987(2)	12.8585(2)	362.238(23)	3.4309(2)
90	5.3014(2)	5.2984(2)	12.8582(2)	362.174(23)	3.4310(1)
80	5.3012(2)	5.2981(2)	12.8577(2)	362.124(22)	3.4311(2)
70	5.3010(2)	5.2971(2)	12.8566(2)	362.014(19)	3.4312(1)
60	5.3005(2)	5.2975(2)	12.8563(2)	362.993(24)	3.4311(1)
50	5.3003(2)	5.2972(2)	12.8559(2)	362.953(24)	3.4312(2)
40	5.3003(2)	5.2968(2)	12.8556(2)	362.919(21)	3.4312(2)
30	5.2999(3)	5.2971(3)	12.8557(2)	362.914(26)	3.4313(2)
15	5.2999(2)	5.2968(2)	12.8556(2)	362.884(24)	3.4314(1)

térmica da rede é claramente anisotrópica; ou c sofre uma maior expansão térmica ($\Delta c/c \sim 0.35\%$) enquanto que para a esta é menor ($\Delta a/a \sim 0.2\%$). Para $x = 0.5$ os parâmetros de rede comportam-se de uma maneira isotrópica e $\Delta a/a \sim \Delta c/c \sim 0.24\%$. Além disso, para $x = 0$ pode-se notar uma anomalia na mudança de c para temperaturas $T \sim 110$ K. O efeito da dopagem é reduzir o parâmetro de rede a e aumentar o c de forma tal que o volume tenha uma tendência a diminuir. No $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$ para $x = 0$ o parâmetro a é maior e o c menor que para $x = 0.5$, além do que $(c/a)_{x=0} < (c/a)_{x=0.5}$; disto pode-se deduzir que no $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ além de uma superestrutura há um maior ordenamento dos orbitais $3d_{z^2}$ do Ni^{3+} .

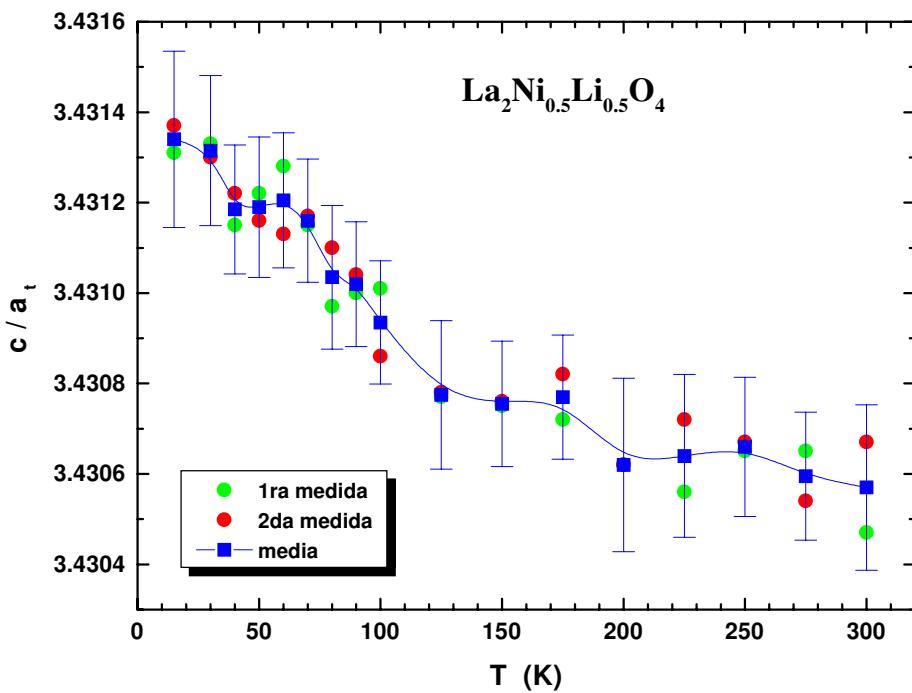


Figura 4.6: Relação c/a para o composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$.

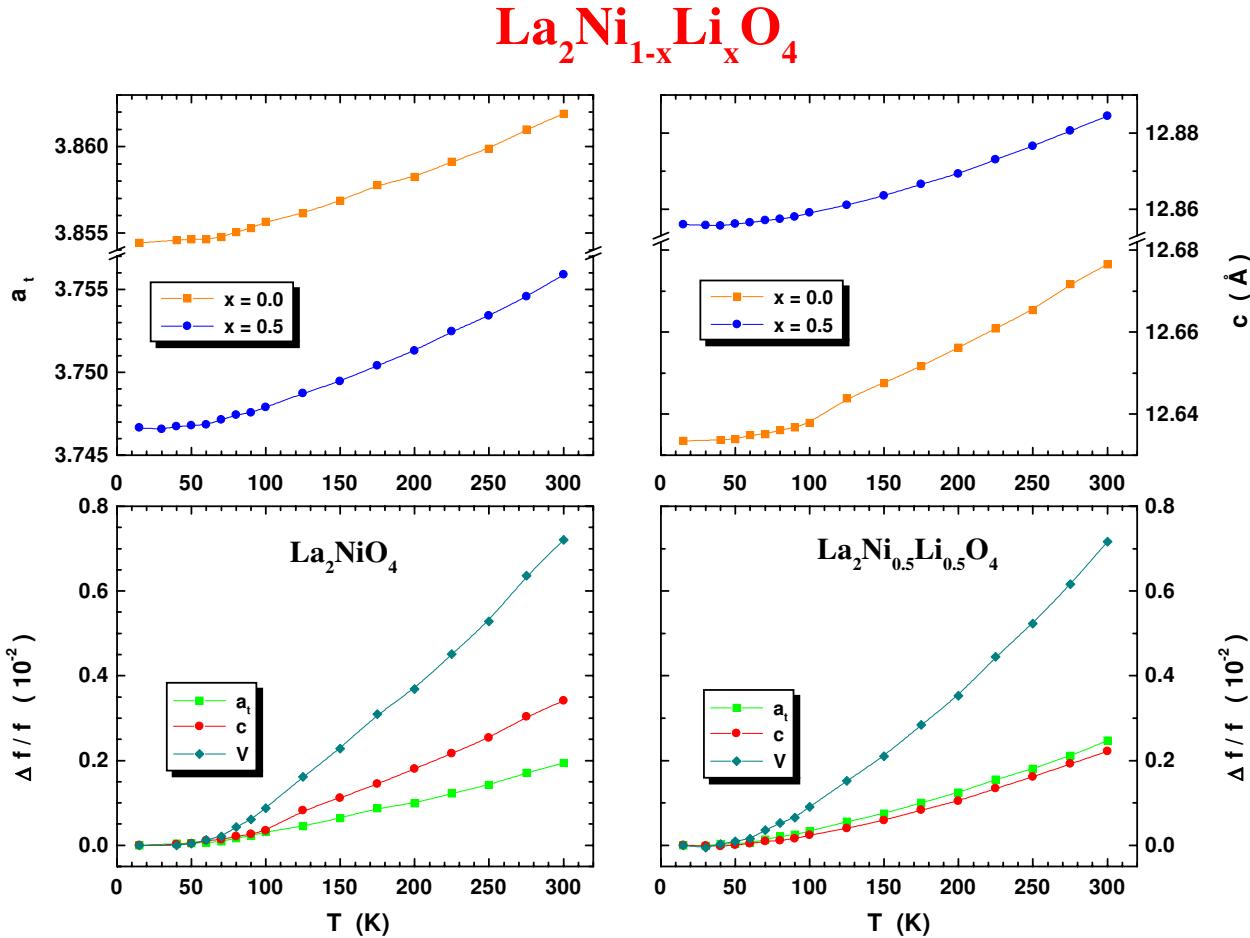


Figura 4.7: Expansão térmica e parâmetros de rede a e c para os compostos La_2NiO_4 e $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$.

4.3 Conclusões

Em amostras da série $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ temos verificado que:

- Para $x = 0.5$ os difratogramas de raios X apresentam picos de superrede associados ao ordenamento dos cátions.
- O ordenamento dos cátions Ni e Li nos sítios $2d$ e $2b$ do grupo espacial $Ammm$ tem uma desordem de $\sim 28\%$.
- Para $x = 0$ a relação c/a diminui sensivelmente quando abaixamos a temperatura, enquanto que para $x = 0.5$ aumenta levemente.
- Para $x = 0.5$ o incremento de c/a pode ser interpretado em termos da estabilização da configuração de baixo spin A_{1g} no octaedro NiO_6 , distorcido pelo efeito Jahn-Teller.

Capítulo 5

Influência do Método de Preparação na Estrutura dos Monocristais $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$

As perovskitas podem ser vistas como o membro $n = \infty$ da família dos compostos de Ruddlesden-Popper (RP) $(\text{Ln},\text{A})_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, com a estrutura K_2NiF_4 estando no extremo oposto ($n = 1$). As fases RP são formadas por blocos de octaedros BO_6 com vértices compartilhados que extendem-se ao infinito no plano xy e tem uma espessura de n octaedros paralelos ao eixo z ; blocos vizinhos são separados por uma camada com estrutura “rock-salt” tal que a composição pode ser descrita como $[(\text{Ln},\text{A})\text{BO}_3]_n(\text{Ln},\text{A})\text{O}$. Após as primeiras observações da magnetoresistência colossal na fase $n = \infty$, as propriedades eletrônicas de outros membros da série foram estudadas. Porém, a magnetoresistência colossal não é observada em amostras do sistema $n = 1$.

As perovskitas tridimensionais tem sido muito estudadas; en particular, as manganitas de camadas com $n = 2$ tem começado a ganhar importância devido à sua inerente anisotropia e suas consequências para o estudo da física de baixa dimensionalidade [93]. A magnetoresistência colossal pode ser fortemente melhorada em sistemas com dimensionalidade reduzida [94]. Em comparação com as perovskitas pseudocúbicas com o seu arranjo tridimensional de octaedros MnO_6 ($n = \infty$), estes compostos tem um reduzido acoplamento de troca entre os íons Mn ao longo do eixo c . [95]

Devido ao forte acoplamento entre os graus de liberdade orbital e da rede que existem nestes sistemas, um entendimento das propriedades magnéticas

Tabela 5.1: Tipo de átomo, notação de Wyckoff, simetria pontual e coordenadas das posições equivalentes para a perovskita $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ no grupo espacial tetragonal $I4/mmm$ (No. 139).

La, Sr(1)	2b	4/mmm	0, 0, $\frac{1}{2}$.
La, Sr(2)	4e	4mmm	0, 0, z ; 0, 0, \bar{z} .
Mn	4e	4mmm	
O(1)	2a	4/mmm	0, 0, 0.
O(2)	4e	4mmm	
O(3)	8g	mm	0, $\frac{1}{2}$, z ; 0, $\frac{1}{2}$, \bar{z} ; $\frac{1}{2}$, 0, z ; $\frac{1}{2}$, 0, \bar{z} .

e de transporte requer um conhecimento completo dos efeitos da rede cristalina. Na série $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, mudanças abruptas dos parâmetros de rede tem sido reportadas no início do ferromagnetismo [96] e, as medidas de susceptibilidade magnética e transporte eletrônico tem revelado um número de fenômenos especiais nestes sistema [97]. De particular importância é o composto $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.4$) pelo fato que uma MRC muito alta ao redor da temperatura de transição metal-isolante [98] tem sido observada nele.

Os parâmetros estruturais e a cela unitária do $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ são mostrados na tabela 5.1 e na figura 5.1 respectivamente. O conteúdo da cela unitária pode ser descrito como $\text{SrO}(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3)_2$, onde fica claro que dois octaedros MnO_6 estão separados um do outro por uma camada isolante de SrO . A estrutura que pertence ao grupo espacial $I4/mmm$, é tetragonal com o plano $a - b$ paralelo as camadas de MnO_6 e o eixo c perpendicular [99].

Estes tipos de materiais são bastante novos e ainda não se tem certeza a respeito de se as propriedades que eles apresentam são intrínsecas ou ex-trínsecas, ou seja, se são propriedades do composto ou da forma de preparação.

Nos coletamos dados de difração em função da temperatura para estudar a variação do parâmetro de rede c do $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ nas transições de fase magnéticas e eletrônicas.

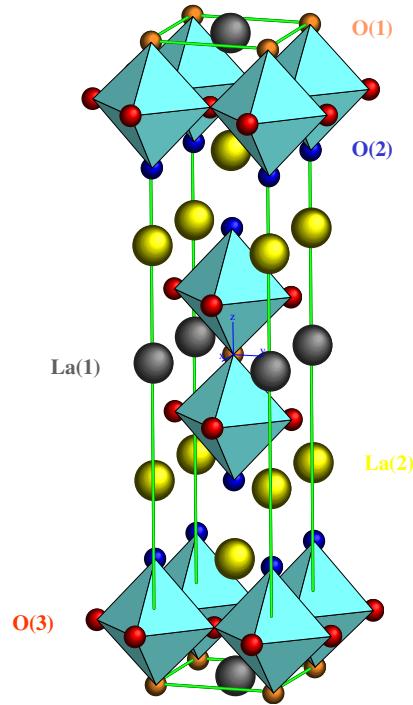


Figura 5.1: Estrutura cristalina do $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{MnO}_4$.

As amostras foram monocristais de dimensões $1 \times 1 \times 0.1\text{mm}^3$ crescidos pelo método de zona flutuante com diferentes condições de crescimento. Pelas condições experimentais (goniometro de dois eixos) usadas só foi possível fazer espectros na direção do eixo c , e todas as reflexões observadas foram do tipo $00l$. A fim de verificar a orientação do cristal foi tirado um diagrama de Laue em geometria de retroreflexão. Na Fig. 5.2 pode-se ver claramente a simetria de ordem 4 o que garante que o eixo c é normal à face irradiada e que os picos obtidos são do tipo $00l$. Os espectros com geometria $\theta - 2\theta$ foram tirados no intervalo $2\theta = 5 - 80^\circ$ com um passo de 0.02 graus e um tempo de 1 seg/passo. Pela simetria do grupo espacial só são permitidas reflexões do tipo $00l$ para l par.

Dos dados experimentais obtém-se, para uma temperatura dada, o ângulo 2θ para cada reflexão hkl ; pela lei de Bragg,

$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ amostra 2

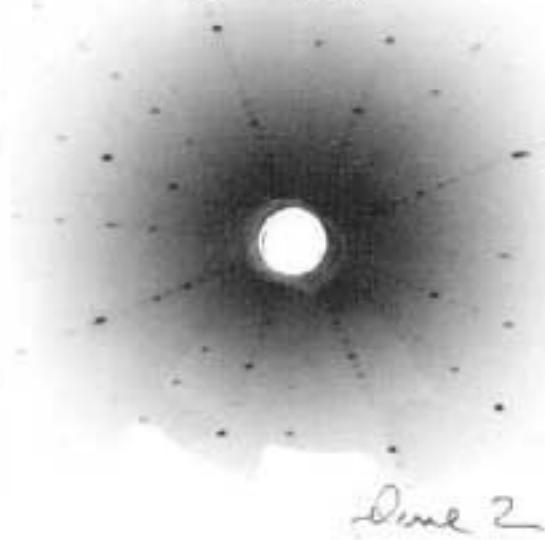


Figura 5.2: Diagrama de Laue em retroreflexão ao longo do eixo c do monocrystal $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

$$\left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2 = \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (5.1)$$

podemos calcular o valor do parâmetro de rede c para cada uma destas reflexões, que no caso das reflexões $00l$ se reduz a

$$c = \frac{\lambda l}{2 \sin \theta}; \quad (5.2)$$

afim de ter uma informação mais sistematizada, os valores de c como uma função de l são apresentados nas tabelas 5.2, 5.4 e na figura 5.3, onde pode-se notar que, para uma temperatura dada, o valor de c muda com l ; isto deve-se ao fato de que o erro no parâmetro varia como $\cos \theta$ o que significa que este será nulo em $\theta = 90^\circ$ ($l \rightarrow \infty$); como não é possível fazer medições neste ângulo, linearizamos os valores de c graficando $1/\sin \theta$ no eixo das abscissas para depois extrapolar e obter o valor do parâmetro c . Este processo foi repetido para cada temperatura.

Tabela 5.2: Parâmetro de rede c segundo as reflexões $00l$ do composto $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Amostra 1.

$T \setminus 00l$	002	004	006	008	0010	0012	0014	0016
298	19.846	20.020	20.075	20.104	20.125	20.140	20.147	20.154
250	19.824	20.014	20.063	20.089	20.107	20.122	20.133	20.139
200	19.831	19.996	20.046	20.072	20.089	20.105	20.117	20.122
150	19.806	19.978	20.029	20.054	20.073	20.089	20.100	20.104
140	19.801	19.979	20.027	20.052	20.070	20.087	20.097	20.101
130	19.804	19.974	20.024	20.049	20.068	20.084	20.094	20.099
120	19.808	19.986	20.027	20.050	20.067	20.082	20.091	20.096
110	19.811	19.985	20.029	20.052	20.068	20.082	20.093	20.096
100	19.808	19.982	20.029	20.051	20.067	20.082	20.091	20.094
90	19.805	19.983	20.029	20.050	20.067	20.081	20.090	20.093
50	19.827	19.983	20.027	20.048	20.064	20.078	20.087	20.090

Tabela 5.3: Paramêtro de rede c em função da temperatura para a perovskita $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Amostra 1.

T (K)	c (Å)
298	20.204(3)
250	20.183(3)
200	20.160(2)
150	20.145(2)
140	20.143(2)
130	20.139(2)
120	20.137(3)
110	20.137(3)
100	20.137(3)
90	20.137(3)
50	20.128(2)

Tabela 5.4: Paramêtro de rede c segundo as reflexões $00l$ do composto $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Amostra 2.

$T \setminus 00l$	002	004	006	008	0010	0012	0014	0016
298	19.879	20.096	20.167	20.197	20.220	20.234	20.244	20.253
250	19.846	20.074	20.146	20.182	20.202	20.218	20.229	20.237
200	19.841	20.058	20.130	20.166	20.187	20.202	20.212	20.221
150	19.838	20.049	20.119	20.154	20.173	20.186	20.196	20.205
130	19.835	20.046	20.115	20.148	20.167	20.180	20.191	20.198
120	19.839	20.043	20.110	20.142	20.159	20.172	20.181	20.189
110	19.818	20.029	20.095	20.128	20.147	20.160	20.170	20.178
90	19.803	20.019	20.087	20.122	20.141	20.154	20.164	20.171
50	19.809	20.018	20.084	20.118	20.136	20.149	20.160	20.168

Tabela 5.5: Paramêtro de rede c em função da temperatura para a perovskita $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Amostra 2.

T (K)	c (Å)
298	20.307(2)
250	20.295(2)
200	20.276(1)
150	20.259(1)
130	20.252(1)
120	20.241(2)
110	20.231(2)
90	20.227(2)
50	20.221(1)

Resumindo o estudo para estes monocrystalos os parâmetros de rede como uma função da temperatura são mostrados na Fig. 5.4. Podemos observar que os valores do parâmetro c para as duas amostras são diferentes e, que eles apresentam anomalias ao redor da temperatura de Curie, $T_C \sim 125$ K. Porém, estas anomalias são maiores para a amostra 2.

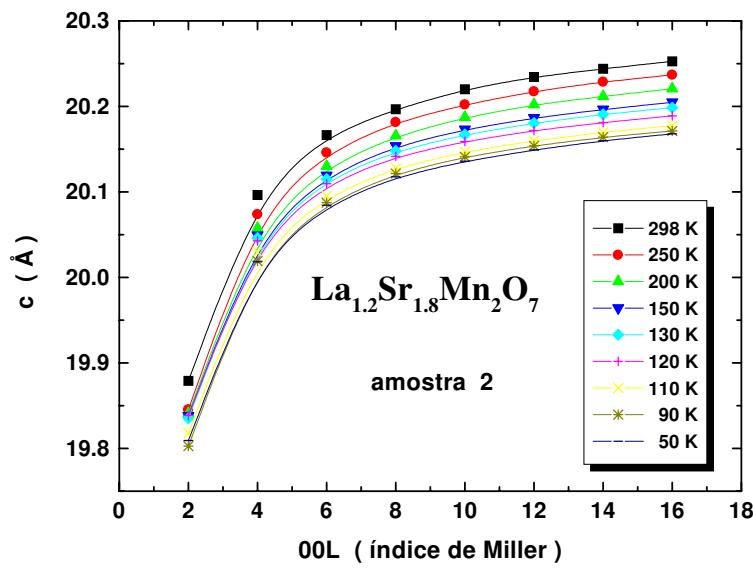


Figura 5.3: Parâmetro de rede c em função dos índices de Miller do composto $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Amostra 2.

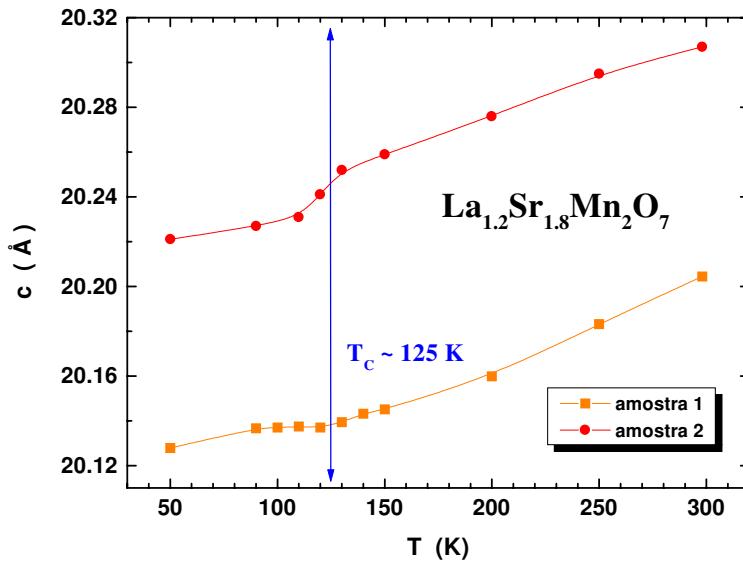


Figura 5.4: Parâmetro de rede c em função da temperatura para os monocristais $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Amostras 1 e 2.

Capítulo 6

Efeito da estequiometria de oxigênio em $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

Neste capítulo estudaremos os efeitos da estequiometria de oxigênio sobre as propriedades estruturais dos compostos $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($0.0 \leq \delta \leq 0.14$).

Idealmente o conteúdo de oxigênio ($3 + \delta$) na perovskita deveria ser 3.00 quando a terra rara e os íons metálicos $3d$ são trivalentes; porém, o mangânês tende à oxidação para um estado tetravalente. Dados experimentais sugerem que qualquer desequilíbrio de carga introduzido é compensado por vacâncias no sítios do La e Mn em iguais proporções, o que implica num incremento no conteúdo nominal de oxigênio. LaMnO_3 é o único composto na série de compostos tipo LaMO_3 (M = metal de transição) que apresenta um notável excesso de oxigênio. O amplo intervalo de não estequiometria resulta em intrigantes propriedades estruturais, elétricas e magnéticas; por exemplo, enquanto LaMnO_3 é um semicondutor, o aumento do conteúdo de Mn^{4+} favorece a condução metálica. Para certas composições uma transição metal-isolante induzida pela temperatura ocorre e, antiferromagnetismo em LaMnO_3 é convertido em ferromagnetismo para amostras com quantidades significativas de Mn^{4+} . A presença de Mn^{4+} é reconhecidamente necessária para o caráter metálico achado nestes compostos quando eles são ferromagnéticos; ela pode ser lograda pela substituição de La por um íon divalente como Ca, Sr, ou Ba. Elemans *et al.* [100] estudaram a estrutura do $\text{LaMnO}_{3.00}$ por difração de nêutrons e acharam que é isoestrutural com GdFeO_3 . Nenhuma vacância de La, Mn ou O foi reportada. Tofield e Scott [101] estudaram o composto com composição $\text{LaMnO}_{3.12}$ e acharam vacâncias de La e Mn, tendo mais vacâncias de La que de Mn. Roosmalen

e Cordfunke [102], depois de um cuidadoso estudo de alguns compostos não estequiométricos usando difração de nêutrons, concluíram que o excesso de oxigênio δ resulta em quantidades equivalentes de vacâncias de La e Mn. Portanto, a fórmula $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ não é necessariamente correta a qual deveria escrever-se $\text{La}_{3/(3+\delta)}\text{Mn}_{3/(3+\delta)}\text{O}_3$. Porém, por razões de simplicidade, usaremos a nomenclatura $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. Devido à diferença de raios iônicos entre o lantânio e o manganês é improvável que um ocupe o sítio do outro em quantidades significativas. Töpfer and Goodenough [103] fizeram um estudo das propriedades estruturais a temperatura ambiente para estes compostos, enquanto que Ritter *et al.* [104], usando difração de nêutrons em baixas temperaturas, estudaram os compostos com $\delta = 0, 0.025, 0.07, 0.1$ e 0.15 .

Neste trabalho estudamos a série do $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ para valores de $\delta = 0.00, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.106$ e 0.14 . Todas as medidas foram feitas abaixando a temperatura de 300 K até 15 K. As amostras desta série foram crescidas pelo Dr. F. Prado, Dr. R. Sánchez e o Dr. A. Caneiro no Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro, Argentina. O método de crescimento foi decomposição por nitratos [105].

Na figura 6.1 pode-se notar claramente as mudanças nos difratogramas quando o δ varia o qual indica a mudança da rede com a estequiometria. O reflexão ao redor de 25° é própria da fase ortorrômbica e a sua intensidade vai diminuindo assim que o δ aumenta. Isto é um indício de que a fase ortorrômbica também vai diminuindo quando δ aumenta. No gráfico inserido na figura 6.1 pode-se notar que para $\delta = 0.106$ e 0.14 há uma separação das reflexões principais ao redor de 32.5° . Esta separação característica dos picos nos difratogramas é um indicativo do aumento da distorção romboédrica com o δ ; isto é reforçado pela existência das pequenas reflexões ao redor de 40 e 58° que são características da fase romboédrica.

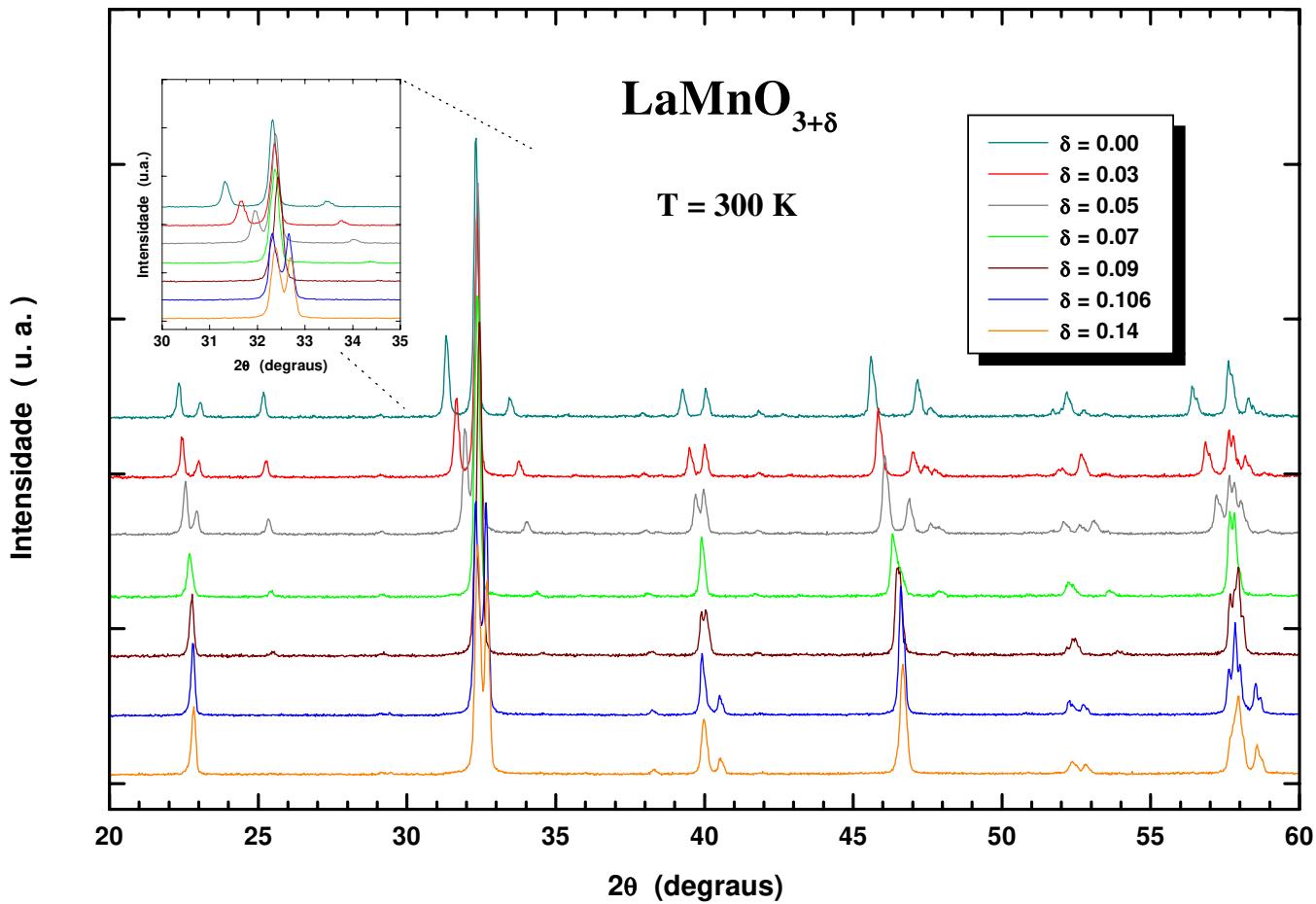


Figura 6.1: Espectros de difração de pó para os compostos $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ em $T = 300 \text{ K}$.

6.1 $\text{LaMnO}_{3.00}$

O LaMnO_3 é o composto de base das manganitas $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$; ele é anti-ferromagnético e isolante, e idealmente só deveria ter o íon Mn^{3+} . É sabido que neste composto os spins ordenam-se ferromagnéticamente no plano $a - c$ e antiferromagnéticamente ao longo do eixo b . Num estudo com difração de nêutrons em amostras estequiométricas ($\delta = 0.00$) preparadas com diferentes métodos, Huang *et al.* [106] mostraram que as suas propriedades estruturais variam drasticamente em correlação com o conteúdo de oxigênio. O comportamento dos parâmetros de rede encontrado por este autor concorda qualitativamente bem com os nossos, apresentando uma diferença nos

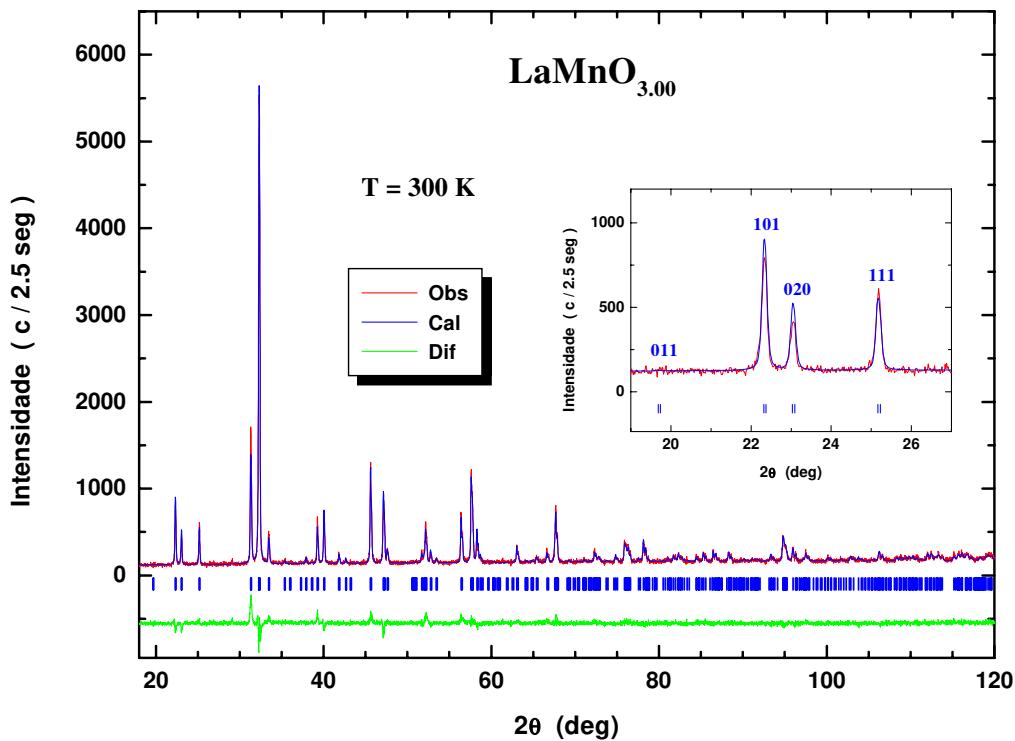


Figura 6.2: Gráfico de Rietveld do composto $\text{LaMnO}_{3.00}$. As pequenas barras verticais indicam a posição das reflexões de Bragg. A inserção mostra a separação das reflexões (011) e (020) o que indica a forte distorção da rede e, a reflexão (111) própria da estrutura ortorrômbica $Pnma$.

Tabela 6.1: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{LaMnO}_{3.00}$.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
300	5.7016(2)	7.7021(3)	5.5377(2)	243.182(18)
280	5.7028(2)	7.6994(3)	5.5372(2)	243.130(18)
260	5.7038(3)	7.6964(3)	5.5371(3)	243.073(19)
240	5.7049(2)	7.6943(3)	5.5356(2)	242.987(18)
220	5.7053(2)	7.6920(3)	5.5349(2)	242.905(17)
200	5.7059(3)	7.6895(3)	5.5346(2)	242.831(19)
180	5.7058(2)	7.6875(3)	5.5339(2)	242.734(18)
160	5.7062(2)	7.6853(3)	5.5337(2)	242.671(18)
140	5.7061(3)	7.6827(3)	5.5336(2)	242.583(18)
120	5.7058(2)	7.6787(3)	5.5343(2)	242.477(18)
100	5.7062(2)	7.6754(3)	5.5354(2)	242.418(18)
80	5.7062(2)	7.6732(3)	5.5357(2)	242.379(17)
60	5.7062(2)	7.6712(3)	5.5363(2)	242.339(18)
40	5.7066(3)	7.6692(3)	5.5361(2)	242.285(18)
15	5.7069(2)	7.6694(3)	5.5366(2)	242.326(18)

valores possivelmente devido ao método de preparação da amostra. Prado *et al.* [105] realizaram um estudo em altas temperaturas, seus dados em $T = 300$ K ($a = 5.696$, $b = 7.714$, $c = 5.543$) concordam bastante bem com os nossos dados mostrados na tabela 6.1. Na tabela 6.14 apresentamos dados para $T = 300$ e 15 K refinados de difratogramas com maior tempo de contagem por passo (5 seg/passo); todas as tabelas onde mostram-se as posições atômicas foram feitas com os resultados de refinamentos em difratogramas com o maior tempo por passo.

O gráfico de Rietveld do $\text{LaMnO}_{3.00}$ é mostrado na Fig. 6.2; pode-se observar a separação das reflexões principais o que é um claro indício da forte distorção ortorrômbica neste composto (vide Fig. 6.31) devida ao efeito Jahn-Teller do íon Mn^{3+} .

As reflexões $(h00)$ da fase cúbica separam-se nas reflexões $(h0h)$ e $(02h0)$ na fase ortorrômbica. Huang *et al.* [106] reportaram a presença de uma fase monoclinica numa das suas amostras; nós tomamos especial cuidado em revisar os difratogramas procurando indícios desta fase, porém, dentro da nossa resolução experimental, não temos detetado sua presença. Ela deveria se manifestar pela separação das reflexões $(h00)$ da fase cúbica em três re-

flexões na fase monoclinica. Na inserção da Fig. 6.2 pode-se ver que só há as reflexões (101) e (020); também é mostrada a reflexão (111) que é importante porque ela é própria da fase ortorrômbica.

Na Fig. 6.3 pode-se observar que para este composto os parâmetros de rede tem um comportamento complexo. O parâmetro de rede a tem uma expansão térmica negativa muito pronunciada entre 300 e 200 K, depois ele aumenta muito pouco até 15 K. O parâmetro b tem uma expansão térmica positiva em todo o intervalo de temperaturas. Porém, nota-se duas regiões de comportamentos claramente diferentes, no intervalo 300 - 140 K o comportamento é linear, e entre 140 e 15 K é quadrático ou de maior ordem. A temperatura onde há uma descontinuidade no comportamento deste parâmetro ($T \sim 140$ K) coincide bastante bem com a temperatura de Néel, $T_N \sim 138$ K. O parâmetro de rede c tem uma expansão térmica positiva entre 300 e 140 K que se torna negativa entre 140 e 15 K. Para $T \sim 140$ K (a temperatura onde a expansão térmica muda de positiva para negativa) este parâmetro apresenta um mínimo que também coincide com a temperatura de Néel. A expansão térmica do volume (Fig. 6.4) tem um comportamento linear ainda que com inclinações distintas entre os intervalos de temperatura 260 - 120 K e 120 - 40 K. O parâmetro b domina claramente a expansão térmica de volume em todo o intervalo de temperaturas. O aporte dos parâmetros a e c na expansão térmica do volume é pequeno. A distorção ortorrômbica (Fig. 6.31) aumenta de uma forma quadrática assim que a temperatura diminui; isto é compatível com o fato de que a distorção é devida ao efeito Jahn-Teller que vai-se intensificando para baixas temperaturas.

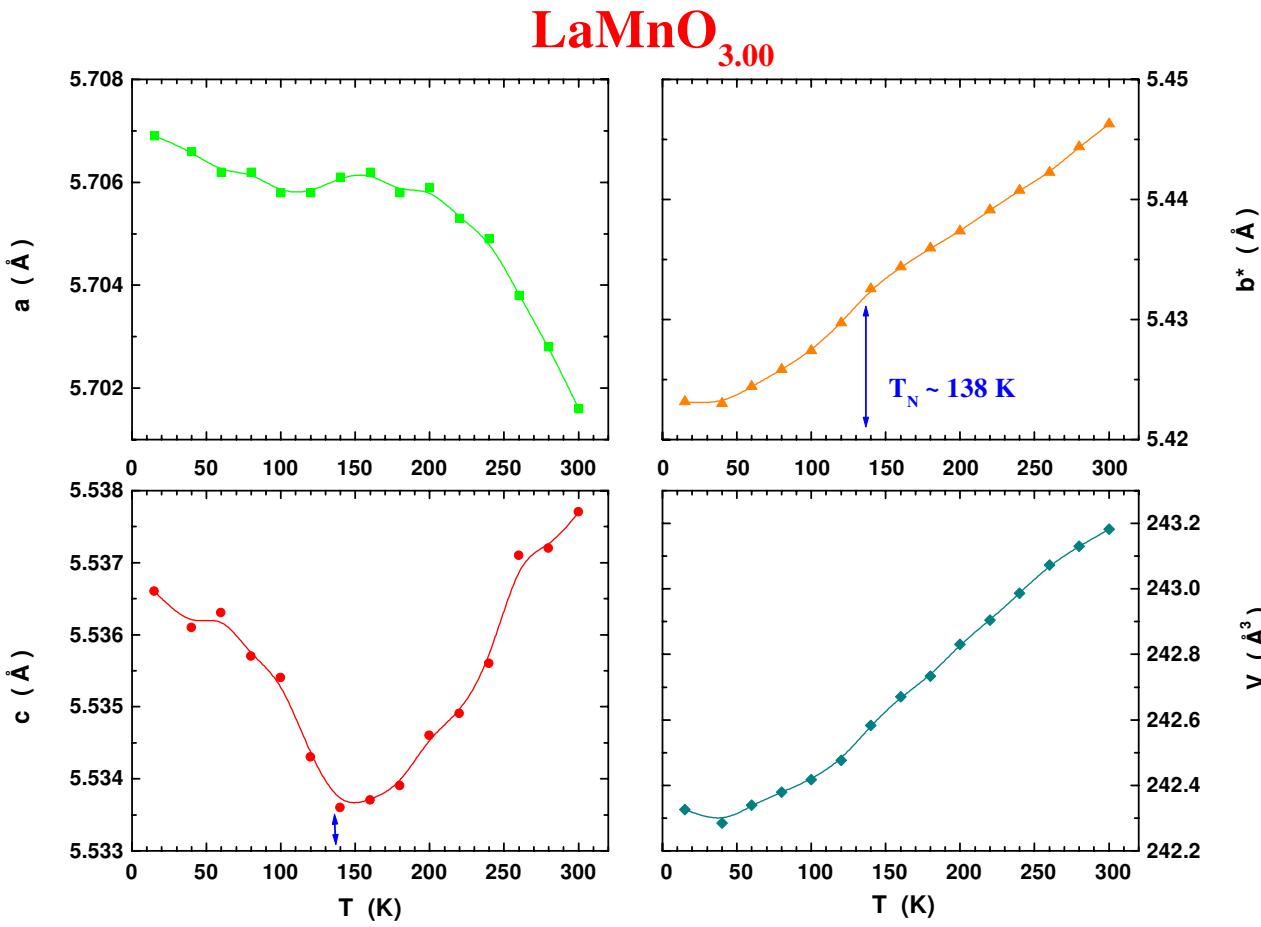


Figura 6.3: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{LaMnO}_{3.00}$.

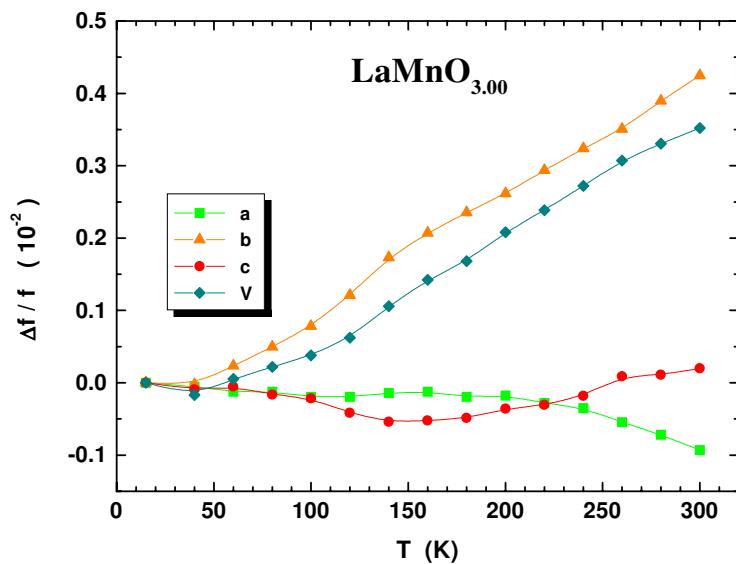
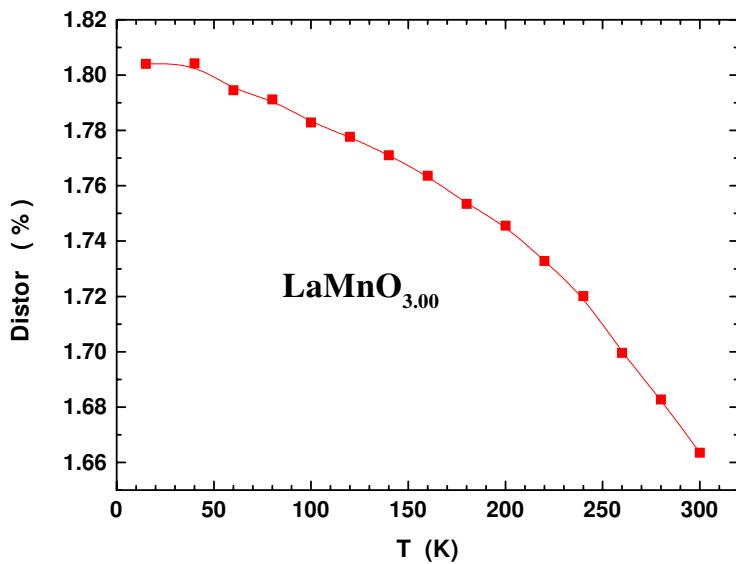
Figura 6.4: Expansão térmica do $\text{LaMnO}_{3.00}$.Figura 6.5: Distorção ortorrômbica do $\text{LaMnO}_{3.00}$.

Tabela 6.2: Parâmetros estruturais do composto $\text{LaMnO}_{3.00}$ no grupo espacial ortorrômbico $Pnma$ (No. 62).

	T (K)	300	15	
a (Å)		5.7018(1)	5.7067(1)	
b (Å)		7.7025(2)	7.6691(2)	
c (Å)		5.5381(1)	5.5364(1)	
V (Å ³)		243.223(10)	242.300(10)	
La	($x, 1/4, z$)	x z	0.0431(3) 0.4936(6)	0.0454(2) 0.4946(6)
Mn	(0,0,0)			
O(1)	($x, 1/4, z$)	x z	0.4895(21) 0.5767(28)	0.4920(18) 0.5702(25)
O(2)	(x, y, z)	x y z	0.3226(16) 0.5767(28) 0.2194(25)	0.3245(14) 0.0262(14) 0.2104(21)
R_{Bragg} (%)		9.94	10.66	
R_p (%)		6.96	6.96	
R_{wp} (%)		8.91	8.79	
S		1.27	1.25	

6.2 $\text{LaMnO}_{3.03}$

Este composto ainda apresenta uma forte distorção ortorrômbica que pode ser deduzida da separação das reflexões principais na Fig. 6.6. Na inserção desta figura mostra-se também a reflexão (210), esta reflexão é importante porque permite verificar se os parâmetros a e c tem os seus valores corretos, porque eles são próximos e podem ser trocados no refinamento sem ter um efeito notório nos resíduos. Porém, quando isto acontecer, a posição desta reflexão dada pelo refinamento não vai coincidir com a posição dela no difratograma.

Os parâmetros de rede e o volume da cela unitária para este composto são mostrados na Fig. 6.7. O parâmetro de rede a tem uma expansão

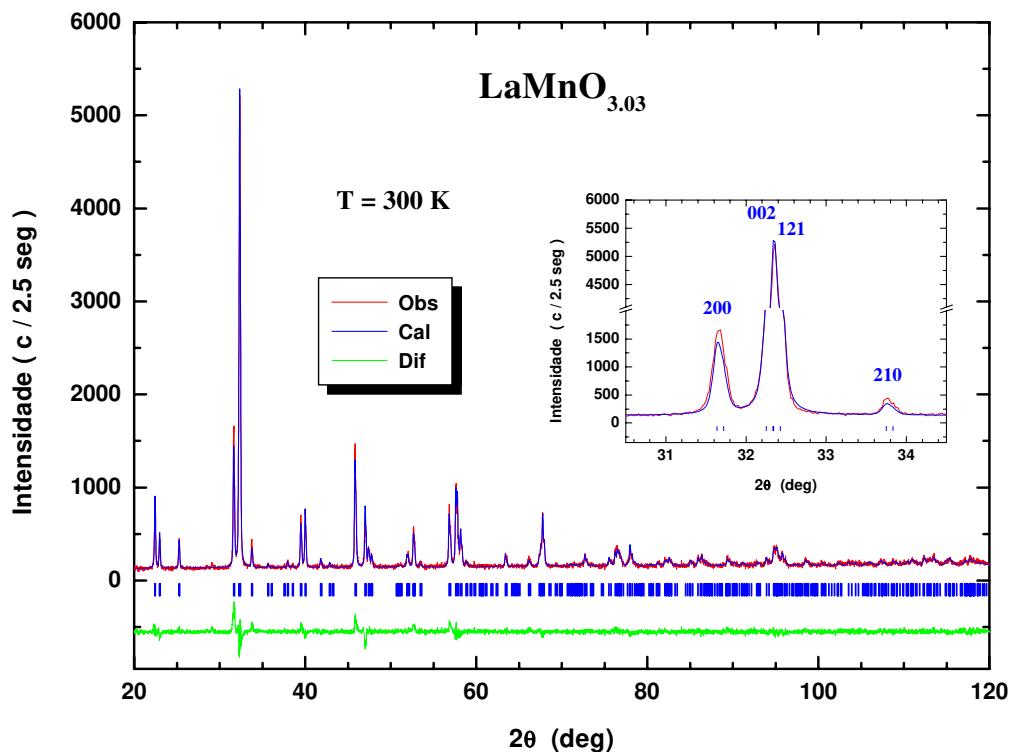


Figura 6.6: Gráfico de Rietveld do composto $\text{LaMnO}_{3.03}$. As pequenas barras verticais indicam a posição das reflexões de Bragg. A inserção mostra a separação das reflexões principais (200), (002) e (121) e, a importante reflexão (210) (vide texto).

Tabela 6.3: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{LaMnO}_{3.03}$.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
300	5.6445(3)	7.7209(4)	5.5394(3)	241.412(22)
280	5.6462(3)	7.7176(4)	5.5392(3)	241.371(23)
260	5.6477(3)	7.7151(4)	5.5382(3)	241.315(20)
240	5.6490(3)	7.7120(4)	5.5382(3)	241.275(20)
220	5.6497(3)	7.7099(4)	5.5371(3)	241.188(21)
200	5.6503(3)	7.7066(4)	5.5366(3)	241.188(21)
180	5.6510(3)	7.7044(4)	5.5360(3)	241.025(22)
160	5.6511(3)	7.7017(4)	5.5358(3)	240.932(22)
140	5.6516(3)	7.6999(4)	5.5354(3)	240.878(22)
120	5.6522(3)	7.6960(4)	5.5359(3)	240.807(22)
100	5.6533(3)	7.6920(4)	5.5368(3)	240.768(22)
80	5.6533(3)	7.6891(4)	5.5368(3)	240.678(23)
60	5.6535(3)	7.6865(4)	5.5376(3)	240.639(23)
40	5.6548(3)	7.6857(4)	5.5376(3)	240.669(24)
15	5.6548(3)	7.6850(4)	5.5375(3)	240.642(23)

térmica negativa em todo o intervalo de temperaturas e a sua variação pode ser aproximada por duas regiões de comportamento linear com inclinações diferentes. Entre 300 e 240 K ele varia mais que no intervalo 15 – 240 K. No caso do parâmetro b a expansão térmica é positiva em todo o intervalo de temperaturas medidas; este parâmetro apresenta uma anomalia em $T \sim 140$ K onde o seu comportamento, abaixando a temperatura, muda de linear para quadrático como no caso $\delta = 0.00$. O parâmetro de rede c tem um comportamento mais complexo; entre 300 e 140 K a sua expansão térmica é positiva para virar negativa entre 140 e 60 K. Depois ele se mantém constante até 15 K. O volume da cela unitária apresenta uma descontinuidade em $T \sim 240$ K mas não ao redor da temperatura de Néel ($T \sim 124$ K). A expansão térmica do volume ainda é dominada pelo parâmetro b (Fig. 6.8), mas, agora o parâmetro a tem uma maior influência que para o caso $\delta = 0.00$.

A distorção ortorrômbica (Fig. 6.9) tem, qualitativamente, o mesmo comportamento que para o caso anterior, porém, a sua magnitude agora é menor.

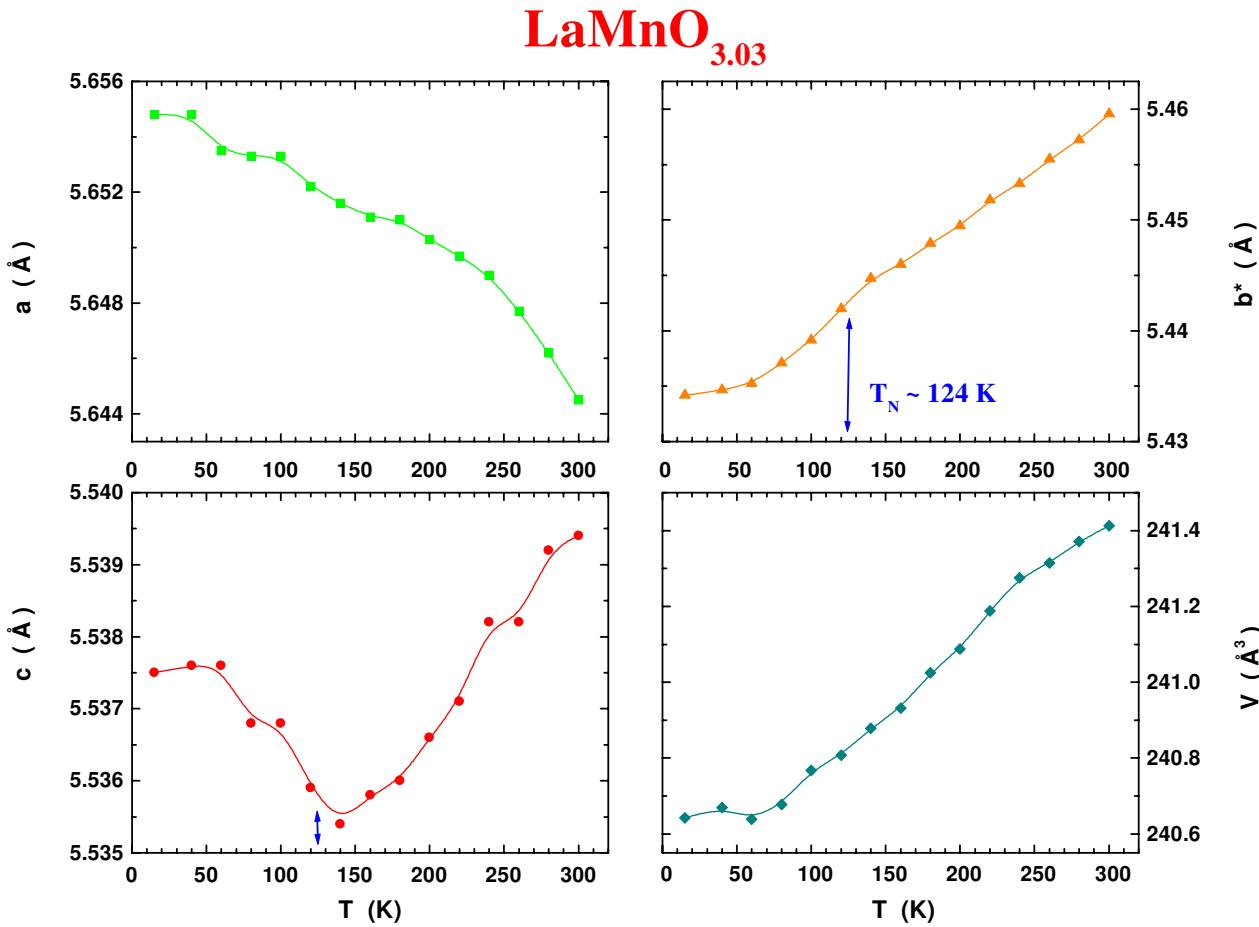


Figura 6.7: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{LaMnO}_{3.03}$.

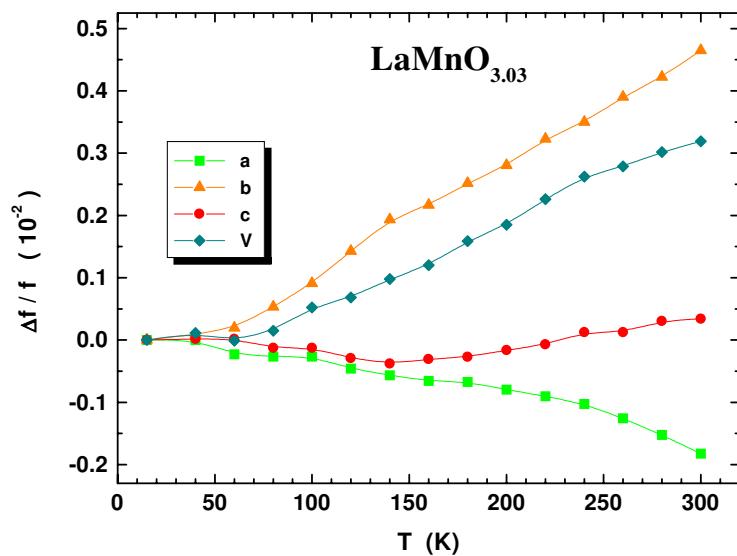


Figura 6.8: Expansão térmica do $\text{LaMnO}_{3.03}$.

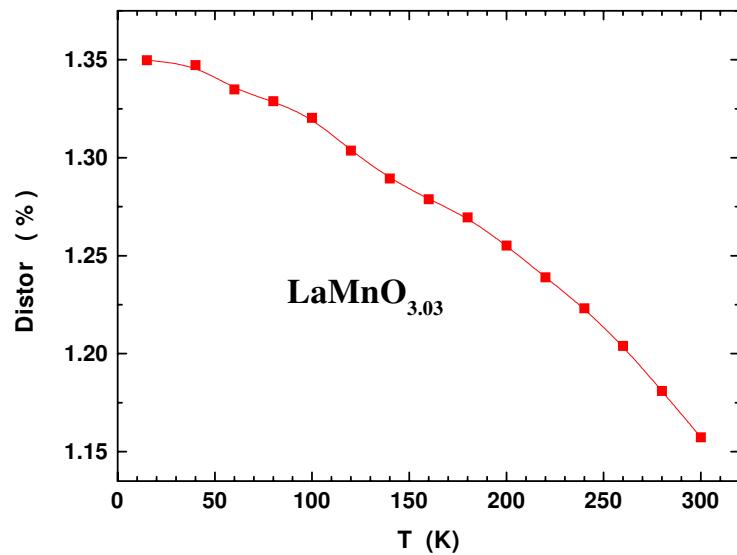


Figura 6.9: Distorção ortorrômbica do $\text{LaMnO}_{3.03}$.

Tabela 6.4: Parâmetros estruturais do composto $\text{LaMnO}_{3.03}$ no grupo espacial ortorrômbico $Pnma$ (No. 62).

	T (K)	300	15	
a (Å)	5.6444(2)	5.6544(2)		
b (Å)	7.7213(2)	7.6838(2)		
c (Å)	5.5396(2)	5.5375(2)		
V (Å ³)	241.427(12)	240.589(13)		
La	($x, 1/4, z$)	x z	0.0371(3) 0.4926(6)	0.0393(3) 0.4944(7)
Mn	(0,0,0)			
O(1)	($x, 1/4, z$)	x z	0.4930(22) 0.5519(34)	0.4920(21) 0.5499(33)
O(2)	(x, y, z)	x y z	0.3200(17) 0.0321(15) 0.2107(26)	0.3225(16) 0.0283(15) 0.2075(22)
R_{Bragg} (%)	9.86	11.30		
R_p (%)	7.04	7.20		
R_{wp} (%)	8.95	9.12		
S	1.28	1.31		

6.3 $\text{LaMnO}_{3.05}$

O gráfico de Rietveld para este composto é mostrado na Fig. 6.10. O parâmetro de rede a tem uma expansão térmica negativa muito grande entre 300 e 140 K que depois vira para positiva entre 140 e 15 K, porém, a sua variação, neste intervalo de temperaturas, é muito pequena. Para o parâmetro b a expansão térmica é positiva em todo o intervalo de temperaturas medidas e tem um comportamento quadrático; neste caso este parâmetro não apresenta descontinuidades no comportamento. O parâmetro c apresenta uma expansão térmica positiva no intervalo 300 – 120 K e negativa entre 120 e 60 K para depois se estabilizar até 15K, além disso, este parâmetro tem uma drástica queda entre 240 e 200 K; o mínimo deste parâmetro ($T \sim 120$ K) é muito próximo da temperatura de Curie ($T_C \sim 115$ K). O volume apre-

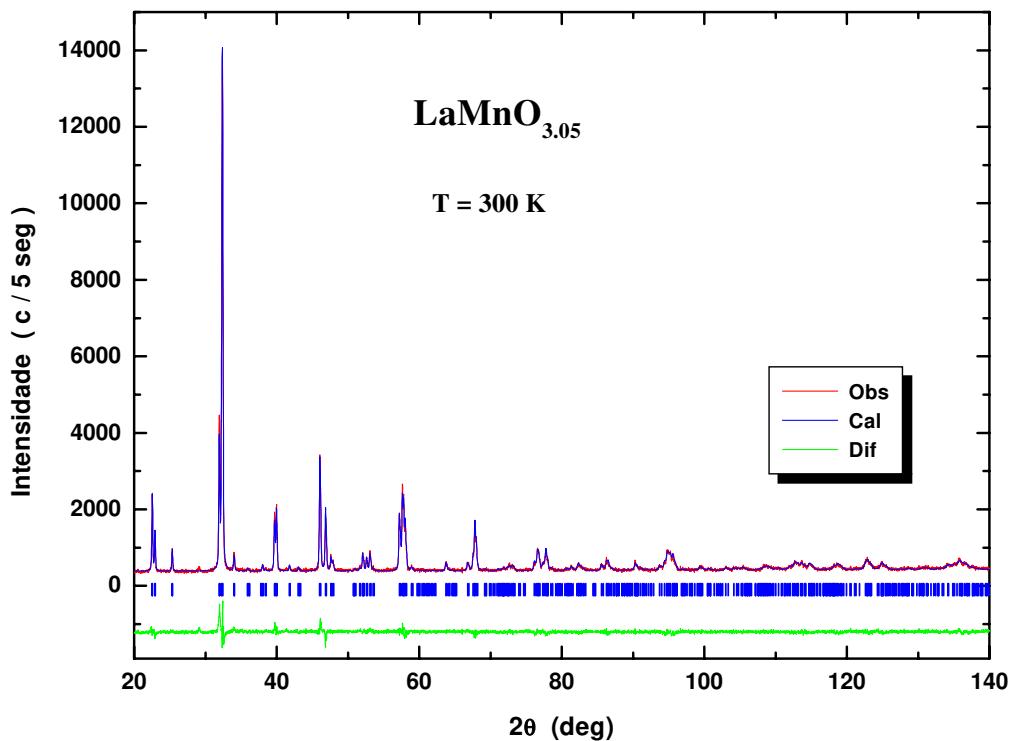


Figura 6.10: Gráfico de Rietveld do composto $\text{LaMnO}_{3.05}$. As pequenas barras verticais indicam a posição dos picos de Bragg.

Tabela 6.5: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{LaMnO}_{3.05}$.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
300	5.5953(1)	7.7454(1)	5.5385(1)	240.026(5)
280	5.5982(1)	7.7397(1)	5.5379(1)	239.949(6)
260	5.6007(1)	7.7352(1)	5.5377(1)	239.908(6)
240	5.6025(1)	7.7306(1)	5.5380(1)	239.855(5)
220	5.6042(1)	7.7274(1)	5.5365(1)	239.763(6)
200	5.6055(1)	7.7245(1)	5.5355(1)	239.685(6)
180	5.6059(1)	7.7221(1)	5.5356(1)	239.633(6)
160	5.6063(1)	7.7195(1)	5.5354(1)	239.560(6)
140	5.6067(1)	7.7177(1)	5.5349(1)	239.499(5)
120	5.6067(1)	7.7166(1)	5.5348(1)	239.461(5)
100	5.6064(1)	7.7152(1)	5.5349(1)	239.410(5)
80	5.6059(1)	7.7144(1)	5.5354(1)	239.385(5)
60	5.6057(1)	7.7129(1)	5.5358(1)	239.346(6)
40	5.6053(1)	7.7128(1)	5.5358(1)	239.328(6)
15	5.6055(1)	7.7121(1)	5.5357(1)	239.310(6)

senta uma descontinuidade no comportamento em $T \sim 240$ K; acima desta temperatura ele varia linearmente e abaixo dela de forma quadrática. A descontinuidade no volume é devida à queda no parâmetro c .

No intervalo de temperaturas de 300 – 240 K a contração do volume é determinada pelas drásticas mudanças nos parâmetros de rede a ($\Delta a/a \sim -0.13\%$) e b ($\Delta b/b \sim 0.19\%$) (vide Fig. 6.12), contudo, a maior variação do parâmetro b faz com que a expansão térmica do volume seja positiva. Entre 200 e 200 K a influência do parâmetro c é importante e, no intervalo 200 – 15 K a expansão térmica do volume é determinada pelo parâmetro b .

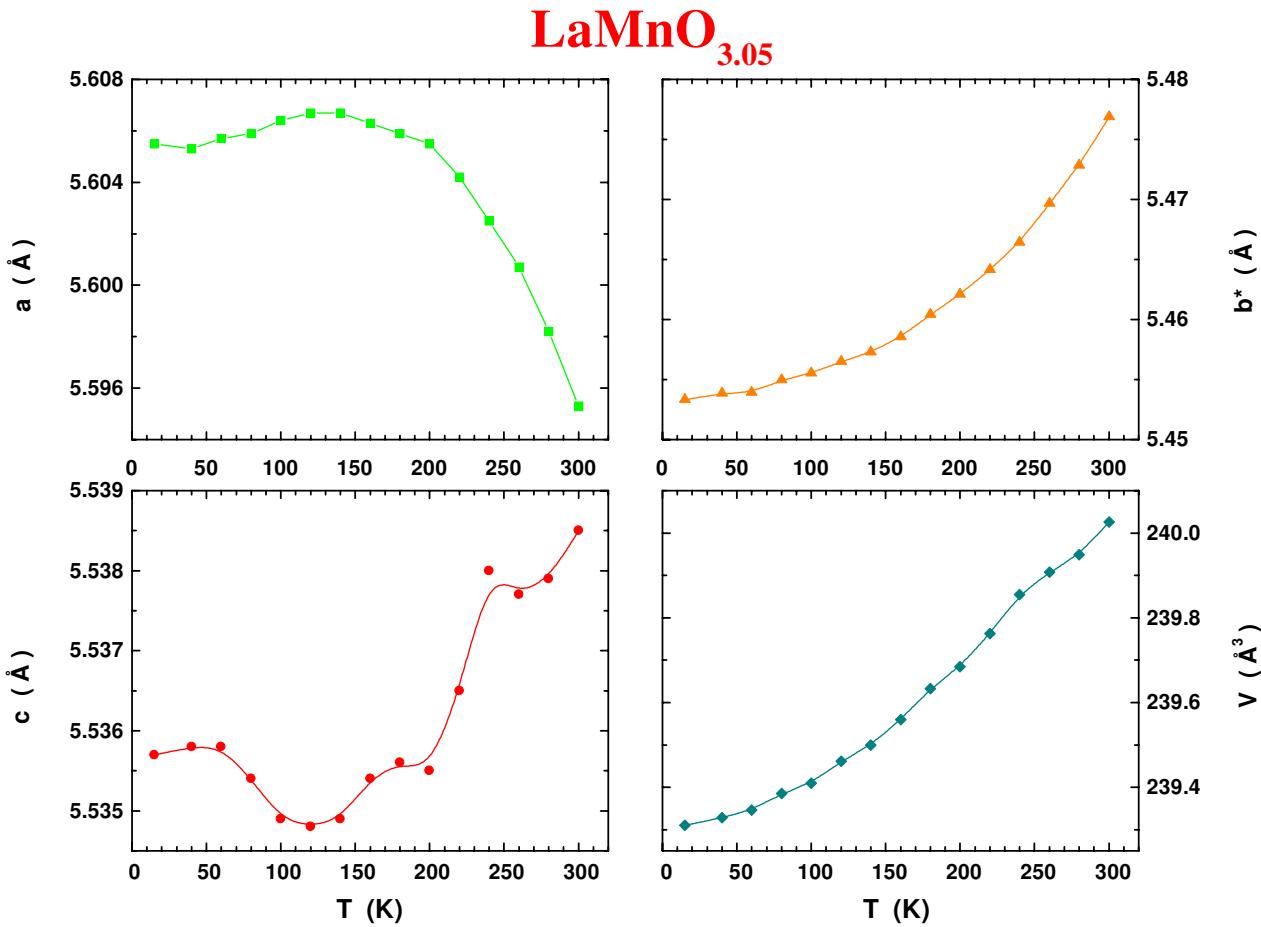


Figura 6.11: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{LaMnO}_{3.05}$.

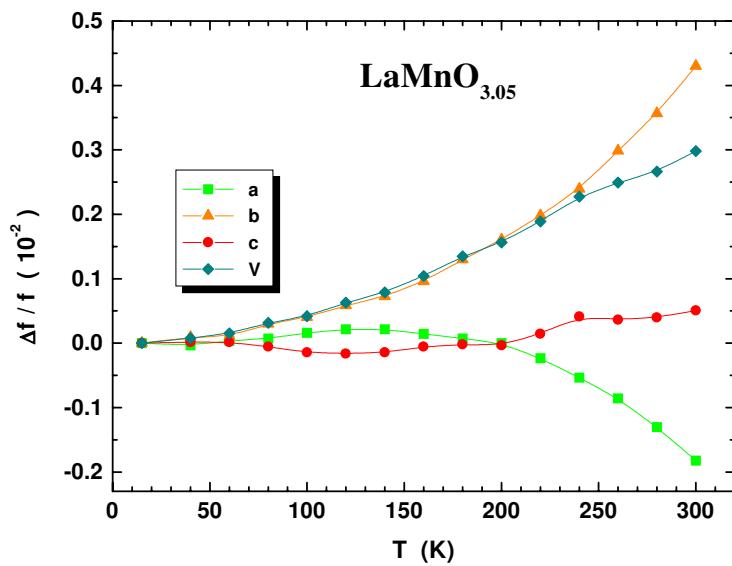
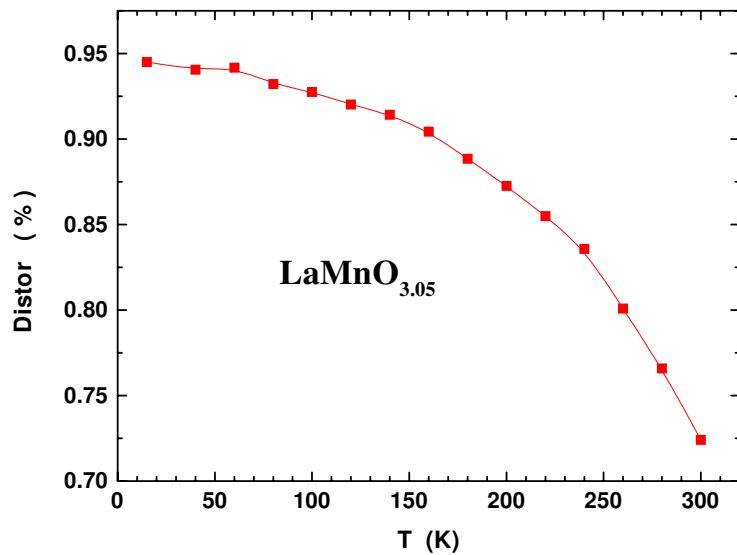
Figura 6.12: Expansão térmica do $\text{LaMnO}_{3.05}$.Figura 6.13: Distorção ortorrômbica do $\text{LaMnO}_{3.05}$.

Tabela 6.6: Parâmetros estruturais do composto $\text{LaMnO}_{3.05}$ no grupo espacial ortorrômbico $Pnma$ (No. 62).

		T (K)	300	15
	a (\AA)		5.5951(1)	5.6056(1)
	b (\AA)		7.7450(2)	7.7113(2)
	c (\AA)		5.5388(1)	5.5357(1)
	V (\AA^3)		240.015(9)	239.290(9)
La	($x, 1/4, z$)	x	0.0311(2)	0.0346(2)
		z	0.4914(4)	0.5061(4)
Mn	(0,0,0)			
O(1)	($x, 1/4, z$)	x	0.4959(17)	0.4949(15)
		z	0.5538(27)	0.4362(22)
O(2)	(x, y, z)	x	0.3137(13)	0.3076(13)
		y	0.0289(11)	0.0330(10)
		z	0.2269(22)	0.2254(20)
	R_{Bragg} (%)		6.67	5.38
	R_p (%)		4.56	4.49
	R_{wp} (%)		5.95	5.80
	S		1.37	1.34

6.4 $\text{LaMnO}_{3.07}$

Na Fig. 6.14 mostramos o gráfico de Rietveld para este composto em $T = 15$ K. No $\text{LaMnO}_{3.07}$ os parâmetros de rede apresentam um comportamento muito complexo (vide Fig. 6.15). O parâmetro de rede a tem uma expansão térmica negativa entre 300 e 220 K, logo ele se mantém quase constante entre 220 e 140 K, para depois ter uma expansão térmica positiva entre 140 e 15 K. O parâmetro b tem uma expansão térmica positiva entre 300 e 160 K e negativa entre 160 e 15 K. Para $T \sim 160$ K, temperatura em que a expansão térmica muda de positiva para negativa, este parâmetro apresenta um mínimo que coincide com a temperatura de Curie ($T_C = 162$ K). Já o parâmetro c decresce em todo o intervalo de temperaturas medidas.

O volume, como é normal, diminui assim que abaixamos a temperatu-

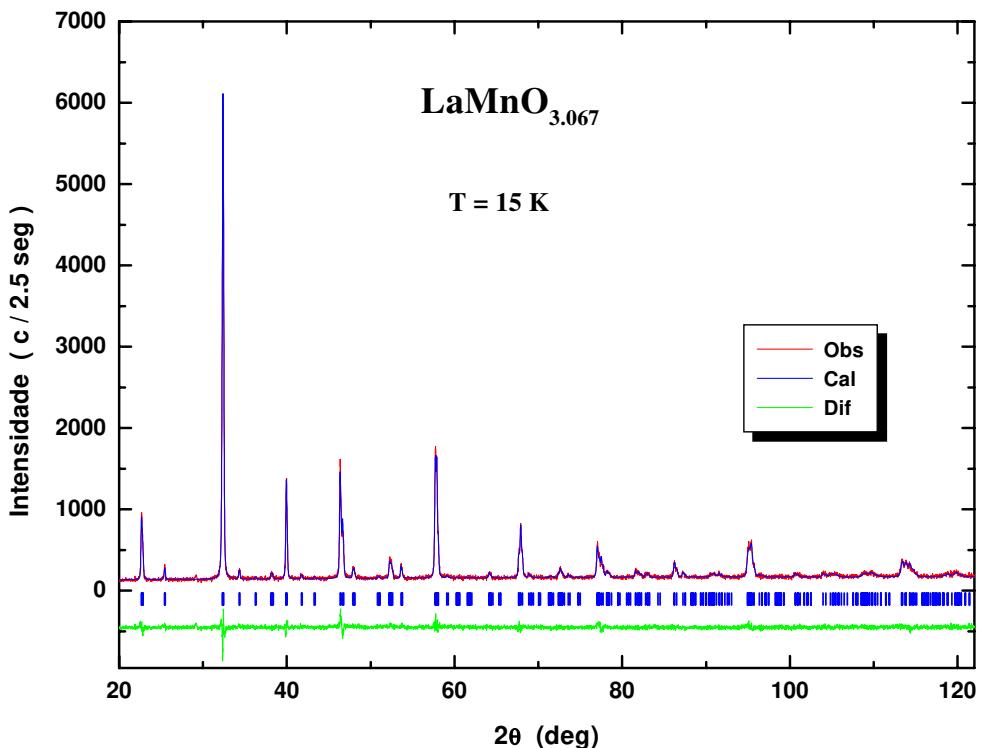


Figura 6.14: Gráfico de Rietveld do composto $\text{LaMnO}_{3.07}$. As pequenas barras verticais indicam a posição das reflexões de Bragg.

Tabela 6.7: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{LaMnO}_{3.07}$.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
300	5.5331(5)	7.7877(4)	5.5385(5)	238.654(34)
280	5.5380(9)	7.7818(4)	5.5365(8)	238.595(55)
260	5.5419(6)	7.7744(4)	5.5354(6)	238.497(38)
240	5.5457(5)	7.7677(5)	5.5344(4)	238.407(31)
220	5.5497(4)	7.7620(5)	5.5335(4)	238.366(29)
200	5.5502(4)	7.7588(5)	5.5334(4)	238.285(30)
180	5.5500(5)	7.7544(5)	5.5337(5)	238.153(33)
160	5.5510(5)	7.7526(5)	5.5326(4)	238.094(32)
140	5.5499(5)	7.7549(5)	5.5323(4)	238.105(31)
120	5.5446(5)	7.7588(5)	5.5314(4)	237.960(32)
100	5.5401(5)	7.7646(5)	5.5300(5)	237.882(33)
80	5.5373(5)	7.7686(4)	5.5293(5)	237.853(31)
60	5.5351(6)	7.7712(4)	5.5296(5)	237.851(36)
40	5.5331(7)	7.7721(4)	5.5299(6)	237.804(42)
15	5.5334(6)	7.7735(4)	5.5289(6)	237.821(39)

ra; porém, observa-se uma estabilidade ao redor da temperatura de Curie $T_c = 160$ K; esta estabilidade é gerada pelo fato dos parâmetros de rede a e b atingirem o máximo e mínimo respectivamente nesta temperatura. Na Fig. 6.15 pode-se observar que estes parâmetros sofrem drásticas mudanças o que pode ser associado com o ordenamento de carga incipiente. A distorção ortorrômbica (Fig. 6.17) apresenta agora um comportamento diferente daquele dos casos precedentes. À medida que abaixamos a temperatura a distorção vai aumentando até atingir um máximo em $T \sim 160$ K para depois diminuir.

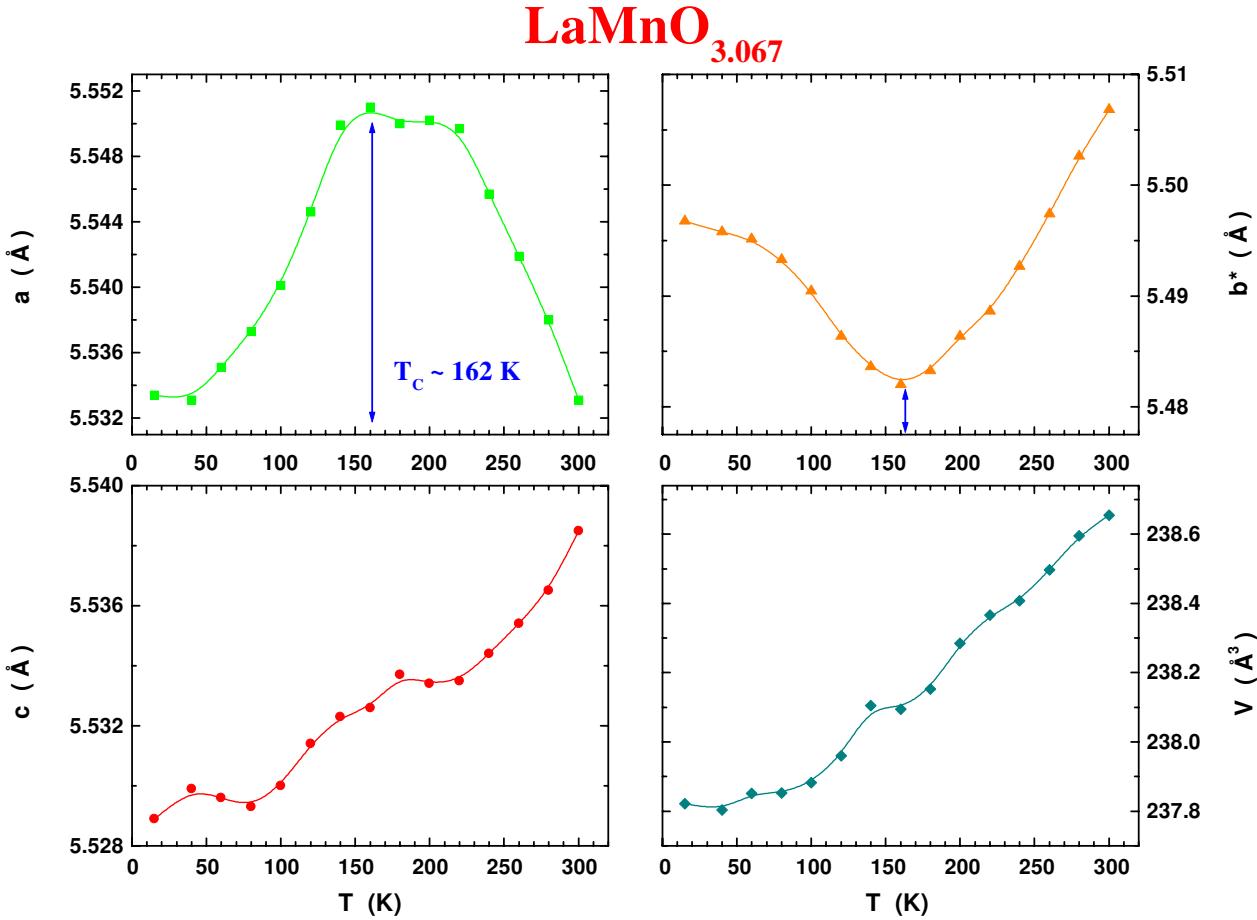


Figura 6.15: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{LaMnO}_{3.07}$.

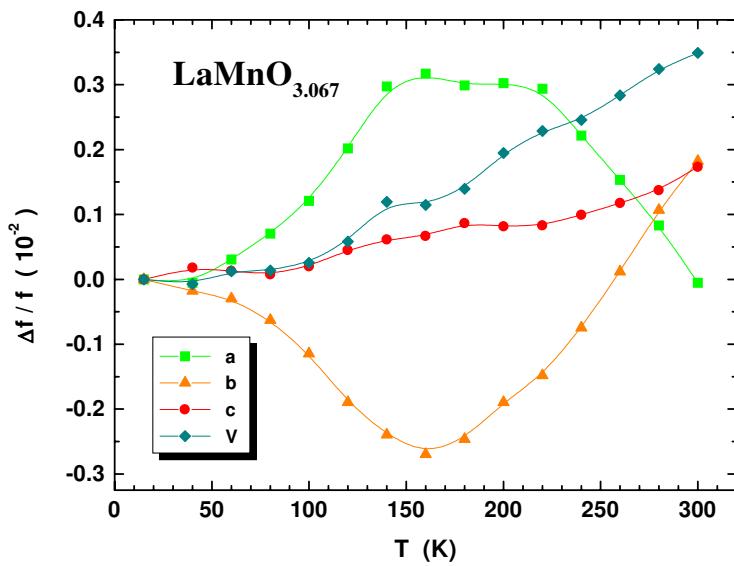
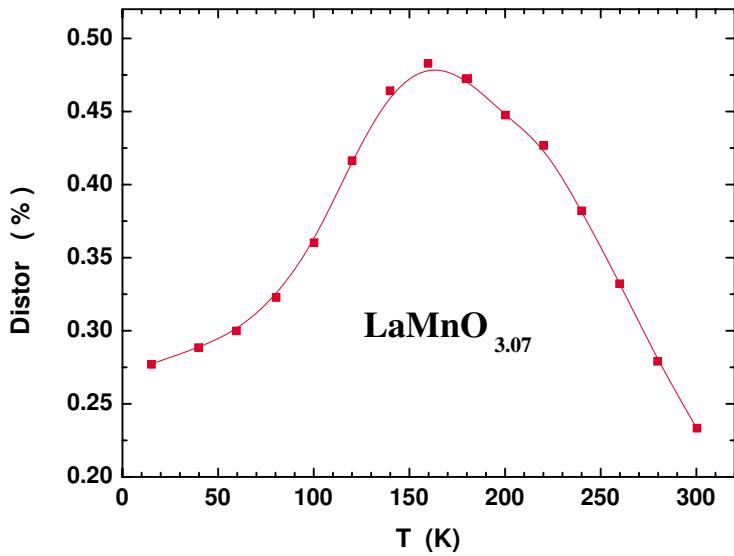
Figura 6.16: Expansão térmica do $\text{LaMnO}_{3.07}$.Figura 6.17: Distorção ortorrômbica do $\text{LaMnO}_{3.07}$.

Tabela 6.8: Parâmetros estruturais do composto $\text{LaMnO}_{3.07}$ no grupo espacial ortorrômbico $Pnma$ (No. 62).

	T (K)	300	15
a (Å)	5.5332(3)	5.5316(4)	
b (Å)	7.7880(2)	7.7741(2)	
c (Å)	5.5376(3)	5.5288(3)	
V (Å ³)	238.628(21)	237.758(22)	
La	($x, 1/4, z$)	x z	0.0230(3) 0.5049(8)
Mn	(0,0,0)		0.0262(2) 0.5021(11)
O(1)	($x, 1/4, z$)	x z	0.4931(29) 0.4334(41)
O(2)	(x, y, z)	x y z	0.2105(42) -0.0371(15) 0.2823(44)
			0.4971(24) 0.4259(34) 0.2144(31) -0.0376(12) 0.2744(35)
R_{Bragg} (%)		5.63	6.58
R_p (%)		6.33	6.25
R_{wp} (%)		8.07	7.94
S		1.14	1.15

6.5 $\text{LaMnO}_{3.09}$

O gráfico de Rietveld para este composto é mostrado na Fig. 6.18. Pode-se notar que não há separação das reflexões principais o que é um indício da pouca distorção na rede, contudo, a simetria ortorrômbica é determinada pela existência dos picos pequenos. Os parâmetros de rede b e c tem uma expansão térmica positiva em todo o intervalo de temperaturas medidas. Porém, as suas magnitudes são diferentes. No caso do parâmetro c ela tem uma variação quase constante em todo o intervalo, para o parâmetro b ela tem uma queda muito rápida entre 300 e 140 K para depois se estabilizar entre 140 e 15 K. O parâmetro a tem uma expansão térmica negativa entre 300 e 220 K, logo estabiliza-se entre 220 e 160 K para depois ter um expansão térmica positiva até 15 K.

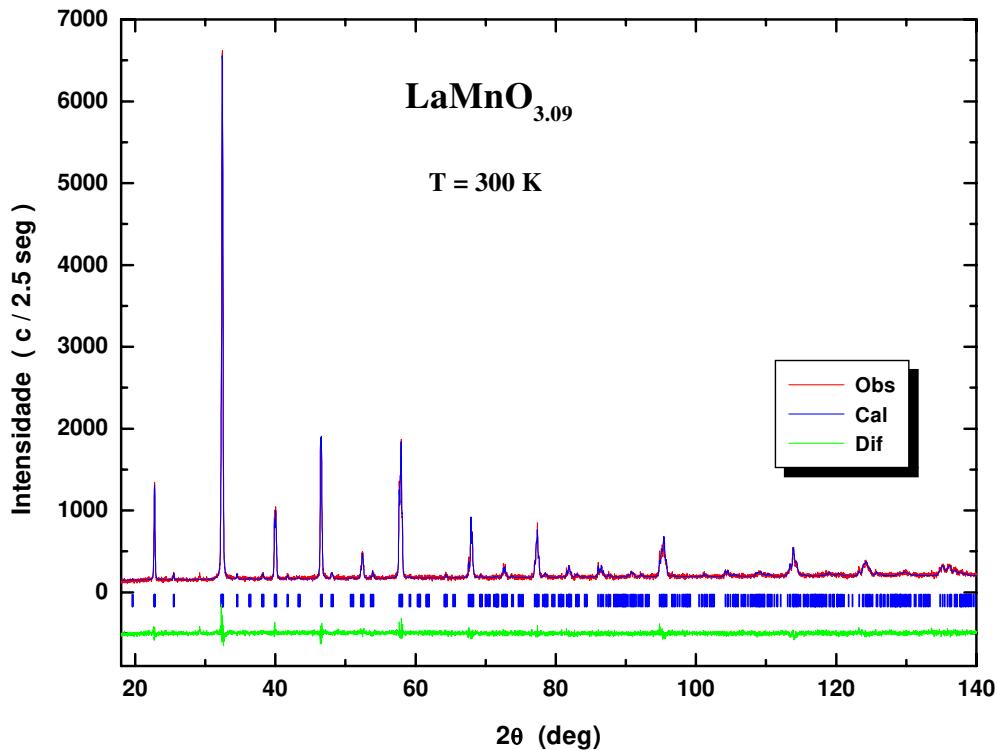


Figura 6.18: Gráfico de Rietveld do composto $\text{LaMnO}_{3.09}$. As pequenas barras verticais indicam a posição das reflexões de Bragg.

Tabela 6.9: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{LaMnO}_{3.09}$.

T (K)	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	V (\AA^3)
300	5.5034(2)	7.7912(3)	5.5394(2)	237.519(16)
280	5.5039(2)	7.7897(3)	5.5380(2)	237.435(17)
260	5.5036(2)	7.7880(3)	5.5368(2)	237.318(18)
240	5.5039(3)	7.7870(3)	5.5360(2)	237.265(18)
220	5.5048(2)	7.7843(3)	5.5346(2)	237.161(17)
200	5.5047(3)	7.7832(3)	5.5335(2)	237.076(18)
180	5.5049(3)	7.7818(3)	5.5328(2)	237.018(18)
160	5.5049(3)	7.7813(2)	5.5321(2)	236.965(18)
140	5.5040(3)	7.7804(4)	5.5311(2)	236.860(19)
120	5.5032(2)	7.7802(3)	5.5306(2)	236.796(17)
100	5.5027(3)	7.7805(3)	5.5303(2)	236.771(18)
80	5.5021(2)	7.7805(3)	5.5299(2)	236.730(17)
60	5.5021(2)	7.7800(3)	5.5297(2)	236.705(17)
40	5.5016(3)	7.7802(3)	5.5293(2)	236.673(18)
15	5.5013(3)	7.7795(3)	5.5290(2)	236.624(18)

Para o $\text{LaMnO}_{3.09}$ a expansão térmica do volume entre 300 e 150 K é determinada pelos parâmetros b e c ; já no intervalo 15 – 150 K, são os parâmetros a e c que determinam a expansão térmica do volume.

Surpreendentemente a distorção ortorrômbica (Fig. 6.21) muda o seu comportamento para este composto; agora ela diminui assim que abaixamos a temperatura, porém, a sua magnitude continua baixando.

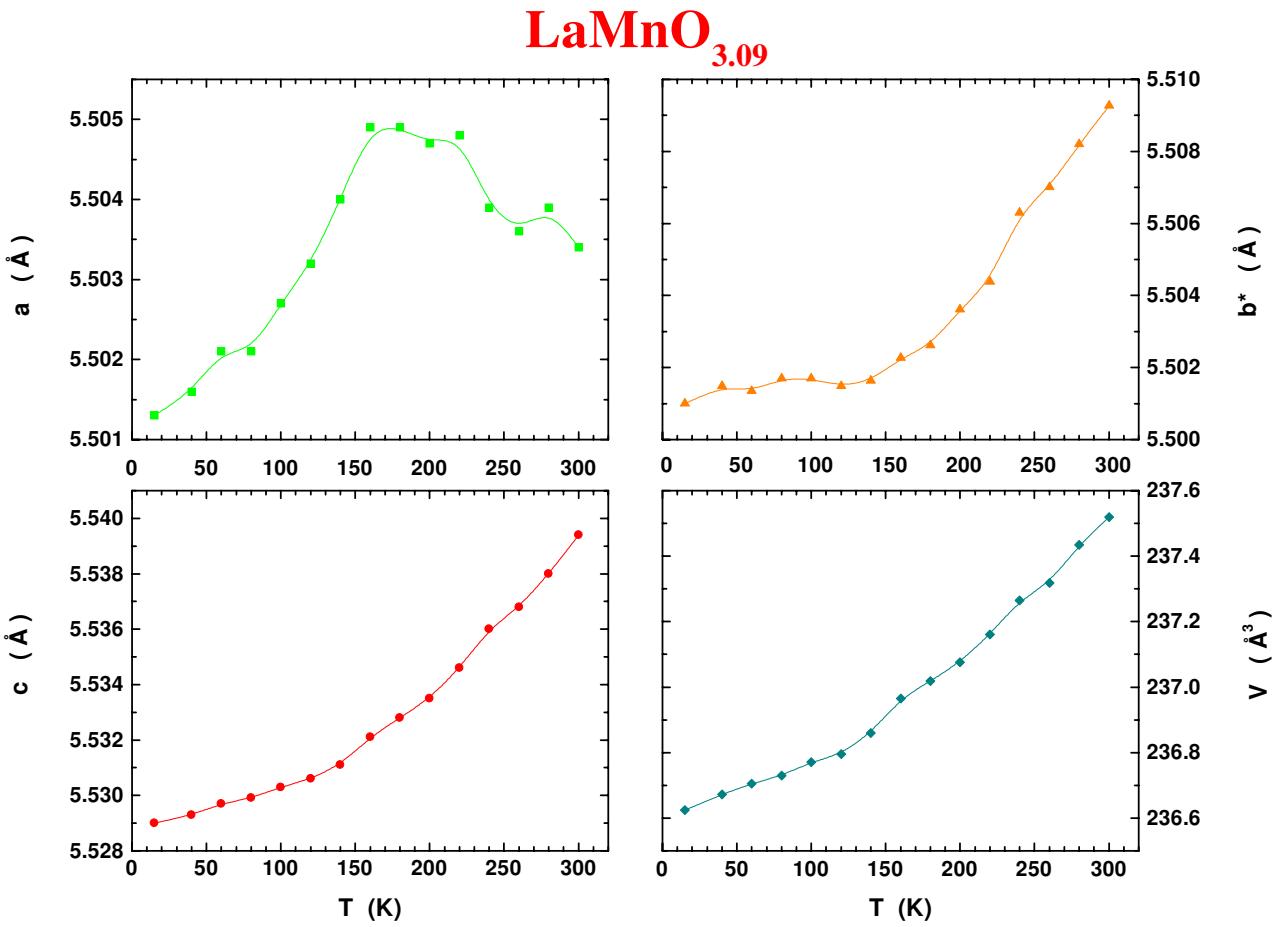


Figura 6.19: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{LaMnO}_{3.09}$.

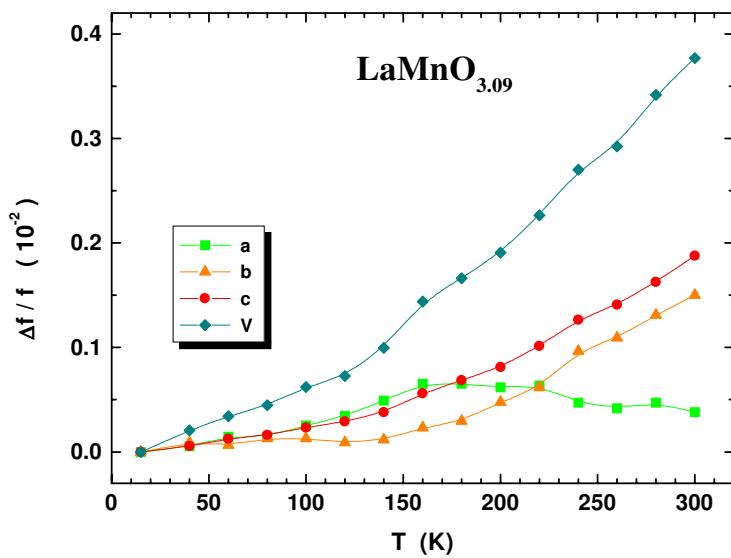
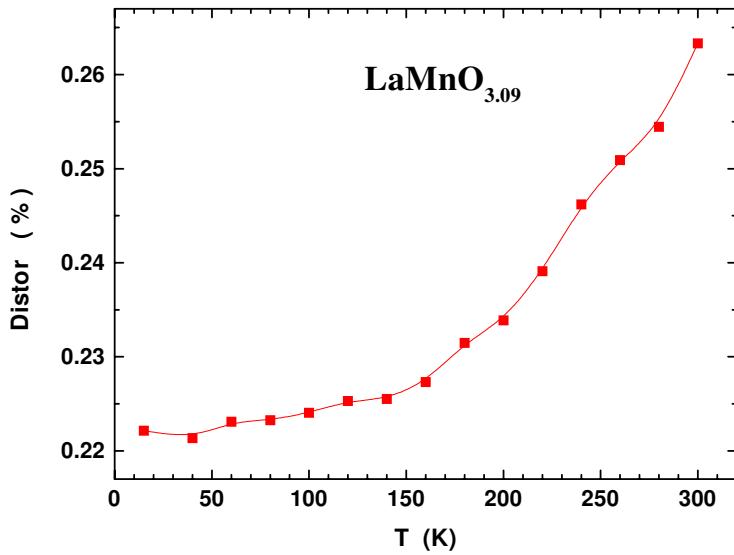
Figura 6.20: Expansão térmica do $\text{LaMnO}_{3.09}$.Figura 6.21: Distorção ortorrômbica do $\text{LaMnO}_{3.09}$.

Tabela 6.10: Parâmetros estruturais do composto $\text{LaMnO}_{3.09}$ no grupo espacial ortorrômbico $Pnma$ (No. 62).

	T (K)	300	15	
a (\AA)	5.5036(1)	5.5014(2)		
b (\AA)	7.7910(2)	7.7791(2)		
c (\AA)	5.5393(1)	5.5291(1)		
V (\AA^3)	237.518(8)	236.622(11)		
La	($x, 1/4, z$)	x z	0.0192(2) 0.4971(7)	0.0208(3) 0.4962(6)
Mn	(0,0,0)			
O(1)	($x, 1/4, z$)	x z	0.4949(25) 0.5526(28)	0.4779(36) 0.5652(37)
O(2)	(x, y, z)	x y z	0.2754(31) 0.0356(16) 0.2077(22)	0.2993(31) 0.0187(28) 0.2063(29)
R_{Bragg} (%)	7.51	17.92		
R_p (%)	5.89	7.31		
R_{wp} (%)	7.49	9.58		
S	1.14	1.43		

6.6 $\text{LaMnO}_{3.106}$

Na Fig. 6.22 mostramos o gráfico de Rietveld para este composto em $T = 300$ K. A separação das reflexões principais é característica da fase romboédrica pelo que inicialmente tentou-se refinar a estrutura considerando só esta fase. Uma detalhada revisão do difratograma mostrou uma assimetria nos picos das reflexões (110) e (104) pelo que incluímos a fase ortorrômbica. Desta forma, o refinamento melhorou muito. A proporção da fase romboédrica diminuiu muito rapidamente com a temperatura e em $T = 200$ K a sua fração molar foi de 4.73 %. Por isso, a partir de $T = 180$ K só consideramos a fase

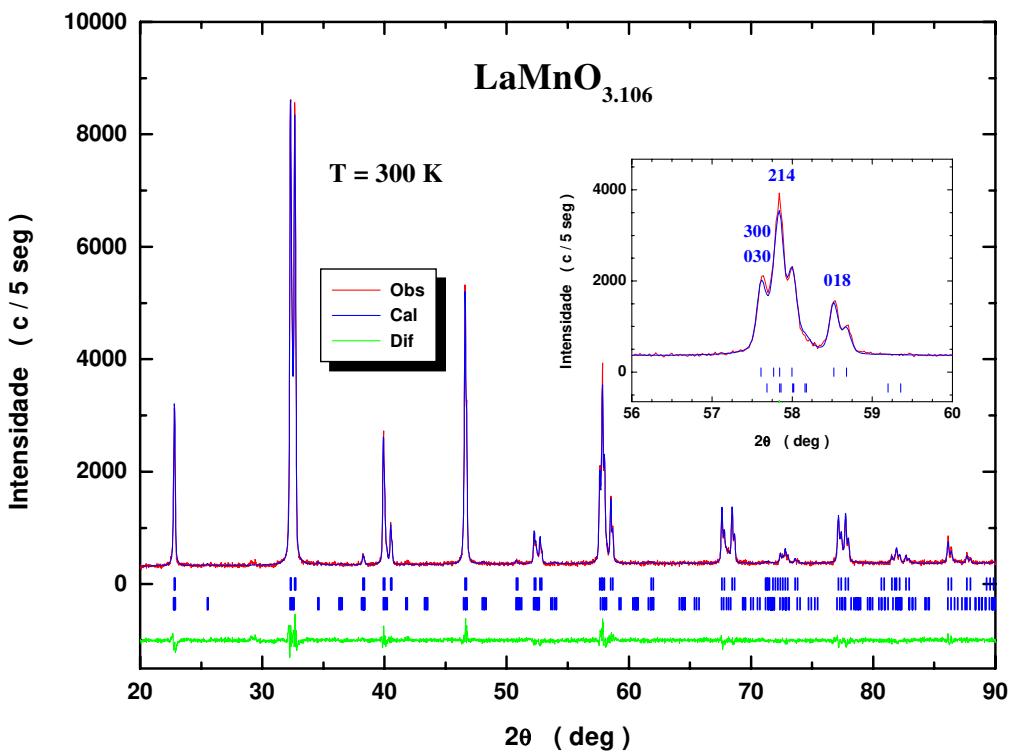


Figura 6.22: Gráfico de Rietveld do composto $\text{LaMnO}_{3.106}$. As pequenas barras verticais indicam a posição das reflexões de Bragg das fases romboédrica (fileira de cima) e ortorrômbica (fileira de embaixo). A inserção mostra parte do espectro com a indexação das reflexões da fase romboédrica; note-se que a reflexão (018) só pode ser gerada por esta fase.

Tabela 6.11: Parâmetros de rede e volume da cela unitária das fases ortorrômbica ($Pnma$) e romboédrica ($R\bar{3}c$) do composto $\text{LaMnO}_{3.106}$.

$Pnma$				
T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
300	5.4978(23)	7.7754(32)	5.5396(27)	236.019(180)
280	5.4938(10)	7.7778(14)	5.5376(11)	236.842(75)
260	5.4896(3)	7.7737(5)	5.5339(3)	236.601(25)
240	5.4889(3)	7.7732(4)	5.5341(3)	236.576(21)
220	5.4894(3)	7.7723(4)	5.5328(3)	236.657(20)
200	5.4892(3)	7.7712(4)	5.5320(2)	236.300(18)
180	5.4888(2)	7.7608(3)	5.5313(2)	236.024(18)
160	5.4880(2)	7.7700(3)	5.5309(2)	235.837(17)
140	5.4881(2)	7.7787(3)	5.5299(2)	235.716(17)
120	5.4879(2)	7.7686(3)	5.5293(2)	235.628(18)
100	5.4871(2)	7.7691(3)	5.5283(2)	235.397(17)
80	5.4865(2)	7.7683(3)	5.5282(2)	235.402(17)
60	5.4864(2)	7.7674(3)	5.5277(2)	235.307(17)
40	5.4860(2)	7.7672(3)	5.5276(2)	235.218(16)
15	5.4857(2)	7.7678(3)	5.5276(2)	235.183(17)

$R\bar{3}c$				
T (K)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Fração Molar
300	5.5342(5)	13.3412(32)	353.861(45)	67.88(19)
280	5.5366(4)	13.3389(14)	354.008(43)	57.41(10)
260	5.5376(12)	13.3403(5)	354.065(119)	24.51(12)
240	5.5194(17)	13.4292(4)	354.541(182)	36.22(23)
220	5.5295(29)	13.4597(4)	354.466(309)	9.82(19)
200	5.5318(24)	13.4788(4)	357.079(255)	4.73(11)

ortorrômbica. Na Fig. 6.23 mostramos os parâmetros de rede e o volume da cela unitária para a fase ortorrômbica. A coexistência de fases e o pouco tempo de contagem faz com que os valores obtidos para os parâmetros estruturais entre 300 e 260 K seja impreciso, porém, os parâmetros comportam-se segundo o esperado; ou seja, eles diminuem com a temperatura. A expansão térmica do volume (Fig. 6.24) tem um comportamento isotrópico; isto é o esperado porque neste composto a quantidade de Mn^{4+} , que não apresenta

Tabela 6.12: Parâmetros estruturais do composto $\text{LaMnO}_{3.106}$ no grupo espacial ortorrômbico $Pnma$ (No. 62).

	T (K)	300	15
a (\AA)	5.4966(2)	5.4857(1)	
b (\AA)	7.7790(2)	7.7674(1)	
c (\AA)	5.5382(2)	5.5274(1)	
V (\AA^3)	236.804(45)	235.516(6)	
La	($x, 1/4, z$)	x z	0.0203(10) 0.5161(12)
Mn	(0,0,0)		
O(1)	($x, 1/4, z$)	x z	0.5081(98) 0.5808(156)
O(2)	(x, y, z)	x y z	0.3141(61) 0.0039(74) 0.2275(99)
			0.4937(20) 0.5561(22) 0.2653(27) 0.0319(13) 0.2860(18)
R_{Bragg} (%)		5.71	4.58
R_p (%)		4.42	4.38
R_{wp} (%)		5.70	5.61
S		1.27	1.23

o efeito Jahn-Teller, é alta. A distorção ortorrômbica (Fig. 6.25) também comporta-se segundo o esperado, ou seja, ela diminui com a temperatura e tem um valor muito baixo. Na tabela 6.13 apresentamos os parâmetros estruturais para as fases ortorrômbica e romboédrica deste composto.

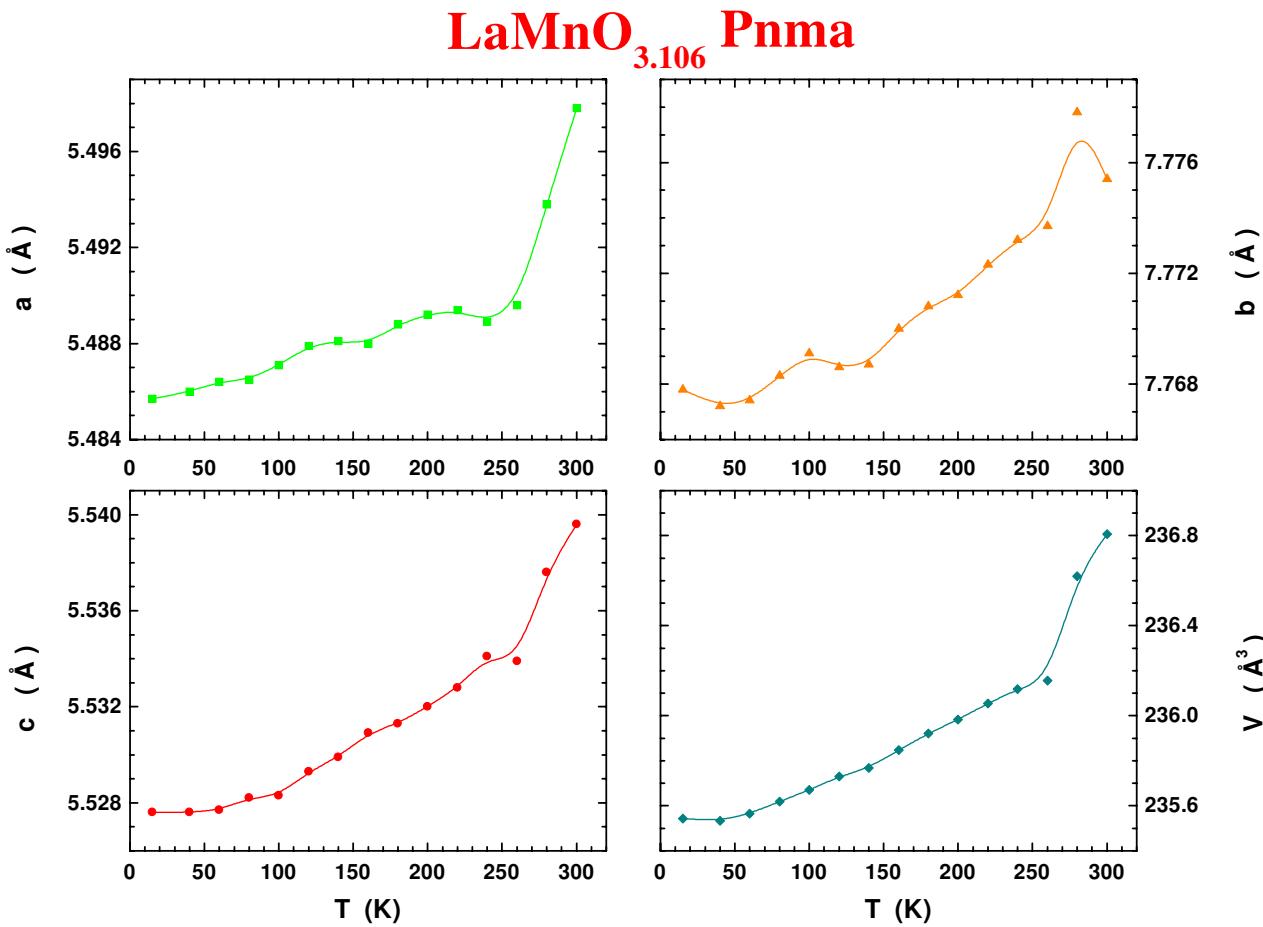


Figura 6.23: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{LaMnO}_{3.106}$.

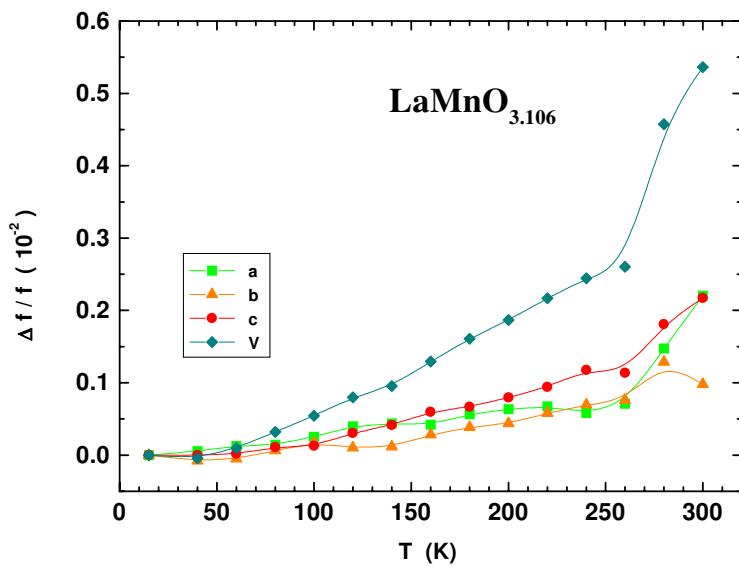


Figura 6.24: Expansão térmica da fase ortorrômbica do $\text{LaMnO}_{3.106}$.

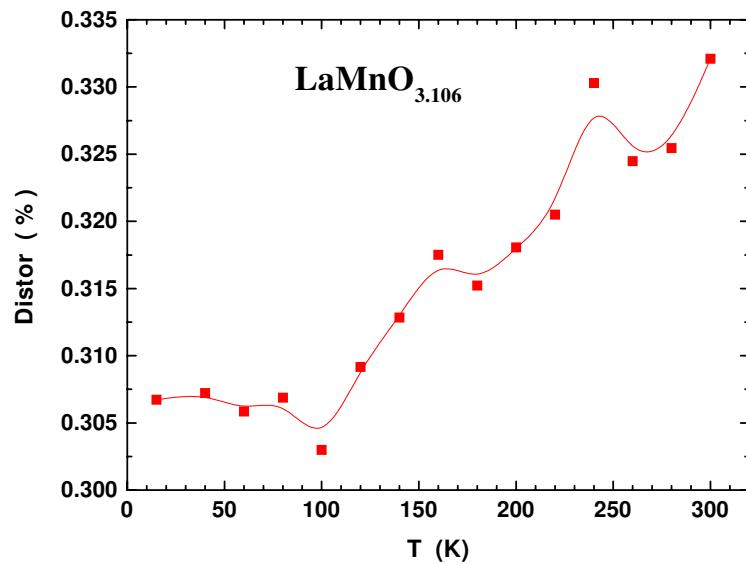


Figura 6.25: Distorção ortorrômbica do $\text{LaMnO}_{3.106}$.

6.7 $\text{LaMnO}_{3.14}$

O gráfico para este composto é mostrado na Fig. 6.26. Na inserção podemos observar a assimetria das reflexões da fase romboédrica, isto é um claro indício de que ainda há uma proporção de fase ortorrômbica. Neste caso a coexistência de fases manteve-se em todo o intervalo de temperaturas medidas. O baixo tempo de contagem e a coexistência de fases faz com que a precisão dos parâmetros estruturais refinados seja menor, isto pode-se ver nas Figs. 6.27 e 6.28 onde a oscilação dos parâmetros principalmente para a fase ortorrômbica é evidente. A temperatura da transição estrutural foi considerada aquela onde o refinamento dá 50 % em fração molar para cada fase, esta temperatura é $T \sim 145$ K. Devido à baixa estatística de contagem

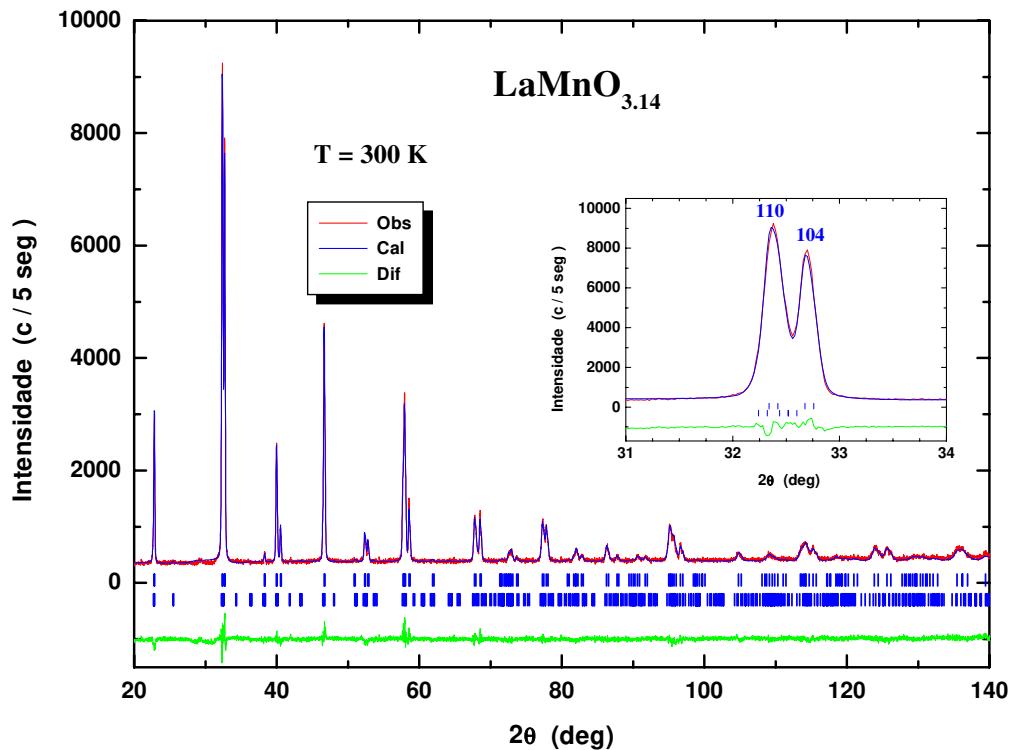


Figura 6.26: Gráfico de Rietveld do composto $\text{LaMnO}_{3.14}$. As pequenas barras verticais indicam a posição das reflexões de Bragg das fases romboédrica $R\bar{3}c$ (fileira de cima) e ortorrômbica $Pnma$ (fileira de embaixo).

Tabela 6.13: Parâmetros de rede e volume da cela unitária das fases ortorrômbica ($Pnma$) e romboédrica ($R\bar{3}c$) do composto $\text{LaMnO}_{3.14}$.

$Pnma$				
T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
300	5.5435(13)	7.7793(21)	5.4967(16)	237.019(110)
280	5.5407(13)	7.7809(19)	5.4967(14)	236.842(102)
260	5.5361(14)	7.7748(19)	5.4970(14)	236.601(102)
240	5.5358(10)	7.7787(15)	5.4940(11)	236.576(78)
220	5.5360(11)	7.7777(17)	5.4963(11)	236.657(85)
200	5.5323(10)	7.7714(14)	5.4962(10)	236.300(76)
180	5.5333(9)	7.7698(14)	5.4899(9)	236.024(69)
160	5.5311(10)	7.7718(15)	5.4862(11)	235.837(78)
140	5.5283(9)	7.7713(13)	5.4866(8)	235.716(67)
120	5.5281(8)	7.7695(12)	5.4860(8)	235.628(61)
100	5.5279(7)	7.7669(11)	5.4827(7)	235.397(54)
80	5.5269(7)	7.7676(11)	5.4834(7)	235.402(53)
60	5.5260(8)	7.7660(11)	5.4832(7)	235.307(54)
40	5.5250(7)	7.7650(11)	5.4827(7)	235.218(53)
15	5.5249(8)	7.7645(11)	5.4824(7)	235.183(57)

$R\bar{3}c$				
T (K)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Fração Molar
300	5.5255(7)	13.3317(9)	352.491(65)	74.35(17)
280	5.5259(6)	13.3297(8)	352.432(60)	63.78(14)
260	5.5236(7)	13.3255(9)	352.147(64)	57.56(14)
240	5.5225(7)	13.3216(9)	351.887(65)	65.86(14)
220	5.5221(6)	13.3177(9)	351.731(60)	54.39(12)
200	5.5221(7)	13.3133(9)	351.585(68)	56.83(13)
180	5.5197(6)	13.3087(9)	351.217(62)	53.68(12)
160	5.5195(7)	13.3039(10)	351.039(71)	44.43(12)
140	5.5200(7)	13.3012(10)	350.986(67)	47.01(11)
120	5.5187(7)	13.2984(10)	350.780(72)	43.26(11)
100	5.5180(7)	13.2926(10)	350.535(70)	35.80(9)
80	5.5181(7)	13.2919(10)	350.501(72)	37.74(10)
60	5.5169(8)	13.2896(11)	350.322(75)	37.55(10)
40	5.5174(7)	13.2877(10)	350.291(69)	37.54(9)
15	5.5178(8)	13.2887(12)	350.372(82)	39.78(11)

Tabela 6.14: Parâmetros estruturais do composto $\text{LaMnO}_{3.14}$ no grupo espacial ortorrômbico $Pnma$ (No. 62).

	T (K)	300	15
a (Å)	5.4973(6)	5.4817(2)	
b (Å)	7.7828(8)	7.7654(4)	
c (Å)	5.5410(5)	5.5254(3)	
V (Å ³)	237.069(43)	235.203(19)	
La	($x, 1/4, z$)	x z	0.0207(9) 0.5148(11)
Mn	(0,0,0)		
O(1)	($x, 1/4, z$)	x z	0.5572(91) 0.5941(102)
O(2)	(x, y, z)	x y z	0.2654(95) 0.0212(74) 0.2952(80)
R_{Bragg} (%)		7.27	5.46
R_p (%)		4.35	4.27
R_{wp} (%)		5.52	5.50
S		1.24	1.23

é difícil estabelecer com certeza esta temperatura. A expansão térmica do volume e a distorção ortorrômbica comportam-se segundo o esperado, mas, também apresentam oscilações (Figs. 6.29 e 6.30).

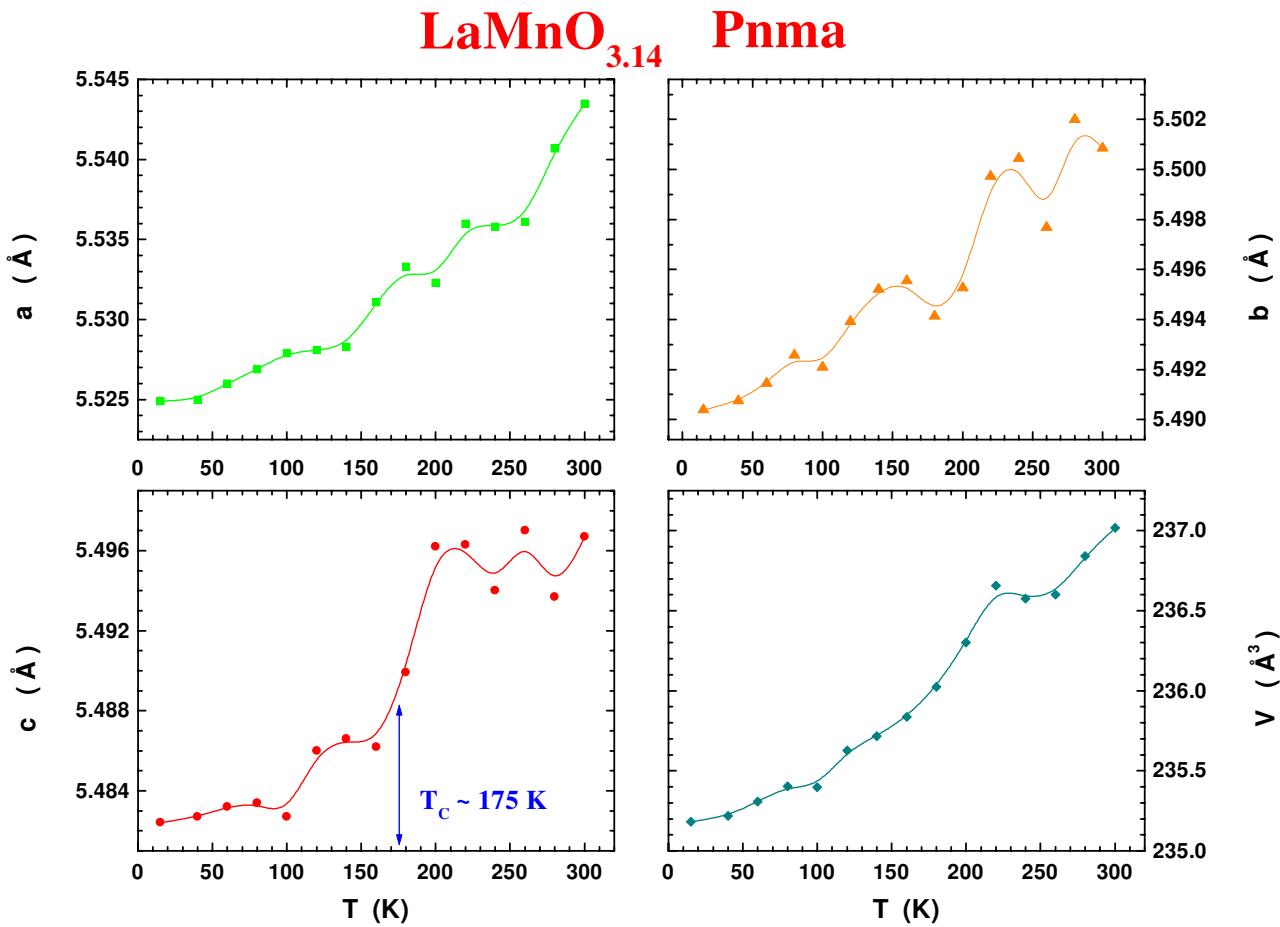


Figura 6.27: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{LaMnO}_{3.14}$. Fase ortorrômbica.

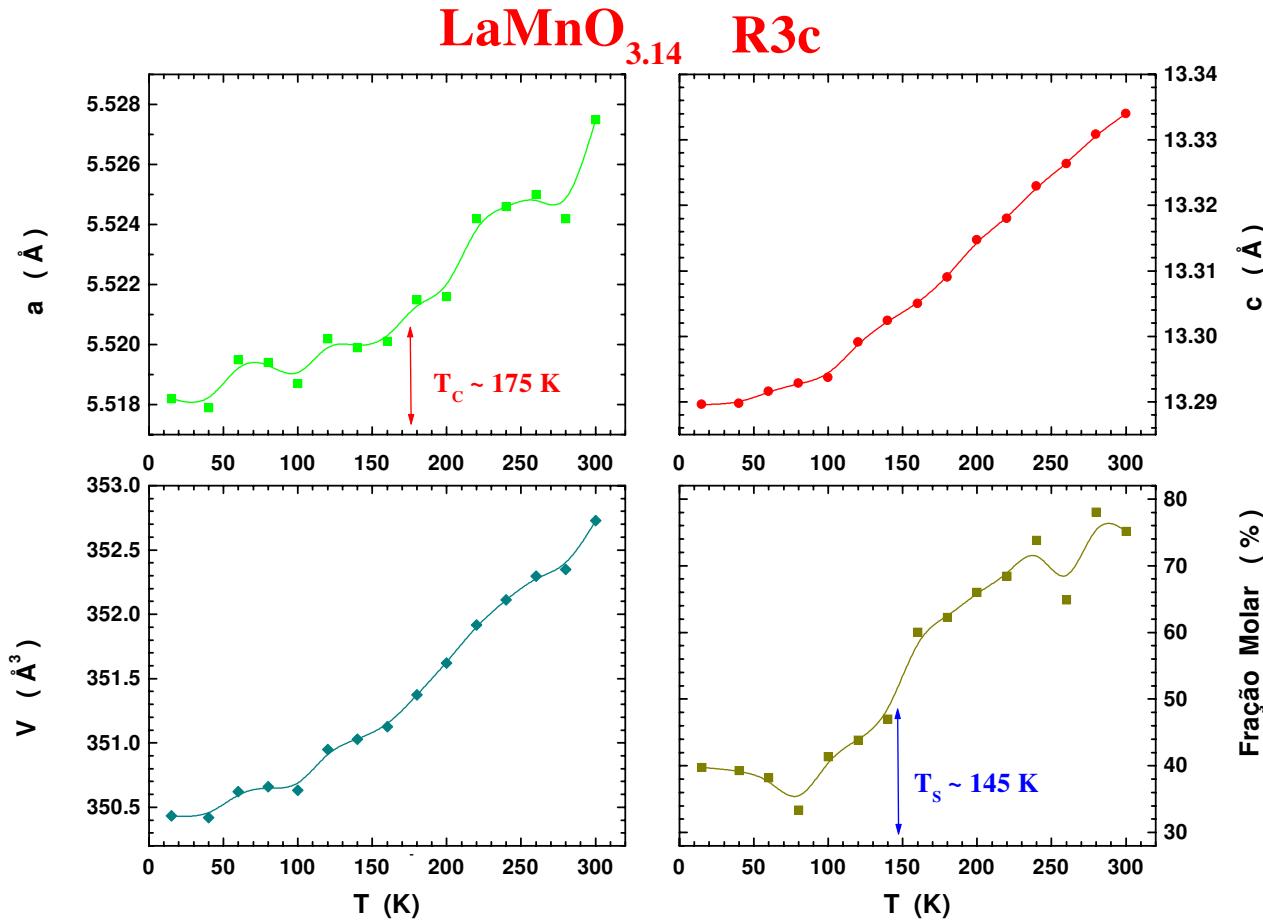


Figura 6.28: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{LaMnO}_{3.14}$. Fase romboédrica.

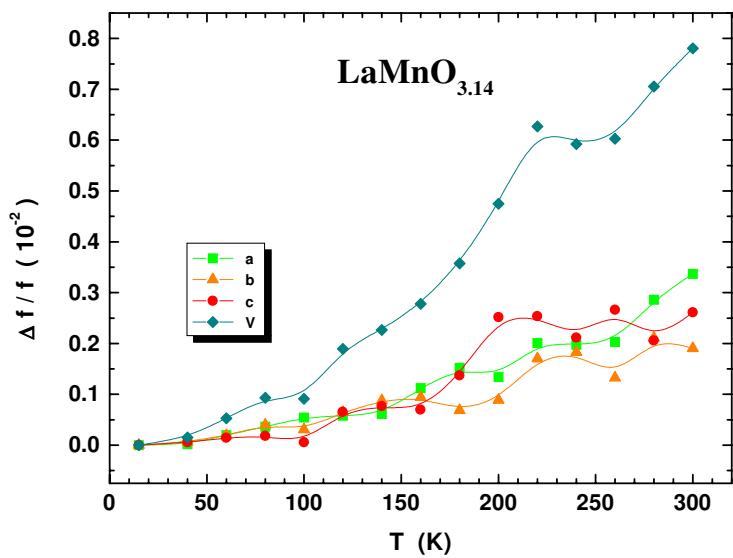


Figura 6.29: Expansão térmica da fase ortorrômbica do $\text{LaMnO}_{3.14}$.

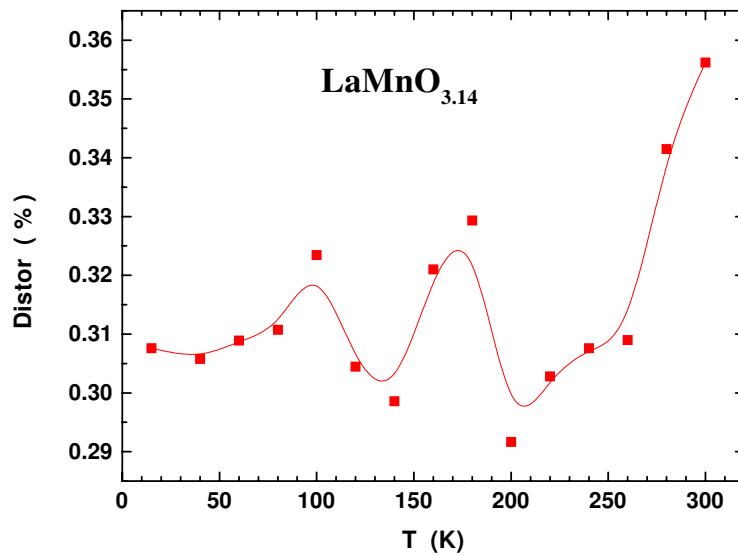


Figura 6.30: Distorção ortorrômbica do $\text{LaMnO}_{3.14}$.

A distorção ortorrômbica (definida pela eq. 2.2) em função da estequiometria de oxigênio é mostrada na Fig. 6.31. Nela podemos observar que a distorção ortorrômbica apresenta duas regiões de comportamentos diferentes, para $0 \leq \delta \leq 0.07$ ela diminui sensivelmente quando δ aumenta e, para $0.07 \leq \delta \leq 0.14$ a sua variação é mínima.

A variação dos parâmetros de rede e do volume da cela unitária em função da estequiometria em 15 e 300 K é apresentada na Fig. 6.32. Pode-se observar que o parâmetro a varia muito drasticamente com o δ e que, este é o parâmetro que domina a variação do volume da cela unitária. O parâmetro b aumenta com o δ . Porém, a magnitude da sua variação é menor que no caso do parâmetro a . Surpreendentemente, o parâmetro c quase não varia com o δ . O volume da cela unitária diminui com o δ até $\delta = 0.106$, depois ele se mantém quase constante. Claramente a estequiometria de oxigênio causa um efeito anisotrópico sobre os parâmetros de rede.

Os parâmetros de rede tem diferentes comportamentos com a estequiometria e a temperatura. O parâmetro c , que para $T = 300$ K quase não varia com a estequiometria (δ), tem um comportamento térmico que depende dela. Para $\delta = 0.00$ c varia muito pouco e o seu aporte na expansão térmica do

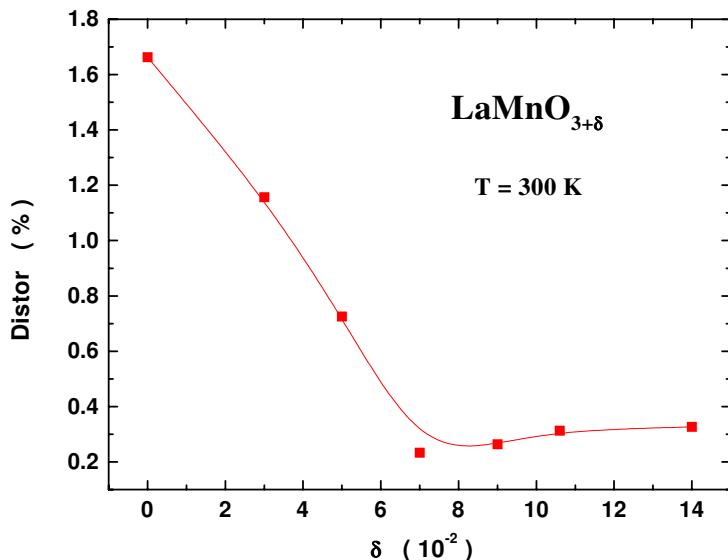


Figura 6.31: Distorção ortorrômbica em função da estequiometria para os compostos $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ em $T = 300$ K.

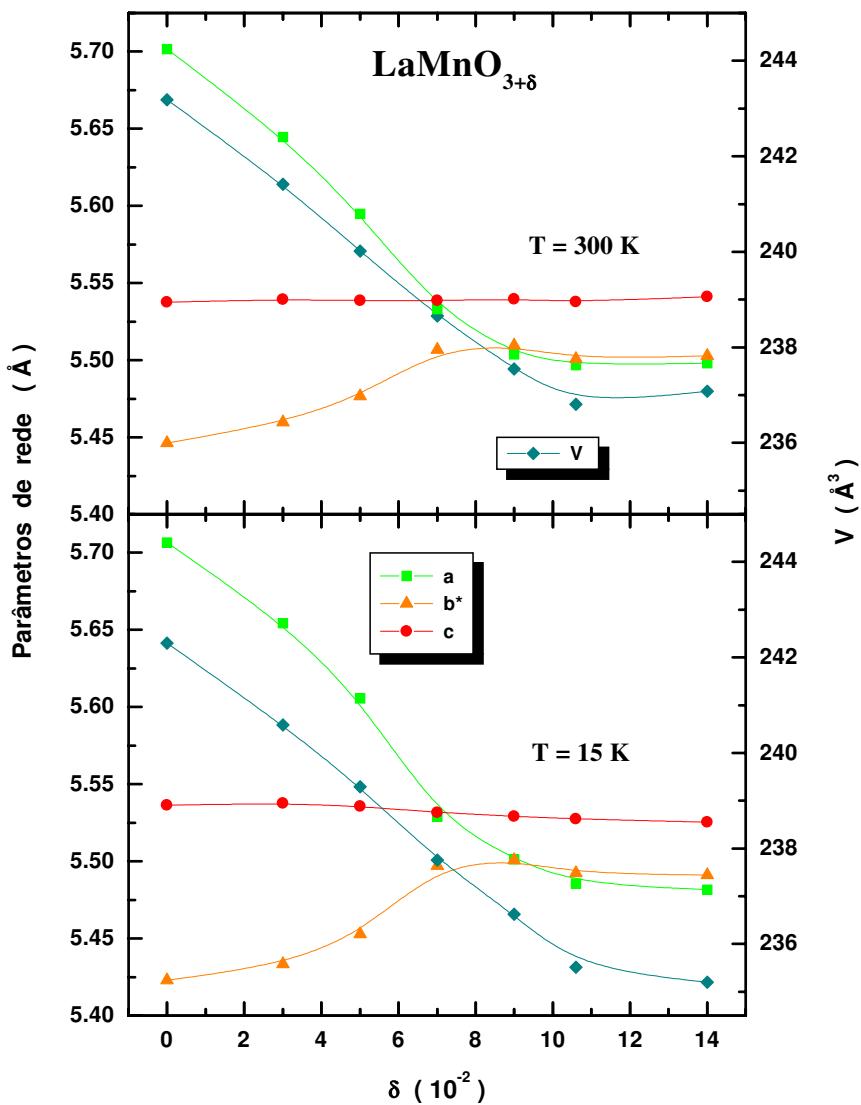


Figura 6.32: Parâmetros estruturais (grupo espacial $Pnma$, $b^* = b/\sqrt{2}$) em função da estequiometria para os compostos $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ em 300 e 15 K.

volume é mínimo ($\Delta c/c \sim 0.02\%$). Porém, para $\delta = 0.09$ c é o parâmetro que domina a expansão térmica do volume ($\Delta c/c \sim 0.18\%$).

O volume da cela unitária e a distorção ortorrômbica diminuem com o aumento de δ , isto se justifica porque há uma maior quantidade do íon Mn^{4+} , que tem um raio iônico menor que o do íon Mn^{3+} e não tem efeito Jahn-Teller.

Para $\delta \geq 0.106$ em $T = 300$ K há uma coexistência das fases ortorrômbica e romboédrica, diminuindo a proporção da última em baixas temperaturas.

6.8 Conclusões

- Os parâmetros de rede das diferentes composições estudadas tem diferentes comportamentos com a estequiometria e a temperatura.
- O volume da cela unitária e a distorção ortorrômbica diminuem com o incremento de δ .
- Para $\delta = 0.067$ os parâmetros de rede apresentam drásticas anomalias possivelmente associadas ao efeito de ordenamento de carga.
- Para $\delta \geq 0.106$ há uma coexistência das fases romboédrica ($R\bar{3}c$) e ortorrômbica $Pnma$.
- Em $T = 300$ K o parâmetro de rede c é pouco sensível à mudança na estequiometria.
- A distorção ortorrômbica tem duas regiões de comportamento diferentes: Para $0 \leq \delta \leq 0.05$ ela aumenta assim que a temperatura diminui. Para $0.09 \leq \delta \leq 0.14$ a distorção diminui com a temperatura. Para $\delta = 0.07$, assim que a temperatura diminui, ela aumenta e depois diminui apresentando um máximo em $T \sim 150$ K possivelmente associado ao ordenamento de carga.

Capítulo 7

A Estrutura do Sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Neste capítulo estudaremos o efeito da dopagem eletrônica nas propriedades estruturais da série $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.0, 2/3, 1/2, 4/5, 0.97$, e 1.0). Esta série de compostos é particularmente importante porque possibilita o estudo do efeito da dopagem eletrônica através de todo o intervalo $0 \leq x \leq 1$; isto corresponde a todas as valências formais do manganês, desde o Mn^{3+} até o Mn^{4+} , com só uma pequena variação da razão entre os raios iônicos dos sítios A e B devido ao fato que os raios iônicos do La^{3+} e Ca^{2+} são quase idênticos [24]. A concentração de Mn^{4+} que pode ser obtida num composto não dopado, $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ por exemplo, é limitada, e para obter composições com mais que 35 % de Mn^{4+} , a dopagem com íons divalentes (Ca, Ba ou Sr) se faz necessária.

Os primeiros estudos estruturais sistemáticos para esta série foram reportados no excelente trabalho experimental de Wollan e Koehler [2] usando a técnica de difração de nêutrons, já em 1955. O primeiro diagrama de fases para este sistema foi publicado no mesmo ano por Goodenough [107] que usando um modelo semicovalente para o acoplamento Mn^{3+} e Mn^{4+} antecipou a existência de cinco fases, definiu o seu intervalo de composições, a sua estrutura cristalina e magnética, e as propriedades da condutividade. Mais recentemente um diagrama de fases foi publicado por Schiffer *et al.* [108]; os resultados destes dois estudos têm uma concordância notável, com tudo a pesquisa desta serie ainda e um tema aberto. Os compostos desta série com $x \leq 0.5$ tem sido muito estudados devido ao fato que nesta região se tem o $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, o composto com a maior magnetoresistência

reportada; para $x \leq 0.5$ a dopagem com Ca faz com que apareça o Mn^{4+} , isto é, o efeito da dopagem e criar buracos. Porém, muita pouca pesquisa tem sido feita nos compostos dopados com elétrons ($x \sim 1$) e há poucos estudos dos parâmetros estruturais em função da temperatura nesta região de dopagem. O nosso estudo tenta aliviar esta carência e incide principalmente nos compostos dopados com elétrons.

LaMnO_3 , o composto extremo da série ($x = 0$), é isolante em todas as temperaturas e a sua estrutura magnética a baixas temperaturas tem sido reportada como ferromagnética, antiferromagnética ou uma mistura das duas. Entre $0.2 < x < 0.45$ o sistema é ferromagnético metálico a baixas temperaturas, e apresenta efeitos de MRC perto de T_C . Para altos níveis de dopagem ($x > 0.5$) o sistema é antiferromagnético a baixas temperaturas e, numa estreita região ao redor de $x = 0.5$ uma competição entre os dois tipos de ordenamento magnético é observada [109]. Quando $x \sim 1$ os compostos tem o manganês principalmente no estado tetravalente (Mn^{4+}), que não tem a distorção Jahn-Teller, e a rede tem pouca distorção; além do que a magnetoresistência colossal é muito baixa.

Mesmo tendo pouca distorção todos os compostos desta série pertencem ao grupo espacial ortorrômbico *Pnma* (No. 62).

A amostra $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ foi crescida pelo Dr. S. B. Oseroff em San Diego State University, EUA. O método de crescimento foi reação em estado sólido a 1200 °C por 24 h. repetidas vezes com moagens intermediárias. As amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.97$ e 1.0) foram crescidas pelo Dr. J. J. Neumeier em Florida Atlantic University, EUA. O método de crescimento foi reação de estado sólido, esquentando misturas estequimétricas de La_2O_3 , CaCO_3 e MnO_2 a 1100 °C (12 h.) e 1300 °C (20 h.) com moagens intermediárias, pressionadas em pastilhas, reagidas a 1325 °C (20 h.), moídas novamente, pressionadas em pastilhas, reagidas a 1325 °C (20 h.), e esfriadas lentamente a 0.5 °C/min à temperatura ambiente [110].

Os compostos LaMnO_3 e $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ foram estudados em outros capítulos, porém, os seus parâmetros estruturais são considerados aqui para fins de comparação.

7.1 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

Este composto é paramagnético isolante em altas temperaturas; baixando a temperatura ele vira ferromagnético ($T_C \sim 225$ K) e depois antiferromagnético ($T_N \sim 155$ K) [19]. O $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ tem sido extensamente estudado pela variedade de transições magnéticas em função da temperatura que ele apresenta [108]; particularmente importante é o excelente estudo de Radaelli *et al.* [111] usando radiação síncrotron e difração de nêutrons. As medidas para este composto foram as iniciais neste trabalho de tese; elas foram feitas com um tempo de 0.5 seg/passo para testar o tempo de medida mínimo com o qual conseguia-se fazer refinamentos razoáveis dos parâmetros

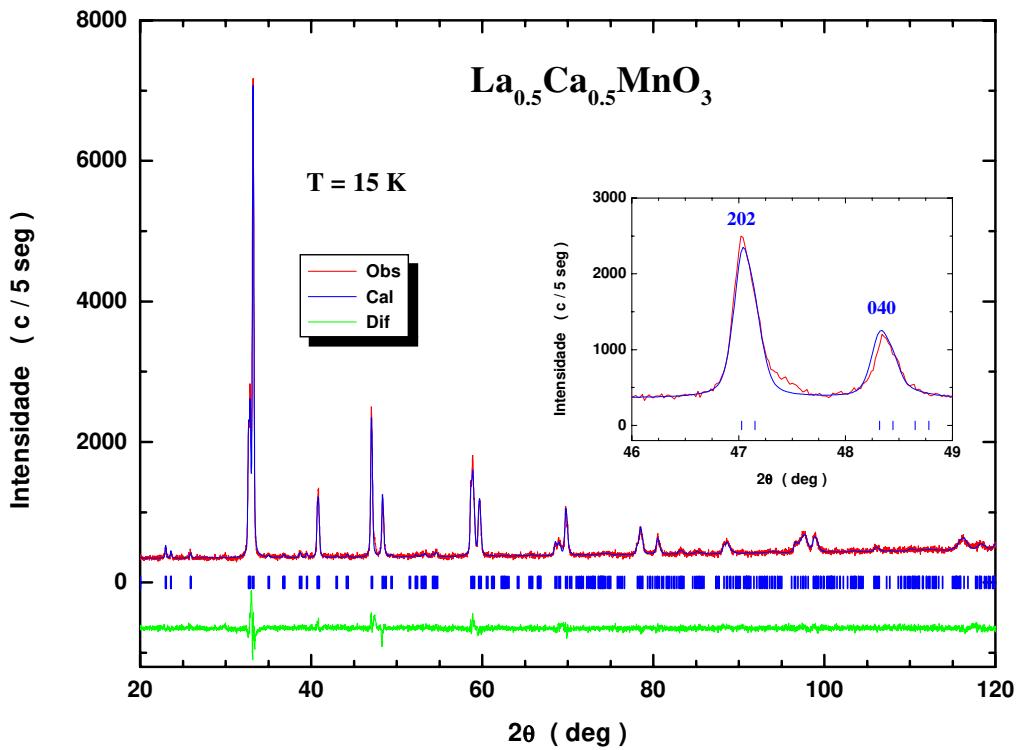


Figura 7.1: Gráfico de Rietveld do composto $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. As pequenas barras verticais indicam a posição das reflexões de Bragg. A inserção mostra a separação das reflexões (202) e (040) em baixas temperaturas, isto indica a forte distorção da cela associada ao ordenamento de carga.

Tabela 7.1: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$; esfriando e aquecendo.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
300	5.4177	7.6371	5.4298	224.661
255	5.4185	7.6315	5.4282	224.464
240	5.4181	7.6276	5.4280	224.322
220	5.4191	7.6210	5.4291	224.218
200	5.4273	7.6070	5.4312	224.227
180	5.4300	7.5872	5.4322	223.800
160	5.4377	7.5542	5.4284	223.986
140	5.4342	7.5271	5.4648	223.531
90	5.4388	7.5201	5.4687	223.674
50	5.4383	7.5181	5.4690	223.601
15	5.4372	7.5188	5.4675	223.518
15	5.4384	7.5244	5.4687	223.783
50	5.4384	7.5230	5.4693	223.766
90	5.4390	7.5215	5.4705	223.795
140	5.4387	7.5213	5.4681	223.677
160	5.4388	7.5247	5.4707	223.891
180	5.4395	7.5264	5.4704	223.956
200	5.4377	7.5356	5.4670	224.019
220	5.4287	7.5816	5.4424	224.003
240	5.4210	7.6150	5.4300	224.200
255	5.4196	7.6276	5.4296	224.452
300	5.4178	7.6368	5.4305	224.685

de rede, isto porque uma seqüência de medidas abaixando e subindo a temperatura no intervalo 15 – 300 K e com medidas a cada 20 K demorava 4 dias.

Na Fig. 7.2 apresentamos os parâmetros de rede em função da temperatura. Em todo o intervalo de temperaturas medidas se mantém a relação $c > a > b/\sqrt{2}$; porém, em baixas temperaturas as diferenças são maiores. Os parâmetros apresentam grandes mudanças na região entre T_C e T_N , com o drástico aumento de a e c e a correspondente diminuição do parâmetro b ; além disso, eles apresentam histerese nesta região. Os nossos resultados reproduzem qualitativamente bem o comportamento reportado por Radaelli

Tabela 7.2: Parâmetros estruturais do composto $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ no grupo espacial ortorrômbico $Pnma$ (No. 62).

	T (K)	300	15
a (Å)	5.4174(2)	5.4384(2)	
b (Å)	7.6369(2)	7.5187(3)	
c (Å)	5.4288(2)	5.4687(2)	
V (Å ³)	224.602(13)	223.613(15)	
La/Ca	($x, 1/4, z$)	x z	0.0184(3) 0.5017(13)
Mn	(0,0,0)		
O(1)	($x, 1/4, z$)	x z	0.4950(23) 0.5368(38)
O(2)	(x, y, z)	x y z	0.2752(31) 0.0416(9) 0.2142(25)
	R_{Bragg} (%)	7.11	7.62
	R_p (%)	3.91	4.63
	R_{wp} (%)	4.97	6.09
	S	1.16	1.32

et al. [111]. A distorção ortorrômbica (vide Fig. 7.3) também reflete as drásticas mudanças nos parâmetros de rede, além do que, a histerese nesse. Porém, nota-se diferenças nos comportamentos abaixando e subindo a temperatura e, no ultimo caso as mudanças são mais drásticas

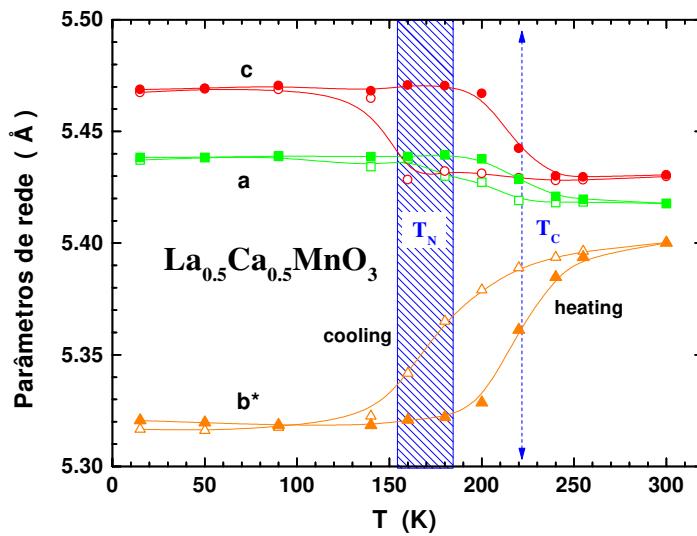


Figura 7.2: Parâmetros de rede em função da temperatura para o $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Os símbolos abertos (cheios) indicam os dados obtidos esfriando (aquecendo) a amostra. A área hachurada representa a largura da histerese na magnetização e, T_C e T_N as temperaturas de Curie e Néel respectivamente (tomadas da Ref. [111]).

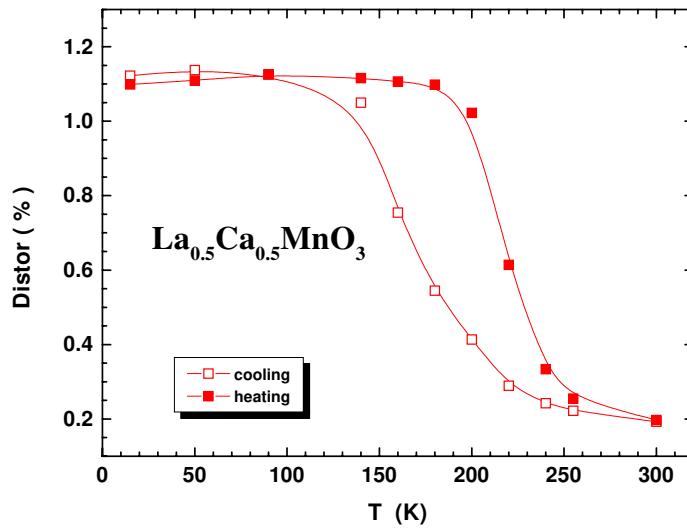


Figura 7.3: Distorção ortorrômbica do $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ esfriando (símbolos abertos) e aquecendo (símbolos cheios).

7.2 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$

Devido ao valor alto e comensurável da dopagem ($x = 4/5$), há também um valor comensurável para a razão entre os íons manganês ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}=1/4$) e existe a possibilidade de ordenamento de carga neste composto, então, espera-se que possa haver uma histerese no comportamento dos parâmetros de rede; por este motivo fizemos as medidas esfriando e aquecendo.

Para este composto os difratogramas apresentam picos muito largos, os refinamentos tem residuais altos, e os parâmetros refinados apresentam desvios padrão grandes.

Como o refinamento com o grupo espacial ortorrômbico $Pnma$ não foi muito estável, tentamos o refinamento com outros grupos espaciais. Na tabela 7.3 reportamos os residuais dos refinamentos feitos com uma fase ortorrômbica $Pnma$ (No. 62), uma fase monoclínica $P2_1/m$ (No. 11) e duas fases ortorrômbicas $Pnma$ em 140 K.

Os grupos espaciais ortorrômbico $Pnma$ e monoclínico $P2_1/m$ produziram refinamentos da mesma qualidade e com residuais do mesmo valor, por isso, aqui também reportamos os valores dos parâmetros estruturais segundo o refinamento com o grupo $P2_1/m$ como outra possível estrutura para este composto. Infelizmente, devido às limitações na resolução das nossas medidas, não foi possível ter uma definição a respeito do grupo espacial para este composto.

No refinamento com duas fases ortorrômbicas $Pmna$ com parâmetros estruturais diferentes, ainda que os residuais apresentam uma melhoria, os resultados são duvidosos pelo fato que o refinamento é instável e porque uma fase apresenta uma fração muito maior que a outra.

Tabela 7.3: Residuais dos refinamentos com diferentes grupos espaciais do composto $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ em 140 K.

	R_p	R_{wp}	R_{exp}	S
$Pnma$	4.07	5.39	3.91	1.38
$P2_1/m$	4.03	5.34	3.90	1.37
$Pnma$ 2*	3.83	4.95	3.90	1.27

* duas fases.

7.2.1 Grupo Espacial Ortorrômbico $Pnma$

Na Fig. 7.4 mostramos o gráfico de Rietveld em $T = 300$ K para este composto; pode-se observar que não há separação das reflexões principais, o que indica a pouca distorção da rede nesta temperatura.

Os parâmetros de rede em função da temperatura são mostrados na Fig. 7.5. Pode-se ver que, abaixando a temperatura, os parâmetros mantém-se constantes entre 300 e 200 K, depois sofrem drásticas mudanças no intervalo 200 – 120 K para logo se manter novamente constantes até 15 K. Sobindo a temperatura, o comportamento é muito parecido, com a diferença que se tem uma histerese entre 180 e 240 K; porém, a dificuldade de se ter um refinamento estável faz com que qualquer afirmação a respeito dos parâmetros

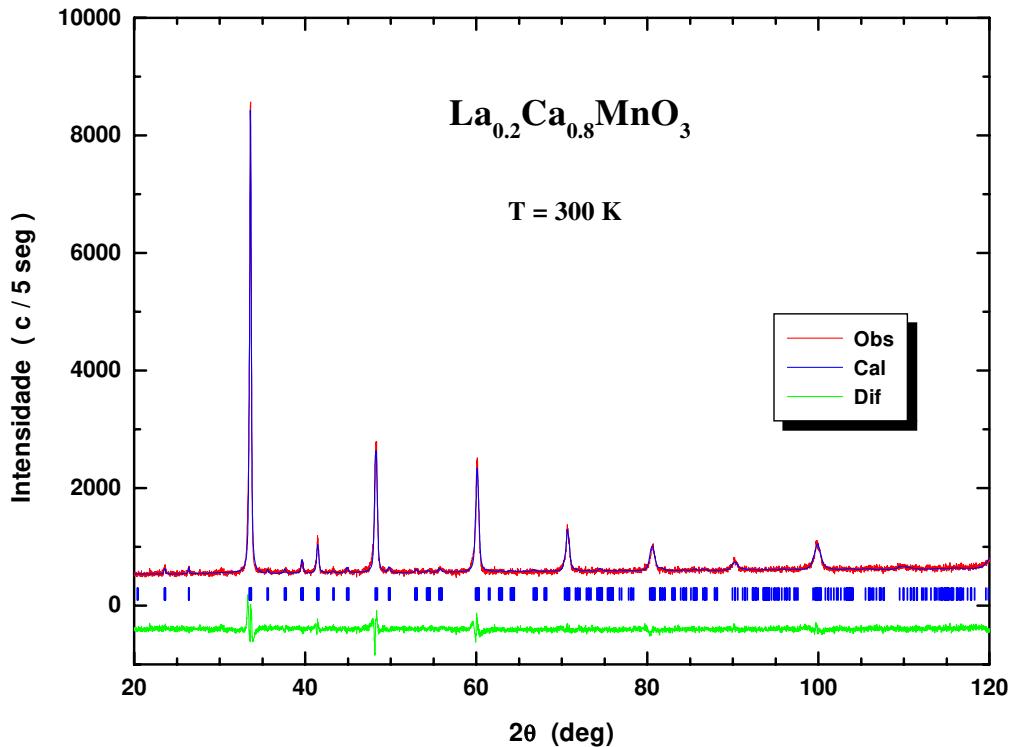


Figura 7.4: Gráfico de Rietveld do composto $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ no grupo espacial ortorrômbico $Pnma$ (No. 62). As pequenas barras verticais indicam a posição das reflexões de Bragg.

Tabela 7.4: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ no grupo espacial ortorrômbico $Pnma$ (No. 62) (esfriando e aquecendo).

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
300	5.3212(6)	7.5216(9)	5.3477(7)	214.036(45)
280	5.3202(7)	7.5191(9)	5.3477(7)	213.926(47)
260	5.3202(7)	7.5188(9)	5.3458(7)	213.838(47)
240	5.3194(8)	7.5166(11)	5.3407(8)	213.522(56)
220	5.3179(7)	7.5122(10)	5.3412(8)	213.381(52)
200	5.3163(8)	7.5036(12)	5.3389(9)	212.974(61)
180	5.3042(10)	7.6090(14)	5.3044(11)	214.085(73)
160	5.2882(13)	7.6209(11)	5.2959(14)	213.458(86)
140	5.2866(8)	7.6299(11)	5.2828(8)	213.086(56)
120	5.2822(14)	7.6352(9)	5.2818(14)	213.020(84)
100	5.2873(23)	7.6379(10)	5.2727(27)	212.932(145)
80	5.2769(14)	7.6383(9)	5.2802(15)	212.828(89)
60	5.2792(23)	7.6389(10)	5.2768(25)	212.801(141)
40	5.2830(22)	7.6390(10)	5.2725(25)	212.781(139)
15	5.2820(9)	7.6391(10)	5.2735(9)	212.786(59)
40	5.2781(13)	7.6382(10)	5.2763(14)	212.720(80)
60	5.2773(11)	7.6382(9)	5.2756(12)	212.655(70)
80	5.2777(15)	7.6368(9)	5.2769(17)	212.682(94)
100	5.2832(10)	7.6371(9)	5.2807(10)	213.069(62)
120	5.2812(16)	7.6333(10)	5.2830(17)	212.970(96)
140	5.2894(8)	7.6316(11)	5.2812(8)	213.186(55)
160	5.2880(15)	7.6215(11)	5.2911(16)	213.245(95)
180	5.2963(10)	7.6034(13)	5.3061(10)	213.679(66)
200	5.3052(14)	7.6702(20)	5.3115(16)	213.317(102)
220	5.3163(7)	7.5429(7)	5.3130(6)	213.051(42)
240	5.3199(14)	7.5156(14)	5.3366(12)	213.366(86)
260	5.3200(7)	7.5174(11)	5.3409(8)	213.596(53)
280	5.3196(6)	7.5200(10)	5.3409(8)	213.819(48)
300	5.3213(6)	7.5211(10)	5.3481(7)	214.039(48)

Tabela 7.5: Parâmetros estruturais do composto $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ no grupo espacial ortorrômbico $Pnma$ (No. 62) (esfriando).

	T (K)	300	15
a (Å)	5.3210(5)	5.2786(14)	
b (Å)	7.5205(6)	7.6388(6)	
c (Å)	5.3444(4)	5.2748(13)	
V (Å ³)	213.867(29)	212.693(78)	
La/Ca	($x, 1/4, z$)	x z	0.0256(7) 0.5095(12)
Mn	(0,0,0)		
O(1)	($x, 1/4, z$)	x z	0.4931(29) 0.4444(6)
O(2)	(x, y, z)	x y z	0.2260(36) -0.0265(21) 0.3031(27)
			0.22274(24) -0.0366(11) 0.2465(40)
R_{Bragg} (%)		8.64	11.82
R_p (%)		4.05	4.14
R_{wp} (%)		5.41	5.48
S		1.38	1.39

tenha que ser tomada com cuidado. Da região da histerese para baixas temperaturas, os difratogramas apresentam picos muito largos e possivelmente se tem uma transição não homeogênea nestas temperaturas, ou seja, há uma distribuição de parâmetros de rede ao redor de um valor principal, este fenômeno não é novo e tem sido reportado por Radaelli *et al.* [19] para o $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Na Fig. 7.6 apresentamos a evolução com a temperatura das reflexões (202) e (040). Pode-se observar o comportamento anômalo das reflexões a partir de 180 K para baixas temperaturas.

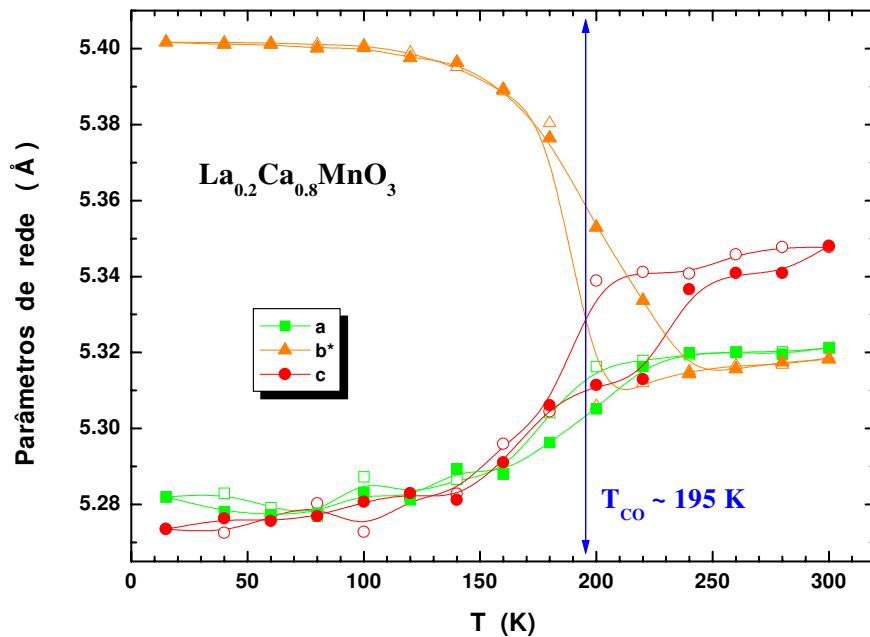


Figura 7.5: Parâmetros de rede em função da temperatura para o composto $La_{0.2}Ca_{0.8}MnO_3$ no grupo espacial ortorrômbico $Pnma$ (No. 62). A temperatura de ordenamento de carga, T_{CO} , tem sido tomada da Ref. [112].

Assim que abaixamos a temperatura, a distorção ortorrômbica (Fig. 7.7) mantém-se constante até 200 K para depois aumentar rápida e quadraticamente até 15 K; sobindo a temperatura o comportamento é qualitativamente semelhante. Porém, apresenta pequenas diferenças originadas pela histerese nos parâmetros de rede.

Curiosamente, excetuando-se o trabalho de Wollan e Koehler [2], que reportam esta estrutura como tetragonal, não achamos na bibliografia valores para os parâmetros de rede deste composto com os quais comparar os nossos resultados. Porém, num estudo com difração de elétrons Murakami *et al.* [112] determinaram a existência de ordenamento de carga em $T \sim 195$ K; esta temperatura fica dentro do intervalo das drásticas mudanças nos parâmetros de rede.

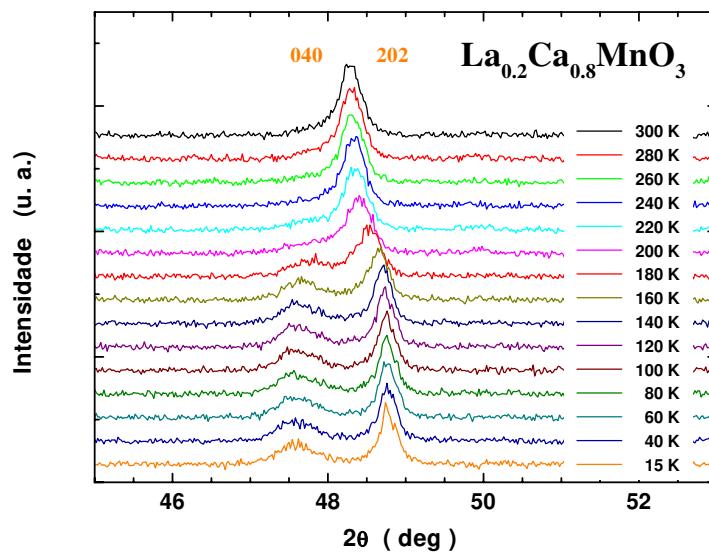


Figura 7.6: Evolução com a temperatura das reflexões (202) e (040) do $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ no grupo espacial ortorrômbico $Pnma$ (No. 62). Note-se a anomalia na largura da reflexão (040) em baixas temperaturas.

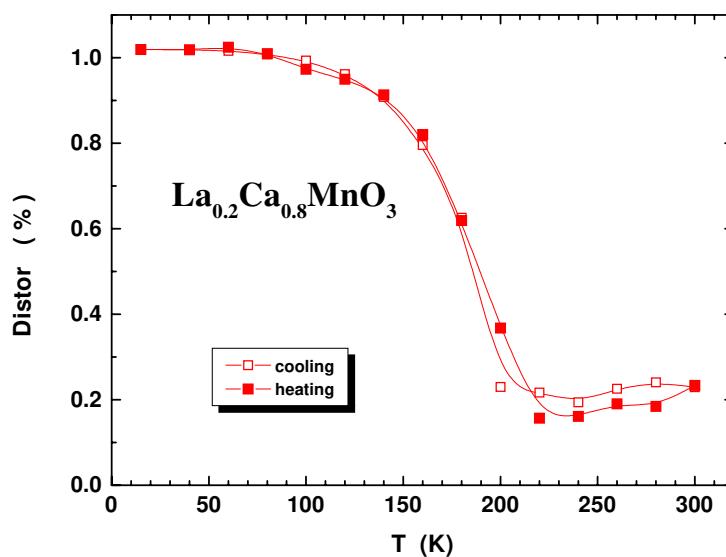


Figura 7.7: Distorção ortorrômbica do composto $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$.

7.2.2 Grupo Espacial Monoclínico $P2_1/m$

No grupo espacial monoclínico $P2_1/m$, cada posição atômica do grupo ortorrômbico $Pnma$ separa-se em duas. Porém, ainda que se tenha mais variáveis, o refinamento do modelo estrutural com o grupo espacial monoclínico $P2_1/m$ é mais estável que o refinamento com o modelo do grupo espacial ortorrômbico $Pnma$.

As Figs. 7.8 e 7.9 apresentam o comportamento dos parâmetros de rede no grupo espacial monoclínico $P2_1/m$ em função da temperatura para o composto $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$; nelas podemos observar que há drásticas anomalias ao redor de 195 K, a temperatura de ordenamento de carga [112]. O parâmetro de rede a apresenta pouca mudança com a temperatura. Ele diminui levemente assim que abaixamos a temperatura, porém, para este parâmetro, o refinamento apresenta uma descontinuidade na região de ordenamento de carga. O parâmetro b apresenta um comportamento anômalo com a tem-

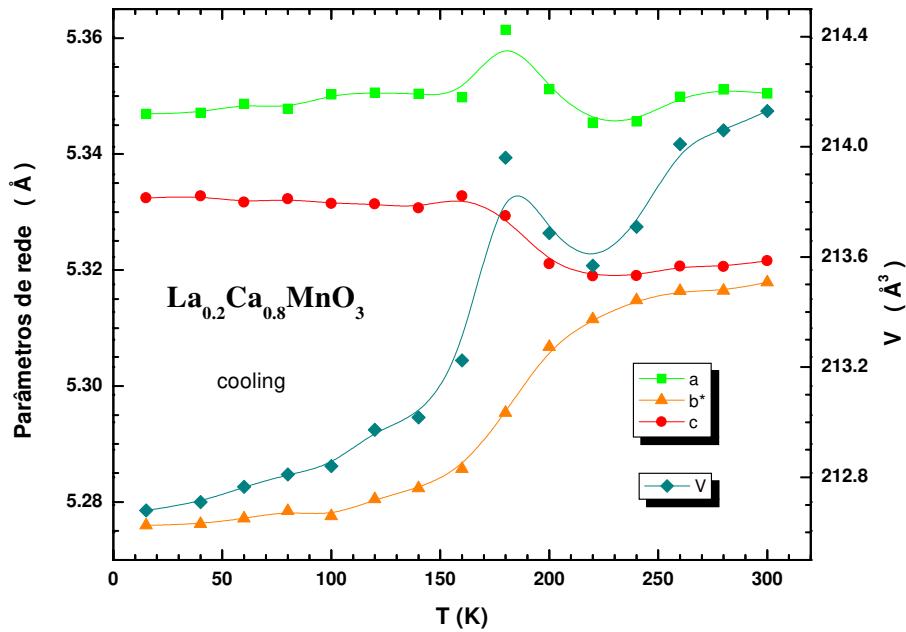


Figura 7.8: Parâmetros de rede no grupo espacial monoclínico $P2_1/m$ em função da temperatura para o composto $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$. A temperatura de ordenamento de carga, T_{CO} , tem sido tomada da Ref. [112].

peratura. No intervalo de 300 a 220 K ele decresce suavemente para depois diminuir drasticamente entre 220 e 140 K, e finalmente se manter quase constante até 15 K. Sobindo a temperatura, o comportamento é similar e não apresenta histerese. O parâmetro de rede c tem uma expansão térmica negativa, ou seja, ele aumenta assim que diminuimos a temperatura. No intervalo 300-220 K ele varia muito pouco para depois aumentar apreciavelmente entre 220 e 160 K, finalmente se mantendo constante até 15 K. Assim que abaixamos a temperatura, o ângulo cristalino β aumenta levemente entre 300 e 220 K, depois ele aumenta drasticamente entre 220 e 140 K, logo estabilizando até 15 K. O ângulo β não apresenta histerese no seu comportamento térmico, porém, é notável a sua similitude com o comportamento da distorção ortorrômbica (Fig. 7.7).

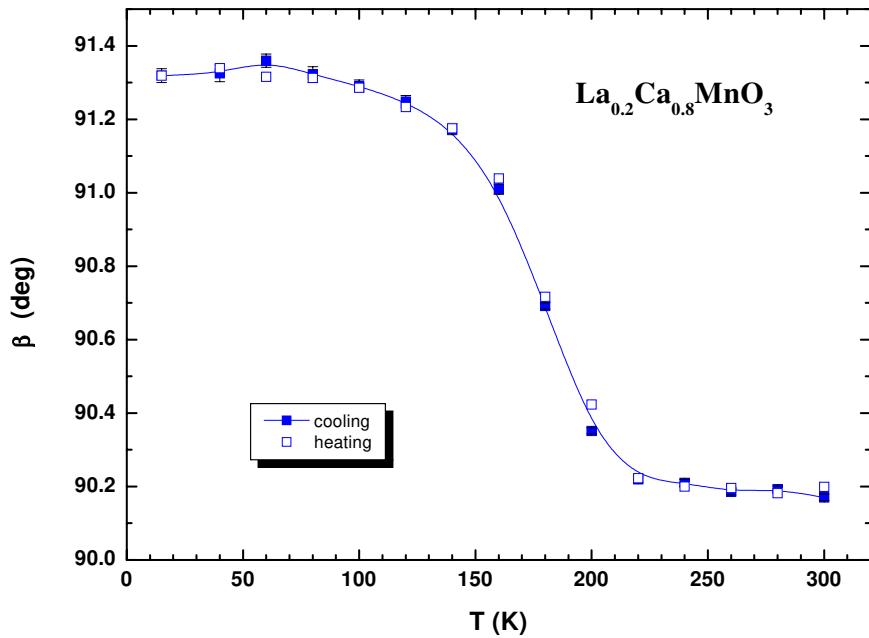


Figura 7.9: Ângulo β da estrutura cristalina do composto $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ no grupo espacial monoclinico $P2_1/m$ (No. 11).

Tabela 7.6: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ no grupo espacial monoclinico $P2_1/m$ (No. 11) (esfriando e aquecendo).

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (deg)	V (Å ³)
300	5.3505(6)	7.5205(9)	5.3216(7)	90.170(9)	214.130(45)
280	5.3511(6)	7.5185(9)	5.3206(7)	90.193(9)	214.060(47)
260	5.3499(7)	7.5184(9)	5.3207(7)	90.186(9)	214.010(47)
240	5.3456(7)	7.5162(10)	5.3190(8)	90.210(9)	213.710(52)
220	5.3454(7)	7.5116(10)	5.3190(7)	90.220(9)	213.568(50)
200	5.3512(8)	7.5048(11)	5.3211(9)	90.352(8)	213.687(58)
180	5.3614(9)	7.4888(12)	5.3294(9)	90.692(9)	213.961(63)
160	5.3498(14)	7.4750(18)	5.3328(13)	91.010(14)	213.224(93)
140	5.3504(13)	7.4703(21)	5.3307(12)	91.174(16)	213.018(94)
120	5.3506(13)	7.4677(22)	5.3314(13)	91.248(16)	212.973(97)
100	5.3503(13)	7.4635(21)	5.3315(13)	91.291(16)	212.841(94)
80	5.3478(16)	7.4648(28)	5.3323(17)	91.322(21)	212.810(122)
60	5.3487(14)	7.4630(24)	5.3317(15)	91.330(18)	212.766(107)
40	5.3471(17)	7.4616(29)	5.3328(17)	91.325(23)	212.710(128)
15	5.3469(16)	7.4613(26)	5.3324(16)	91.319(19)	212.680(117)
40	5.3472(16)	7.4620(28)	5.3319(16)	91.340(21)	212.689(120)
60	5.3493(13)	7.4619(23)	5.3314(14)	91.315(16)	212.749(99)
80	5.3493(12)	7.4613(21)	5.3290(13)	91.312(16)	212.641(91)
100	5.3500(12)	7.4634(19)	5.3308(12)	91.286(15)	212.803(87)
120	5.3488(15)	7.4667(24)	5.3324(15)	91.234(18)	212.915(108)
140	5.3502(12)	7.4687(19)	5.3316(12)	91.176(15)	212.999(88)
160	5.3488(15)	7.4746(19)	5.3327(13)	91.039(15)	213.165(96)
180	5.3594(9)	7.4876(12)	5.3298(9)	90.716(8)	213.863(60)
200	5.3585(8)	7.5034(10)	5.3232(8)	90.424(8)	214.025(54)
220	5.3426(7)	7.5092(10)	5.3176(8)	90.222(9)	213.336(52)
240	5.3457(8)	7.5138(10)	5.3191(8)	90.200(10)	213.646(53)
260	5.3471(7)	7.5169(10)	5.3210(8)	90.196(9)	213.868(50)
280	5.3492(7)	7.5202(10)	5.3207(7)	90.182(9)	214.037(47)
300	5.3532(7)	7.5214(10)	5.3222(7)	90.199(9)	214.289(49)

Tabela 7.7: Parâmetros estruturais do composto $La_{0.2}Ca_{0.8}MnO_3$ no grupo espacial monoclinico $P2_1/m$ (No. 11) (esfriando).

	T (K)	300	15
a (Å)		5.3501(4)	5.3483(8)
b (Å)		7.5215(5)	7.4606(14)
c (Å)		5.3224(4)	5.3307(8)
β (deg)		90.176(5)	91.338(10)
La/Ca(1) $(x, 1/4, z)$	x	0.0341(20)	-0.0036(35)
	z	-0.0196(43)	-0.0118(33)
La/Ca(2) $(x, 1/4, z)$	x	0.5052(22)	0.4856(27)
	z	0.4824(45)	0.4679(26)
Mn(1) $(1/2, 0, 0)$		Mn(2) $(0, 0, 1/2)$	
O(1) $(x, 1/4, z)$	x	0.5006(96)	0.4421(132)
	z	0.0717(104)	0.0452(128)
O(2) $(x, 1/4, z)$	x	0.9881(94)	0.0041(125)
	z	0.4404(113)	0.4972(135)
O(3) (x, y, z)	x	0.3088(69)	0.2724(54)
	y	0.0203(37)	-0.0004(97)
	z	0.6984(84)	0.6845(53)
O(4) (x, y, z)	x	0.7178(70)	0.7321(73)
	y	0.0201(55)	0.0646(15)
	z	0.7865(64)	0.7506(62)
R_{Bragg} (%)		8.99	11.75
R_p (%)		3.91	4.04
R_{wp} (%)		5.17	5.30
S		1.32	1.36

7.3 $\text{La}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{MnO}_3$

O difratograma para este composto em $T = 300$ K é mostrado na Fig 7.10; nota-se que ele não apresenta separação das reflexões principais em concordância com o pouco conteúdo de Mn^{3+} . Para o $\text{La}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{MnO}_3$ todos os parâmetros apresentam uma expansão térmica positiva (Fig. 7.11). Os parâmetro a e b tem um comportamento linear em todo o intervalo de temperaturas, o c também apresenta um comportamento linear. Porém, ele tem duas regiões com inclinações diferentes, entre 300 e 100 K ele diminui rapidamente e, suavemente no intervalo 15 – 140 K. A expansão térmica do volume (Fig. 7.12) é anisotrópica e está dominada pela variação dos parâmetros b e c . Assim que abaixamos a temperatura, a distorção ortorrômbica (Fig.

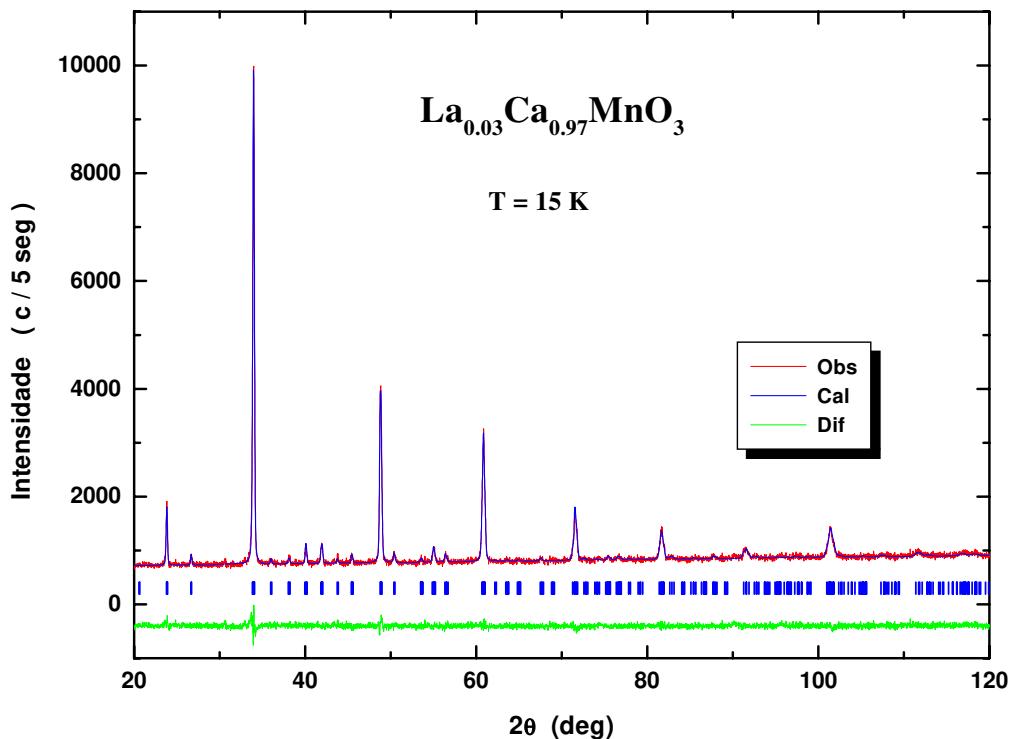


Figura 7.10: Gráfico de Rietveld do composto $\text{La}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{MnO}_3$. As pequenas barras verticais indicam a posição das reflexões de Bragg. Note-se que as reflexões principais não se separam.

Tabela 7.8: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{La}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{MnO}_3$.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
300	5.2879(6)	7.4601(8)	5.2729(5)	208.008(39)
280	5.2889(6)	7.4587(7)	5.2731(5)	208.016(36)
260	5.2873(6)	7.4582(8)	5.2710(5)	207.858(38)
240	5.2874(6)	7.4558(7)	5.2700(5)	207.753(35)
220	5.2869(5)	7.4557(7)	5.2682(5)	207.660(35)
200	5.2862(6)	7.4548(9)	5.2676(5)	207.580(40)
180	5.2859(5)	7.4531(8)	5.2669(5)	207.499(35)
160	5.2853(6)	7.4510(8)	5.2650(5)	207.339(38)
140	5.2856(5)	7.4498(7)	5.2643(4)	207.293(33)
120	5.2851(5)	7.4480(7)	5.2640(5)	207.209(34)
100	5.2844(5)	7.4467(7)	5.2622(4)	207.075(32)
80	5.2849(5)	7.4450(6)	5.2620(4)	207.037(29)
60	5.2845(5)	7.4448(7)	5.2623(4)	207.032(32)
40	5.2843(5)	7.4435(6)	5.2616(4)	206.959(28)
15	5.2839(5)	7.4422(6)	5.2615(4)	206.904(31)

7.13) aumenta continuamente até 80 K, onde se estabiliza; depois se mantém constante até 15 K.

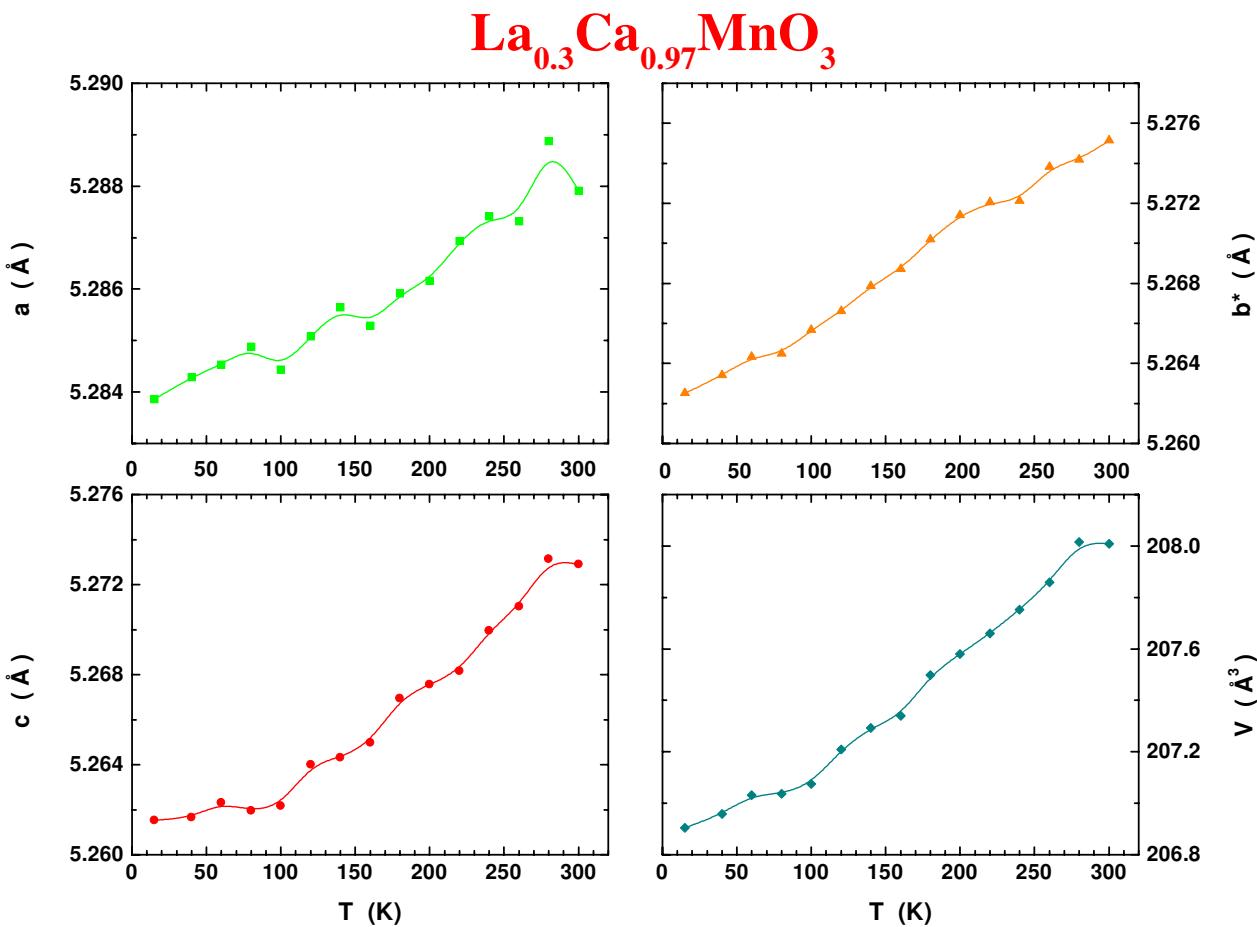


Figura 7.11: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $La_{0.03}Ca_{0.97}MnO_3$.

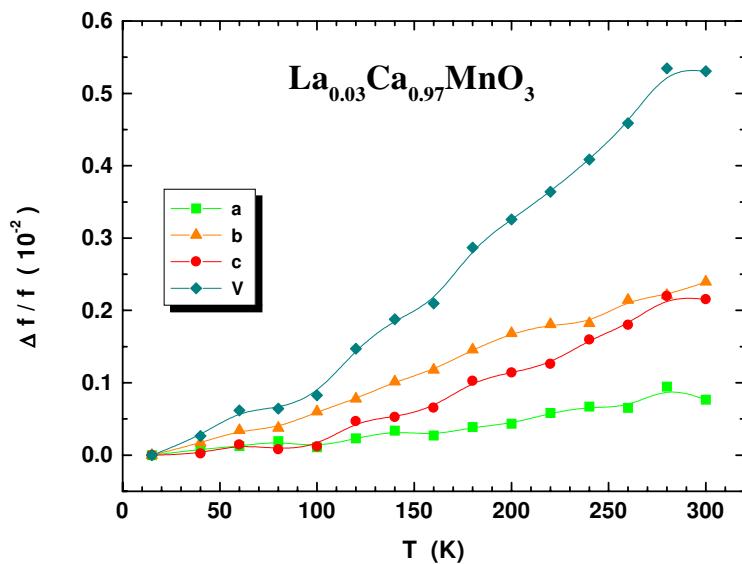


Figura 7.12: Expansão térmica do composto $\text{La}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{MnO}_3$.

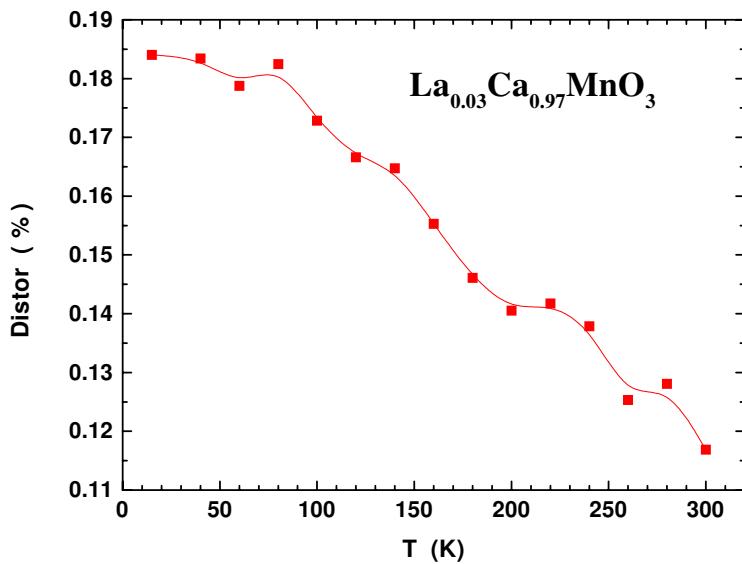


Figura 7.13: Distorção ortorrômbica do composto $\text{La}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{MnO}_3$.

Tabela 7.9: Parâmetros estruturais do composto $\text{La}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{MnO}_{3.00}$ no grupo espacial ortorrômbico $Pnma$ (No. 62).

	T (K)	300	15
a (Å)	5.2885(4)	5.2840(2)	
b (Å)	7.4611(4)	7.4432(3)	
c (Å)	5.2740(3)	5.2618(2)	
V (Å ³)	208.103(21)	206.944(15)	
La/Ca	($x, 1/4, z$)	x z	0.0335(6) 0.5130(11)
Mn	(0,0,0)		0.0345(5) 0.5132(10)
O(1)	($x, 1/4, z$)	x z	0.4959(22) 0.4128(30)
O(2)	(x, y, z)	x y z	0.2097(30) -0.0159(21) 0.2886(33)
			0.2087(19) -0.0245(18) 0.2872(24)
R_{Bragg} (%)	8.36	7.95	
R_p (%)	3.13	2.97	
R_{wp} (%)	4.02	3.77	
S	1.20	1.12	

7.4 CaMnO_3

Idealmente este composto não apresenta distorção Jahn-Teller porque só tem o íon Mn^{4+} . Na Fig. 7.14 mostramos o gráfico de Rietveld e nota-se que não há separação das reflexões principais em concordância com a ausência de uma forte distorção.

O comportamento dos parâmetros de rede com a temperatura é mostrado na Fig. 7.15. O parâmetro a diminui entre 300 e 220 K para depois se estabilizar entre 220 e 160 K, logo ele volta a diminuir até 60 K e então se mantém quase constante até 15 K. O parâmetro b diminui em todo o intervalo de temperaturas. Porém, ele apresenta duas regiões com inclinações diferentes. O parâmetro c tem um comportamento normal (uma queda) com a temperatura. O volume da cela unitária, como é de esperar, diminui com

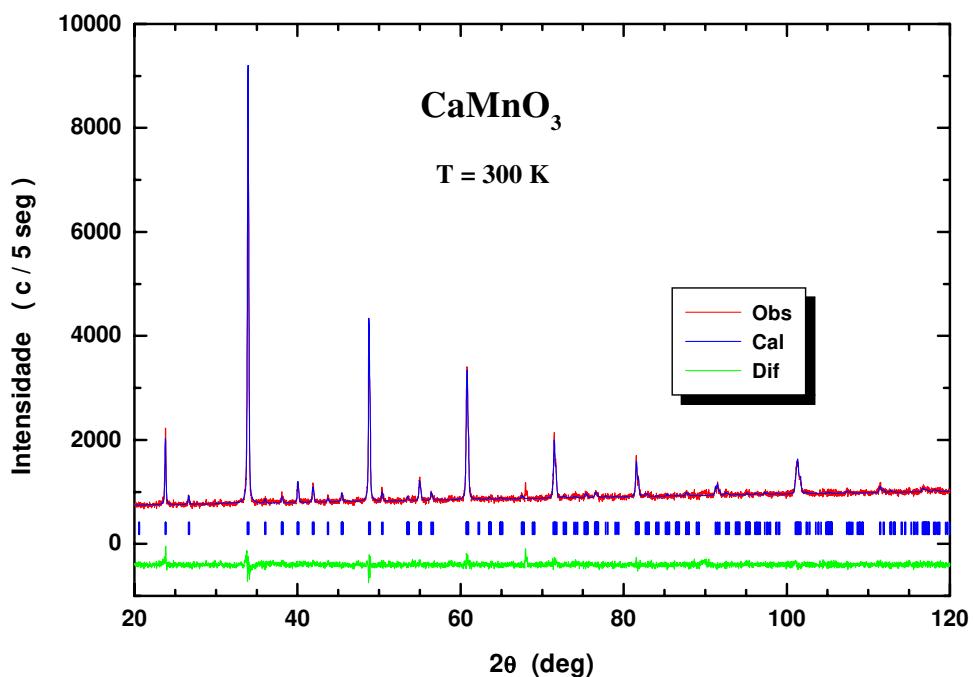


Figura 7.14: Gráfico de Rietveld para o composto CaMnO_3 . As pequenas barras verticais indicam a posição das reflexões de Bragg.

Tabela 7.10: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto CaMnO_3 .

T (K)	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	V (\AA^3)
300	5.2808(3)	7.5432(4)	5.2660(3)	207.262(22)
280	5.2799(4)	7.4511(5)	5.2646(3)	207.115(25)
260	5.2790(4)	7.4501(5)	5.2625(3)	206.969(23)
240	5.2789(4)	7.4485(5)	5.2610(3)	206.862(23)
220	5.2777(4)	7.4473(5)	5.2593(3)	206.717(23)
200	5.2781(3)	7.4455(5)	5.2583(3)	206.640(23)
180	5.2783(4)	7.4437(5)	5.2577(3)	206.576(23)
160	5.2782(4)	7.4427(5)	5.2569(3)	206.512(23)
140	5.2771(3)	7.4410(4)	5.2557(3)	206.374(21)
120	5.2759(3)	7.4405(5)	5.2549(3)	206.283(22)
100	5.2760(3)	7.4381(5)	5.2538(3)	206.178(22)
80	5.2754(3)	7.4380(4)	5.2540(3)	206.161(21)
60	5.2743(3)	7.4376(5)	5.2532(3)	206.073(22)
40	5.2744(3)	7.4369(5)	5.2525(3)	206.031(22)
15	5.2742(3)	7.4364(4)	5.2526(3)	206.012(20)

a temperatura. Contudo, ele apresenta uma leve anomalia em $T \sim 160$ K.

A expansão térmica dos parâmetros estruturais é mostrada na Fig. 7.16. Entre 300 e 160 K a expansão térmica do volume é dominada pelos parâmetros b e c para depois se expandir isotropicamente até 15 K. A anomalia ao redor de $T \sim 160$ K na expansão térmica do volume deve-se ao fato de que os parâmetros de rede tem duas regiões de comportamentos diferentes; entre 15 e 160 K eles se expandem isotropicamente. Porém, entre 160 e 300 K o parâmetro de rede a tem uma expansão térmica muito menor. Isto faz com que a distorção ortorrômbica também apresente duas regiões de comportamentos diferentes; ela é quase constante entre 15 e 160 K e diminui drástica e linearmente entre 160 e 300 K.

Assim que abaixamos a temperatura, a distorção ortorrômbica (Fig. 7.17) aumenta rapidamente entre 300 e 160 K para depois se manter quase constante até 15 K; as oscilações neste intervalo devem-se ao fato de que os parâmetros de rede satisfazem a relação $a \approx b \approx c/\sqrt{2}$ e qualquer desvio vai se refletir no valor da distorção ortorrômbica.

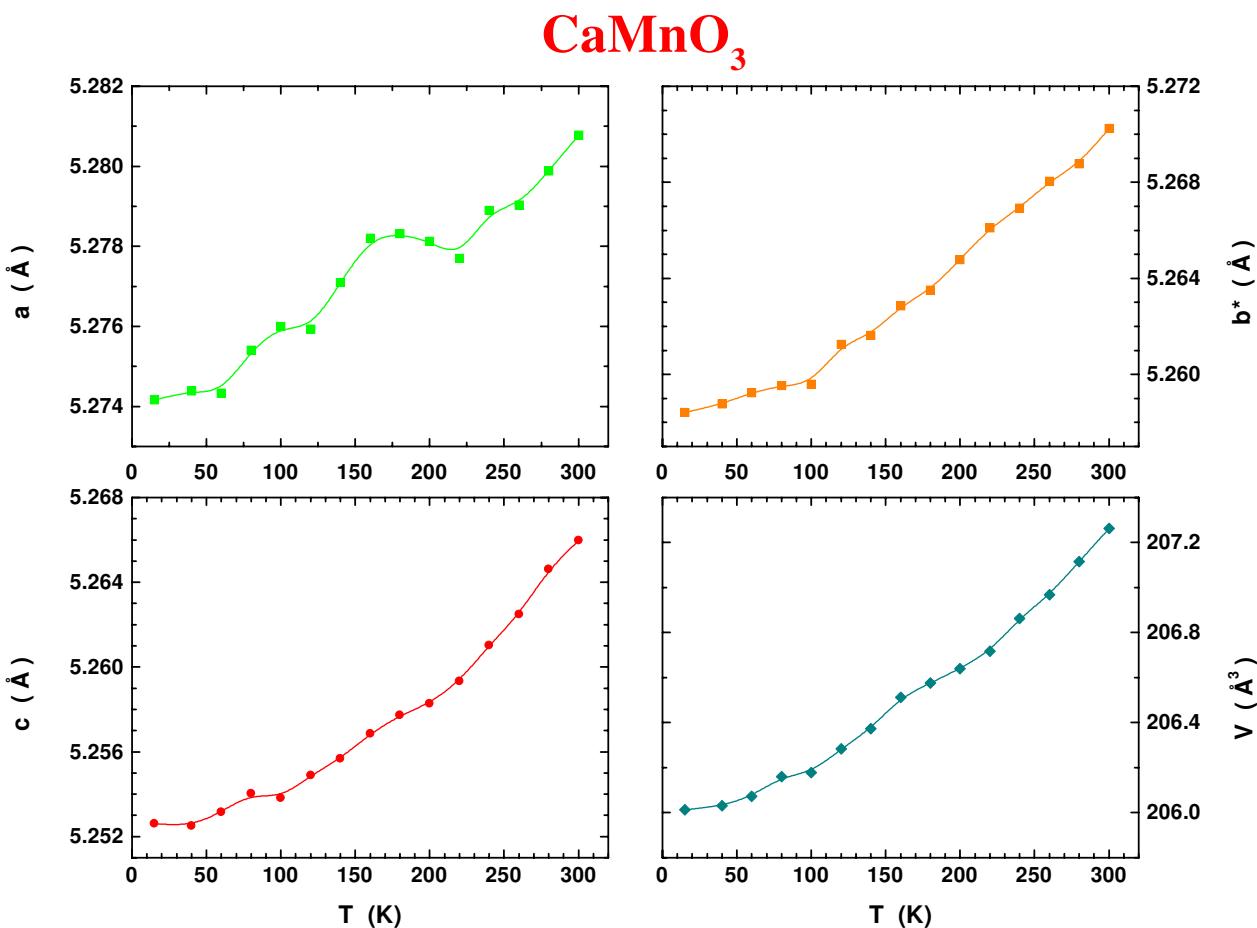


Figura 7.15: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto CaMnO_3 .

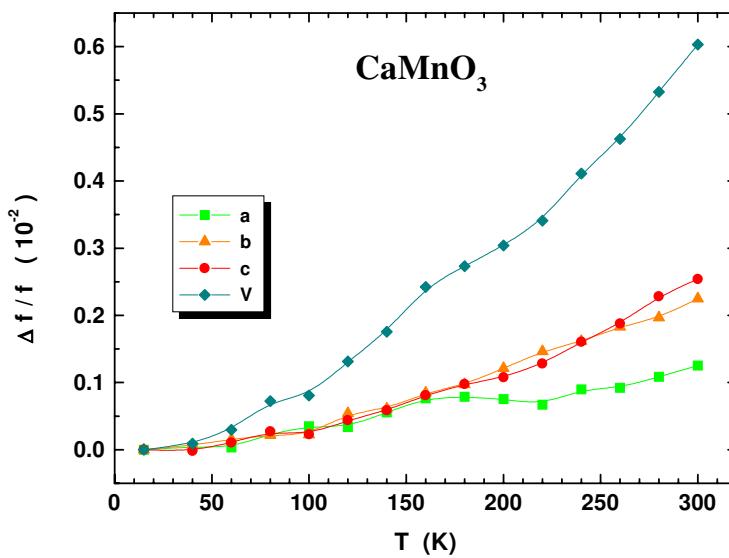


Figura 7.16: Expansão térmica para o composto CaMnO_3 .

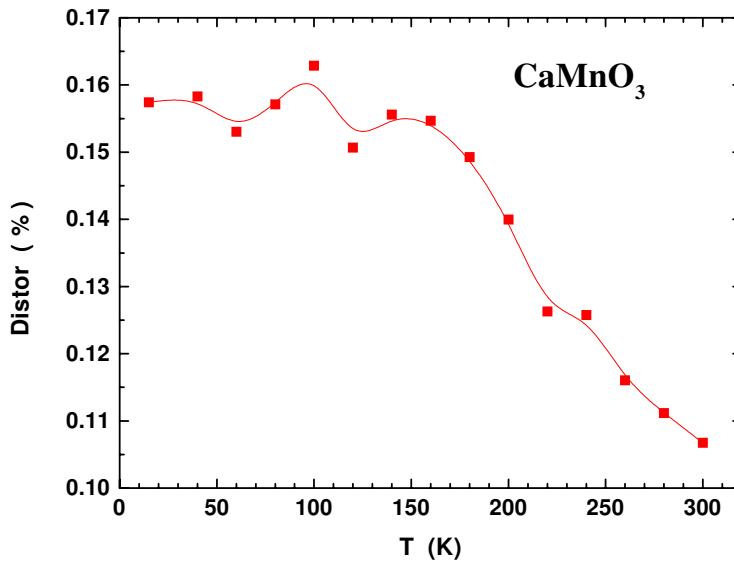


Figura 7.17: Distorção ortorrômbica do composto CaMnO_3 .

Tabela 7.11: Parâmetros estruturais para o composto CaMnO_3 no grupo espacial ortorrômbico $Pnma$ (No. 62).

	T (K)	300	15
a (Å)	5.2803(2)	5.2739(2)	
b (Å)	7.4533(3)	7.4362(2)	
c (Å)	5.2657(2)	5.2527(1)	
V (Å ³)	207.232(14)	206.000(11)	
Ca	($x, 1/4, z$)	x z	0.0352(6) 0.5135(12)
Mn	(0,0,0)		
O(1)	($x, 1/4, z$)	x z	0.4916(23) 0.4220(41)
O(2)	(x, y, z)	x y z	0.2022(21) -0.0263(22) 0.2830(28)
			0.4902(19) 0.4289(31) 0.2078(19) -0.0236(19) 0.2864(24)
R_{Bragg} (%)	9.38	9.99	
R_p (%)	2.93	3.01	
R_{wp} (%)	3.82	3.84	
S	1.17	1.18	

Resumindo o estudo desta série de amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, na Fig. 7.18 mostramos os parâmetros de rede em função da dopagem para as duas temperaturas extremas no intervalo de medidas ($T = 300$ e 15 K). Para $x = 0.00$ a temperatura tem um efeito mínimo sobre os parâmetros de rede. No intervalo $1/3 < x < 0.97$ os parâmetros de rede tem um comportamento complexo com a temperatura e a dopagem; em $x = 1/2$ satisfaz-se a relação $a \approx c > b/\sqrt{2}$, porém, em $x = 4/5$ os parâmetros de rede mudam drasticamente e agora $a \approx c < b/\sqrt{2}$. Poderia-se pensar que há um erro no refinamento, mas este é

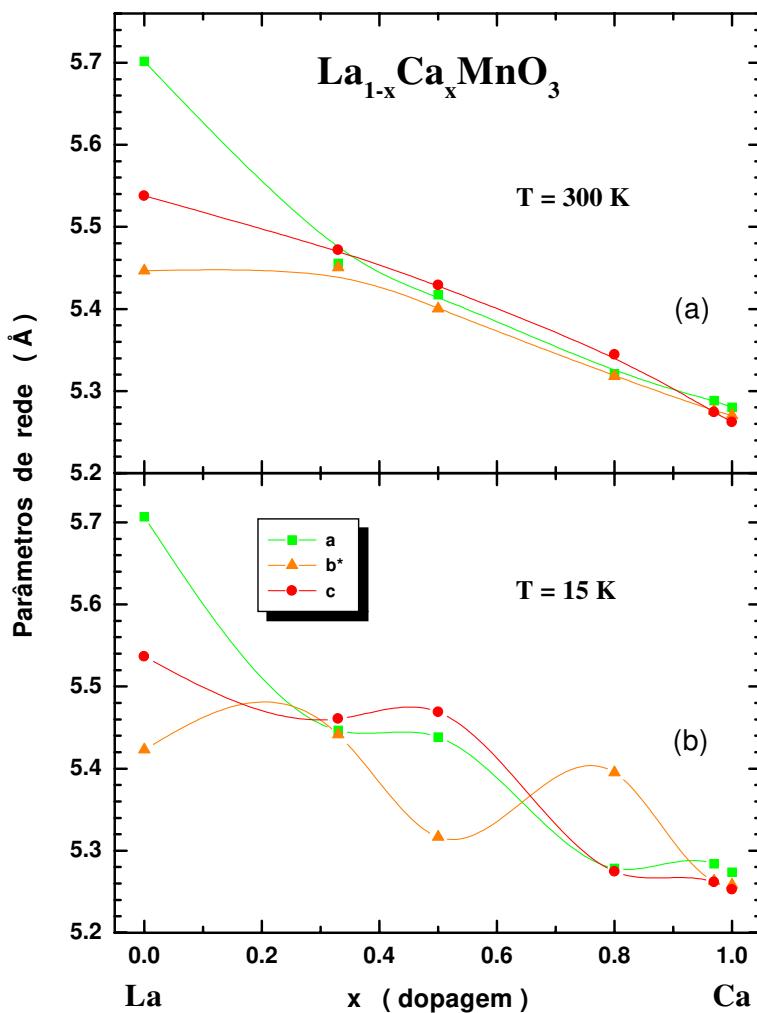


Figura 7.18: Parâmetros de rede ($b^* = b/\sqrt{2}$) em função da dopagem (x) para a série $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ em (a) $T = 300 \text{ K}$ e (b) $T = 15 \text{ K}$. Note-se a diferença no comportamento dos parâmetros de rede com a temperatura no intervalo $1/3 < x < 0.97$. As linhas continuas são para guia visual.

o valor certo dos parâmetros de rede, já que como pode-se observar na Fig. 7.6 e na inserção da Fig. 7.1 as reflexões (202) e (040) tem as suas posições trocadas.

7.5 Conclusões

- A distorção ortorrômbica diminui com o aumento da dopagem (x), ou seja com o aumento de íons Mn^{4+} ; isto é pelo fato de que este íon não sofre distorção Jahn-Teller.
- O volume da cela unitária também diminui com o aumento da dopagem (x); isto porque o Mn^{4+} tem menor raio iônico que o Mn^{3+} .
- Para $x = 0.8$ há anomalias nos parâmetros de rede entre 180 e 240 K possivelmente devidas ao ordenamento de carga.
- Para baixas temperaturas, no intervalo $1/3 < x < 0.97$, os parâmetros de rede tem um comportamento complexo, isto está relacionado com a competição entre ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ordenamento de carga nesta região de dopagem e temperaturas.

Capítulo 8

Segregação de Fases na Série $(La_{1-y}Nd_y)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$

Neste capítulo estudamos os efeitos da variação do raio iônico médio do sítio A na série $(La_{1-y}Nd_y)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ ($y = 0.0, 0.5, 0.6$ e 1.0). Desde o ponto de vista cristalográfico esta série é importante porque nela a razão Mn^{4+}/Mn (0.33) é constante para todos os compostos da série. Isto permite o estudo das propriedades magnéticas e de transporte devido a mudanças na estrutura cristalina já que o raio iônico médio do sítio A é diminuído pela substituição do La ($r = 1.216$ Å) por Nd ($r = 1.163$ Å). Estudos prévios mostraram que para o composto $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ a magnetoresistência e a interação ferromagnética (FM) são muito fortes. A dopagem com um íon de raio iônico menor enfraquece esta interação. Conseqüentemente, a interação antiferromagnética (AFM) e o ordenamento de carga (CO) são competitivos. O ordenamento de carga é o ordenamento no espaço real dos átomos Mn^{3+} e Mn^{4+} originando superestruturas e está associado com distorções da rede cristalina. O estado fundamental de uma manganita resulta de um balanço sutil de interações FM, AFM, CO e elétron-fónon, que podem ser facilmente modificadas pela substituição química, pressão interna e aplicação de campos magnéticos. A série $(La_{1-y}Nd_y)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ é um exemplo desta competição.

Sun *et al.* [113] estudaram as propriedades magnéticas e de transporte desta série a baixas temperaturas e Rao *et al.* [114] as suas propriedades estruturais à temperatura ambiente. Nos estudaremos os efeitos da variação do raio iônico médio do sítio A sobre propriedades estruturais a baixas tempe-

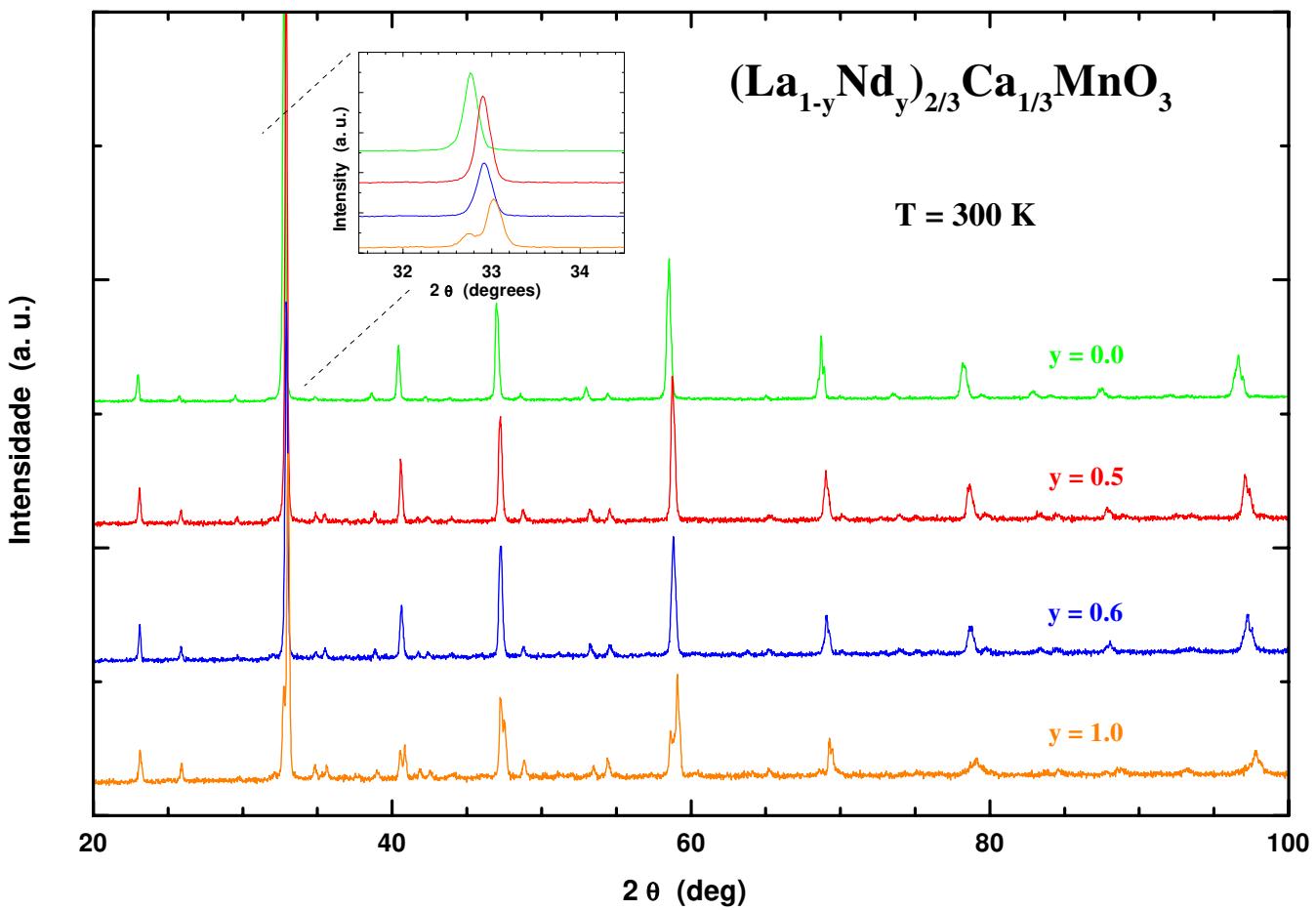


Figura 8.1: Espectros de difração de pó para os compostos (La_{1-y}Nd_y)_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ em $T = 300$ K.

raturas. As amostras desta série foram crescidas pelo Dr. Eduardo Granado no Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. O método de crescimento foi por reação em estado sólido, esquentando misturas estequiométricas de La_2O_3 , Nd_2O_3 , CaCO_3 e MnO_2 em 1200, 1350 e 1400 °C por 36 h. com moagens intermediárias.

Na Fig. 8.1 mostram-se os difratogramas para esta série, todos eles apresentam reflexões características da simetria ortorrômbica. Pode-se notar o aumento da intensidade da reflexão (111) com y ; e para $y = 1.0$ percebe-se a separação das reflexões principais, todo isto é um claro indício de que a distorção ortorrômbica aumenta com a porcentagem de Nd.

8.1 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

Este composto tem sido muito estudado pelo fato dele apresentar a maior magnetoresistência reportada [49], porém, aqui fazemos um estudo para tê-lo como referência das outras amostras da série.

Entre 310 e 240 K as medidas foram feitas a cada 10 K; contudo, os dados em 310 e 280 K não são mostrados na tabela 8.1.

No difratograma para esta amostra (Fig. 8.2) notamos que não há separação para as reflexões principais indicando que a distorção ortorrômbica não deve ser muito grande.

Na Fig. 8.3 apresentamos os parâmetros de rede e o volume da cela unitária em função da temperatura. Os parâmetros de rede apresentam um comportamento normal em todo o intervalo de temperaturas medidas, mas, com diferenças na diminuição dos valores medidos em diferentes intervalos de temperatura. Dentro da nossa resolução experimental e a precisão estatística, o comportamento esfriando e aquecendo é o mesmo. Os parâmetros de rede apresentam maiores oscilações que as apresentadas para as outras amostras da série; isto deve-se ao fato que $a \approx c \approx b/\sqrt{2}$ e o programa usado para o cálculo tem maior dificuldade para determinar a posição das reflexões. Entre 310 e 270 K o parâmetro a tem uma queda pequena, então ele cai muito rapidamente no intervalo 270 – 240 K para depois diminuir suavemente até 15 K. O parâmetro b cai rapidamente entre 310 e 250 K e então suavemente até 15 K. O parâmetro c tem um comportamento quadrático em todo o intervalo de temperaturas com uma expansão térmica positiva. O volume, como é normal, diminui assim que abaixamos a temperatura, porém, ele apresenta uma anomalia em ~ 270 K, que coincide com o comportamento reportado

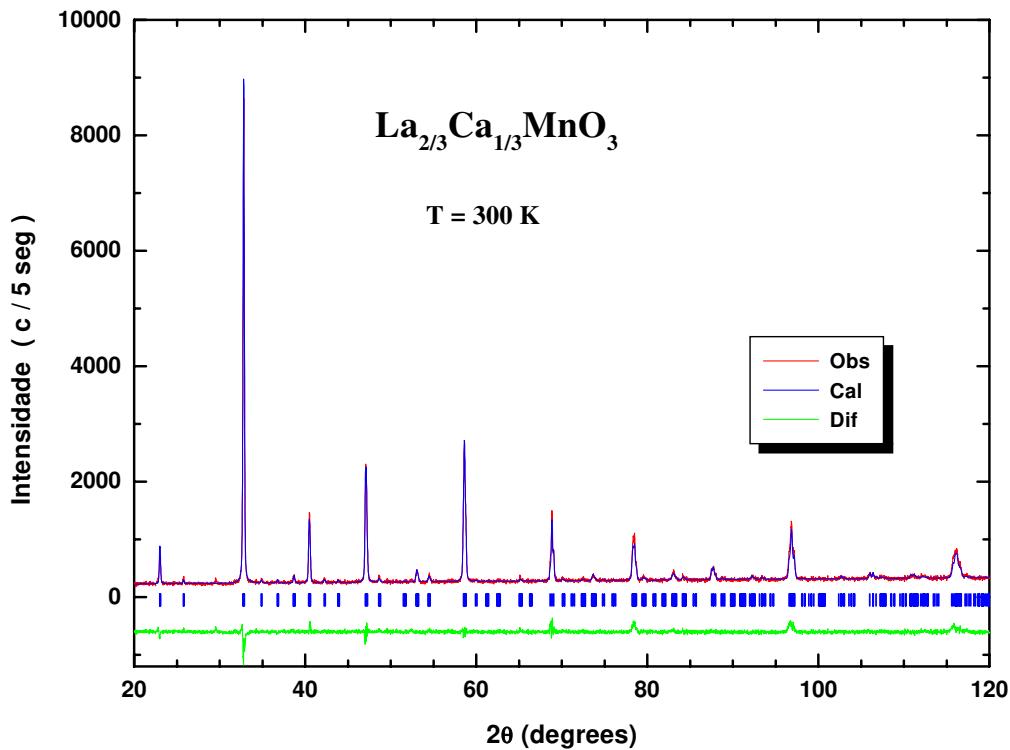


Figura 8.2: Gráfico de Rietveld do composto $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$. As pequenas barras verticais indicam a posição das reflexões de Bragg.

por Huang *et al.* [115] para este composto; esta anomalia é induzida pelo parâmetro a e está associada com a temperatura de Curie ($T_C \sim 273$ K) reportada por Sun *et al.* [113] para este composto.

A expansão térmica do volume é isotrópica (Fig. 8.4). O aporte de cada parâmetro na expansão térmica é quase o mesmo, (um pouco maior para o c) e a amostra se expande quase isotropicamente.

A distorção ortorrômbica apresenta muitas oscilações (Fig. 8.5), isto é devido a que os valores dos parâmetros de rede satisfazem a relação $a \approx c \approx b/\sqrt{2}$.

Tabela 8.1: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$; (esfriando e aquecendo).

T (K)	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	V (\AA^3)
300	5.4557(3)	7.7080(5)	5.4717(3)	230.099(24)
290	5.4561(3)	7.7065(4)	5.4710(3)	230.041(22)
270	5.4556(3)	7.7056(4)	5.4700(3)	229.952(23)
260	5.4543(3)	7.7032(4)	5.4688(3)	229.777(24)
250	5.4533(3)	7.7029(4)	5.4690(3)	229.730(22)
240	5.4518(3)	7.7023(4)	5.4675(3)	229.585(23)
220	5.4513(3)	7.7006(4)	5.4668(3)	229.485(23)
200	5.4507(3)	7.6999(5)	5.4657(3)	229.393(25)
180	5.4492(3)	7.6989(5)	5.4645(3)	229.249(24)
160	5.4481(3)	7.6987(5)	5.4636(3)	229.161(24)
140	5.4483(3)	7.6979(5)	5.4627(3)	229.107(23)
120	5.4475(3)	7.6963(5)	5.4620(3)	229.001(23)
100	5.4477(3)	7.6950(5)	5.4619(3)	228.961(23)
80	5.4472(3)	7.6953(5)	5.4613(3)	228.961(24)
60	5.4469(3)	7.6946(5)	5.4609(3)	228.873(24)
40	5.4466(3)	7.6952(5)	5.4607(3)	228.872(25)
15	5.4464(3)	7.6954(5)	5.4607(3)	228.871(25)
40	5.4467(3)	7.6949(5)	5.4609(3)	228.874(22)
60	5.4465(3)	7.6959(5)	5.4611(3)	228.905(25)
80	5.4470(3)	7.6961(5)	5.4614(3)	228.946(23)
100	5.4474(3)	7.6965(4)	5.4617(3)	228.989(22)
120	5.4485(3)	7.6960(4)	5.4622(3)	229.041(22)
140	5.4479(3)	7.6979(5)	5.4634(3)	229.122(24)
160	5.4495(3)	7.6982(5)	5.4631(3)	229.188(25)
180	5.4502(3)	7.6988(5)	5.4653(3)	229.325(24)
200	5.4505(3)	7.6993(5)	5.4662(3)	229.390(24)
220	5.4514(3)	7.7011(5)	5.4663(3)	229.484(24)
240	5.4514(3)	7.7027(5)	5.4671(3)	229.563(24)
250	5.4528(3)	7.7021(4)	5.4679(3)	229.641(22)
260	5.4534(4)	7.7042(5)	5.4686(3)	229.757(25)
270	5.4549(3)	7.7054(4)	5.4702(3)	229.923(23)
290	5.4559(4)	7.7073(5)	5.4701(3)	230.017(25)
300	5.4563(4)	7.7092(5)	5.4706(3)	230.113(26)

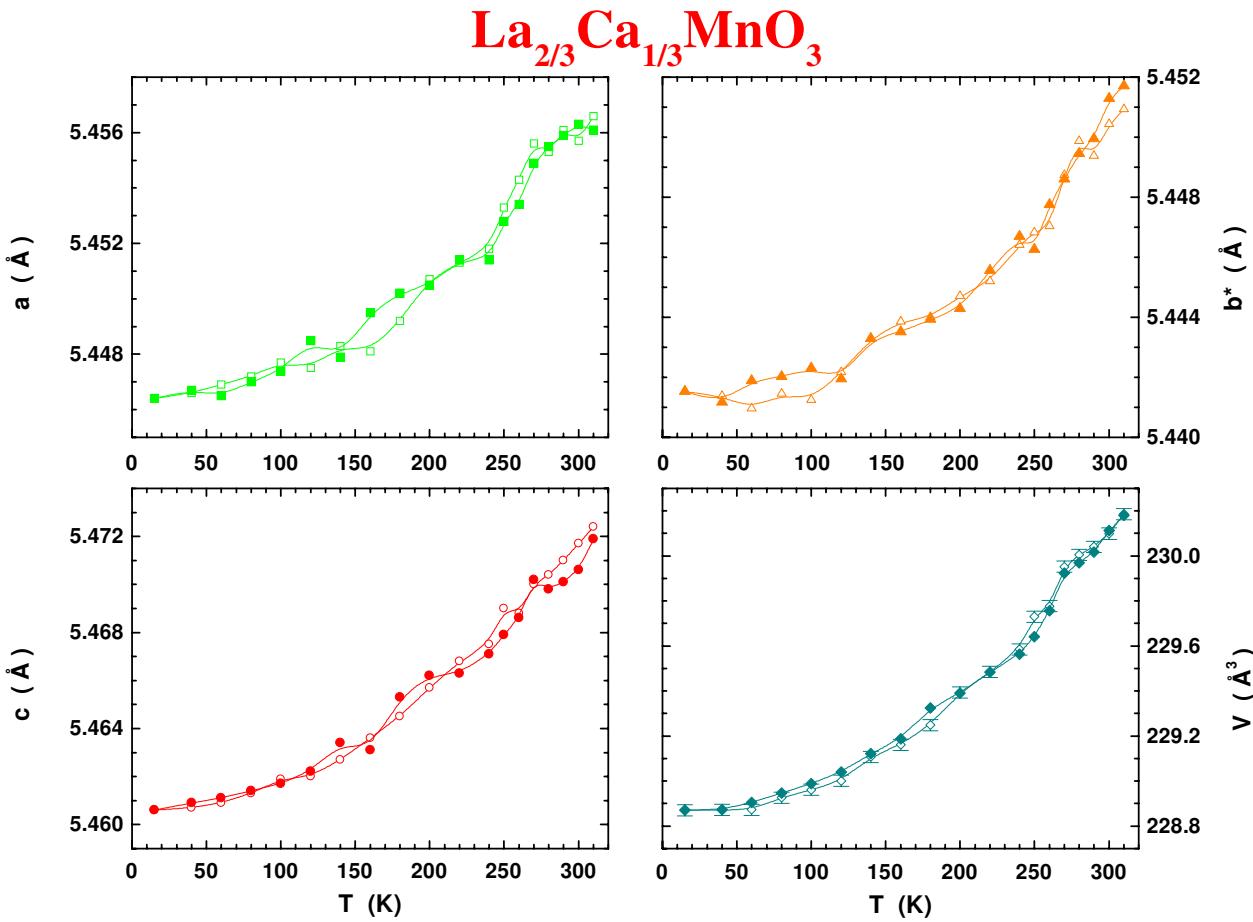


Figura 8.3: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$.

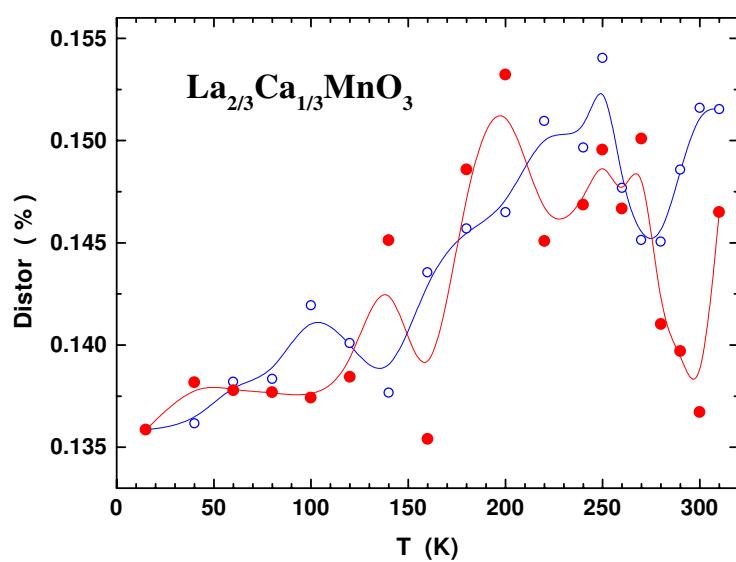
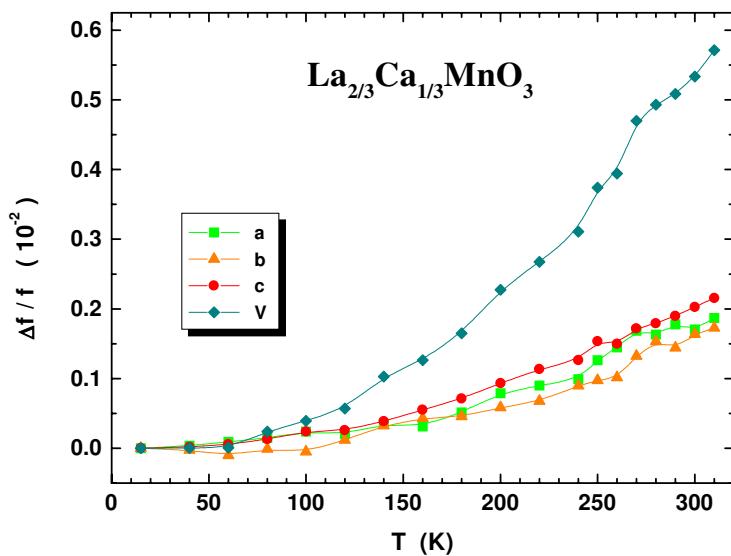


Tabela 8.2: Parâmetros estruturais do composto $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ no grupo espacial ortorrômbico $Pnma$ (No. 62) (esfriando).

	T (K)	300	15
a (Å)	5.4566(2)	5.4467(2)	
b (Å)	7.7074(2)	7.6944(2)	
c (Å)	5.4722(1)	5.4603(2)	
V (Å ³)	230.141(11)	228.837(11)	
La/Ca	($x, 1/4, z$)	x z	0.0183(3) 0.5051(5)
Mn	(0,0,0)		0.0180(4) 0.5026(17)
O(1)	($x, 1/4, z$)	x z	0.5001(27) 0.4183(30)
O(2)	(x, y, z)	x y z	0.3035(24) 0.0455(13) 0.2683(29)
			0.2309(34) -0.0354(19) 0.3024(24)
R_{Bragg} (%)		8.16	10.19
R_p (%)		4.35	5.47
R_{wp} (%)		5.74	6.96
S		1.51	1.29

8.2 $(La_{0.5}Nd_{0.5})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$

O difratograma para este composto é apresentado na Fig. 8.6 onde podemos observar a pouca distorção da rede. Usando a técnica de difração de nêutrons Ibarra *et al.* [116] estudaram as propriedades estruturais e magnéticas deste composto a baixas temperaturas e acharam que apresenta ordenamento de carga em $T_{CO} \approx 210$ K. Zhao *et al.* [117] reportaram uma transição metal-isolante originada pela substituição de O¹⁶ por O¹⁸; além de uma transição ferromagnética em ~ 140 K para o composto com O¹⁶. Segundo Sun *et al.* [113] a resistividade para este composto apresenta uma histerese entre 80 e 180 K.

Na Fig. 8.7 podemos ver que o comportamento dos parâmetros de rede é complexo. Apesar da magnitude da expansão térmica dos parâmetros de rede

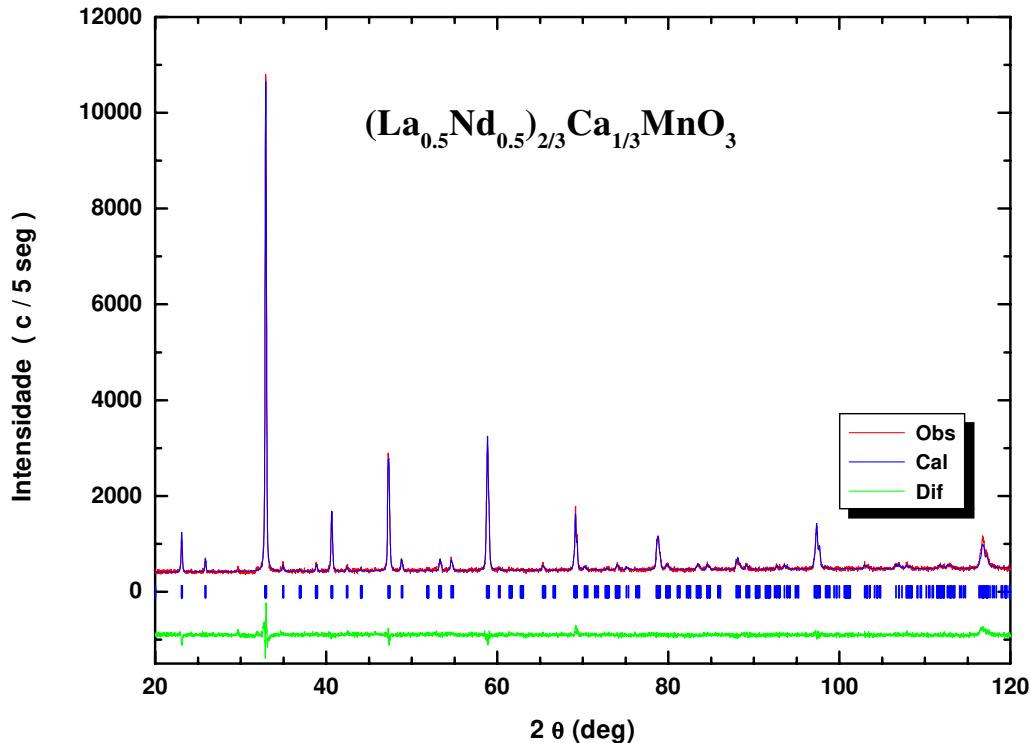
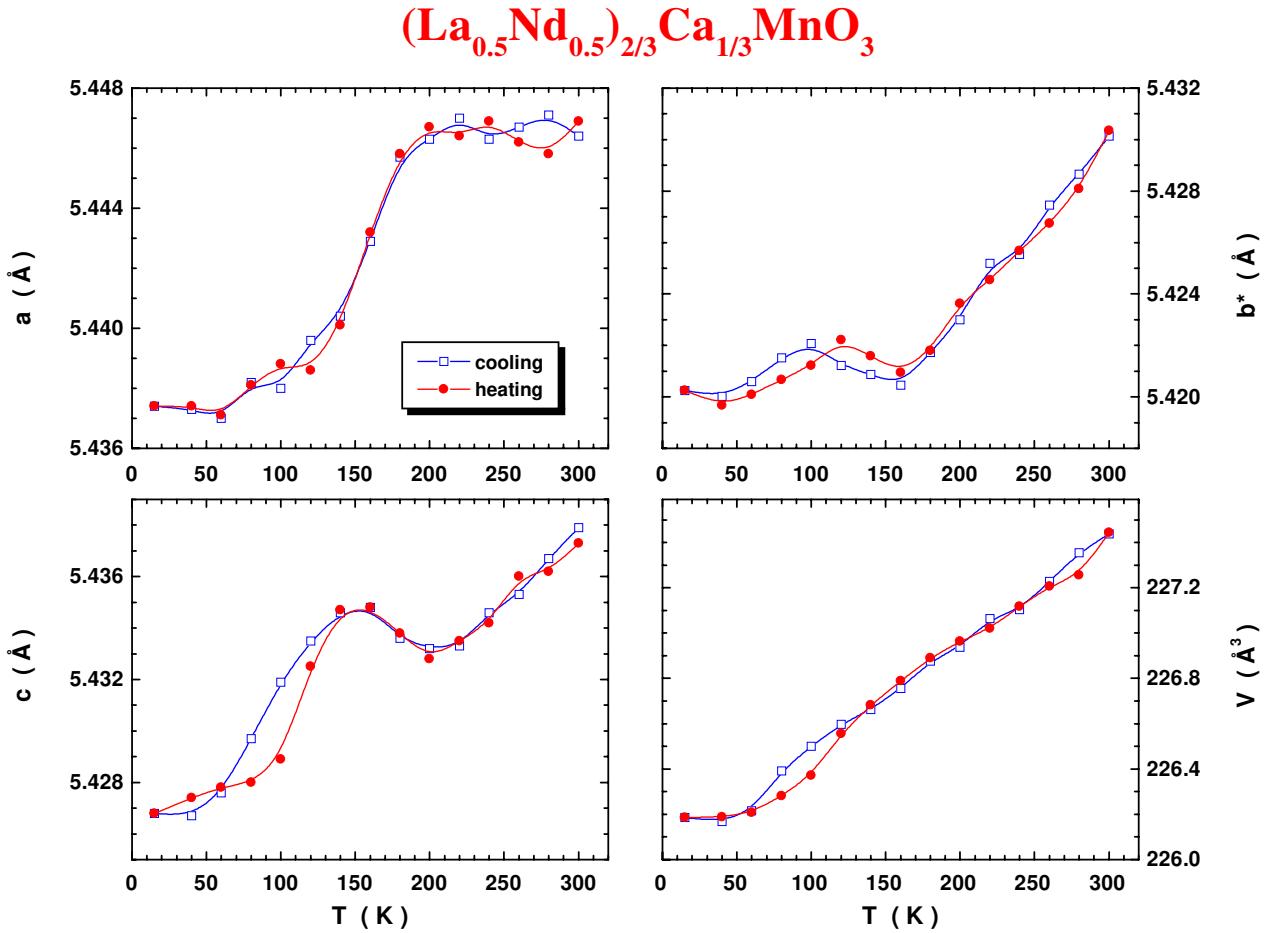


Figura 8.6: Gráfico de Rietveld do composto $(La_{0.5}Nd_{0.5})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$. As pequenas barras verticais indicam a posição das reflexões de Bragg.

Tabela 8.3: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $(La_{0.5}Nd_{0.5})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$; (esfriando e aquecendo).

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å 3)
300	5.4464(4)	7.6793(4)	5.4379(3)	227.437(24)
280	5.4471(3)	7.6772(4)	5.4367(3)	227.355(21)
260	5.4467(3)	7.6755(4)	5.4353(3)	227.229(25)
240	5.4463(4)	7.6728(4)	5.4346(3)	227.103(20)
220	5.4470(3)	7.6723(4)	5.4333(3)	227.063(24)
200	5.4463(3)	7.6692(4)	5.4332(3)	226.937(21)
180	5.4457(3)	7.6674(4)	5.4336(3)	226.876(20)
160	5.4429(4)	7.6656(4)	5.4348(3)	226.756(28)
140	5.4404(5)	7.6662(4)	5.4346(4)	226.663(36)
120	5.4396(5)	7.6667(4)	5.4335(4)	226.597(33)
100	5.4380(4)	7.6679(4)	5.4319(3)	226.501(30)
80	5.4382(3)	7.6671(3)	5.4297(3)	226.392(24)
60	5.4370(3)	7.6658(4)	5.4276(3)	226.216(20)
40	5.4373(3)	7.6650(4)	5.4267(3)	226.168(27)
15	5.4374(3)	7.6653(4)	5.4268(3)	226.186(20)
40	5.4374(3)	7.6645(4)	5.4274(3)	226.188(22)
60	5.4371(3)	7.6651(4)	5.4278(3)	226.208(24)
80	5.4381(3)	7.6659(4)	5.4280(3)	226.281(28)
100	5.4388(3)	7.6667(4)	5.4289(3)	226.371(20)
120	5.4386(4)	7.6681(4)	5.4325(3)	226.556(26)
140	5.4401(5)	7.6672(4)	5.4347(4)	226.683(34)
160	5.4432(8)	7.6663(8)	5.4348(7)	226.790(50)
180	5.4458(7)	7.6675(7)	5.4338(5)	226.890(45)
200	5.4467(6)	7.6701(8)	5.4328(6)	226.964(47)
220	5.4464(7)	7.6714(8)	5.4335(6)	227.021(40)
240	5.4469(6)	7.6730(8)	5.4342(6)	227.117(43)
260	5.4462(7)	7.6745(8)	5.4360(6)	227.207(51)
280	5.4458(8)	7.6764(8)	5.4362(7)	227.256(55)
300	5.4469(7)	7.6796(8)	5.4373(6)	227.443(50)

Figura 8.7: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $(La_{0.5}Nd_{0.5})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$.

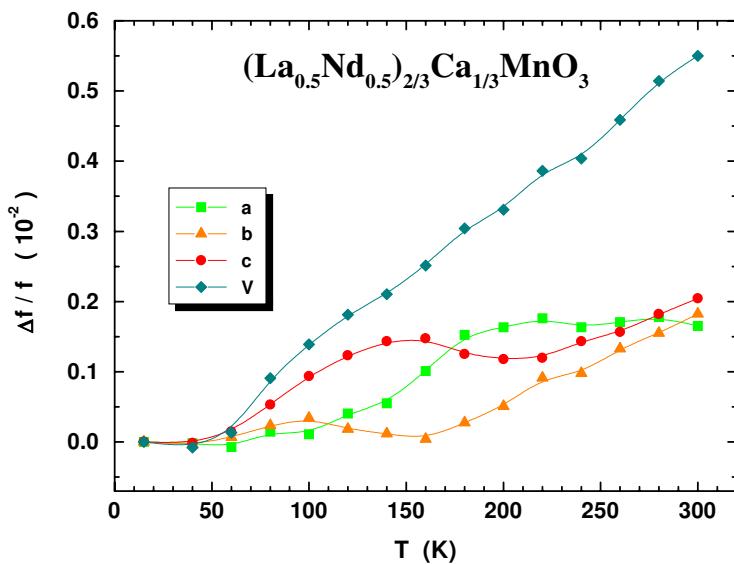


Figura 8.8: Expansão térmica do composto $(La_{0.5}Nd_{0.5})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$.

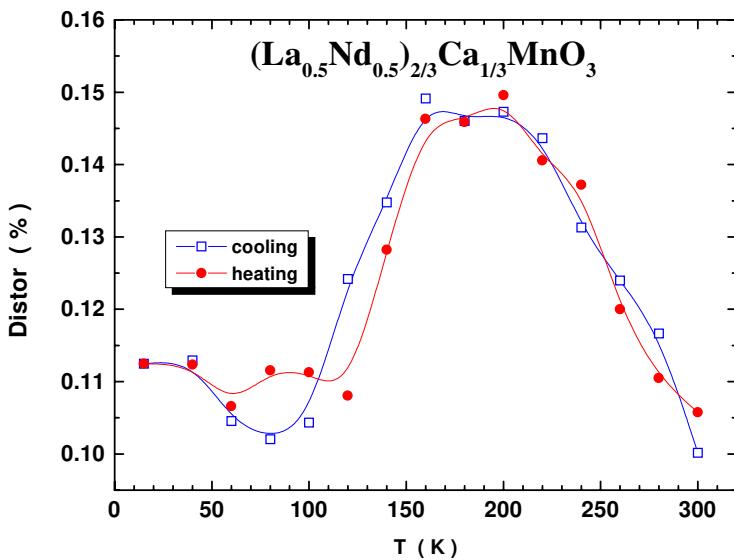


Figura 8.9: Distorção ortorrômbica do composto $(La_{0.5}Nd_{0.5})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$.

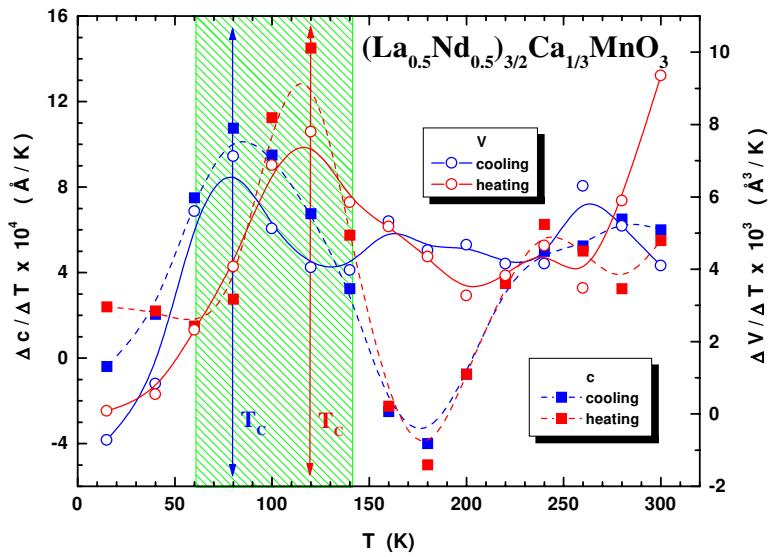


Figura 8.10: Diferenciais do parâmetro de rede c e do volume do composto $(La_{0.5}Nd_{0.5})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$. A área hachurada representa a largura na histerese do parâmetro c . A seta azul (vermelha) indica a temperatura de Curie, T_C , esfriando (aquecendo). Note-se que os máximos do diferencial do parâmetro c e do volume coincidem com a temperatura de Curie.

entre 15 e 300 K ser quase a mesma, o comportamento dentro do intervalo de temperaturas medidas é diferente para cada parâmetro. O parâmetro de rede a muda muito pouco entre 300 e 180 K para logo ter uma drástica queda até 140 K e depois diminuir suavemente até 15 K. Subindo a temperatura o comportamento é semelhante e não se tem histerese no comportamento deste parâmetro. O parâmetro b tem uma queda linear até 160 K, logo ele tem uma expansão térmica negativa até 100 K para depois diminuir novamente até 15 K. O comportamento é qualitativamente semelhante quando elevamos a temperatura, mas observamos um deslocamento de ~ 20 K na temperatura. Entre 160 e 300 K o comportamento é o mesmo. O parâmetro c tem uma expansão térmica positiva entre 300 e 200 K onde muda para negativa até ~ 160 K para depois voltar a ser positiva até 15 K; aquecendo nota-se uma diferença no comportamento entre 60 e 140 K e este parâmetro apresenta uma histerese. Abaixando a temperatura o volume da cela unitária apresenta uma anomalia em $T \sim 80$ K onde o seu comportamento muda de linear para quadrático; subindo a temperatura esta anomalia está em $T \sim 140$ K.

Tabela 8.4: Parâmetros estruturais do composto $(La_{0.5}Nd_{0.5})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ no grupo espacial ortorrômbico $Pnma$ (No. 62).

	T (K)	300	15
a (Å)	5.4471(3)	5.4392(2)	
b (Å)	7.6791(3)	7.6669(2)	
c (Å)	5.4378(2)	5.4254(1)	
V (Å ³)	227.455(16)	226.249(11)	
La/Nd/Ca	($x, 1/4, z$)	x z	0.0282(3) 0.5056(9)
Mn	(0,0,0)		
O(1)	($x, 1/4, z$)	x z	0.4987(28) 0.3864(39)
O(2)	(x, y, z)	x y z	0.1826(26) -0.0249(20) 0.2408(28)
			0.2045(26) -0.0373(21) 0.2720(36)
R_{Bragg} (%)		8.22	6.64
R_p (%)		3.76	4.21
R_{wp} (%)		4.83	5.42
S		1.18	1.24

A distorção ortorrômbica (Fig. 8.9) aumenta quando abaixamos a temperatura até atingir um patamar máximo no intervalo 160 – 200 K, depois ela diminui rapidamente até 120 K para logo se manter quase constante até 15 K.

Na Fig. 8.10 graficamos os diferenciais do parâmetro c e do volume em função da temperatura, pode-se notar que os valores máximos dos diferenciais coincidem com a temperatura de Curie tanto esfriando como aquecendo; ou seja que a temperatura de transição ferromagnética coincide com os pontos de

inflexão da curva de histerese do parâmetro c . Este fato pode ser interpretado como resultante de um ordenamento ferromagnético ao longo do eixo c . Noda *et al.* [118] reportaram um comportamento unidimensional na resistividade em baixas temperaturas do supercondutor LaSrCuO dopado com Nd.

8.3 $(La_{0.4}Nd_{0.6})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$

O gráfico de Rietveld para este composto em $T = 300$ K é mostrado na Fig. 8.11. Os parâmetros de rede tem um comportamento semelhante com o caso $y = 0.5$; contudo, apresentam algumas diferenças (Fig. 8.12), como que a histerese no parâmetro c fica agora entre 40 e 100 K.

A expansão térmica do volume (Fig. 8.13) é dominada pelo parâmetro

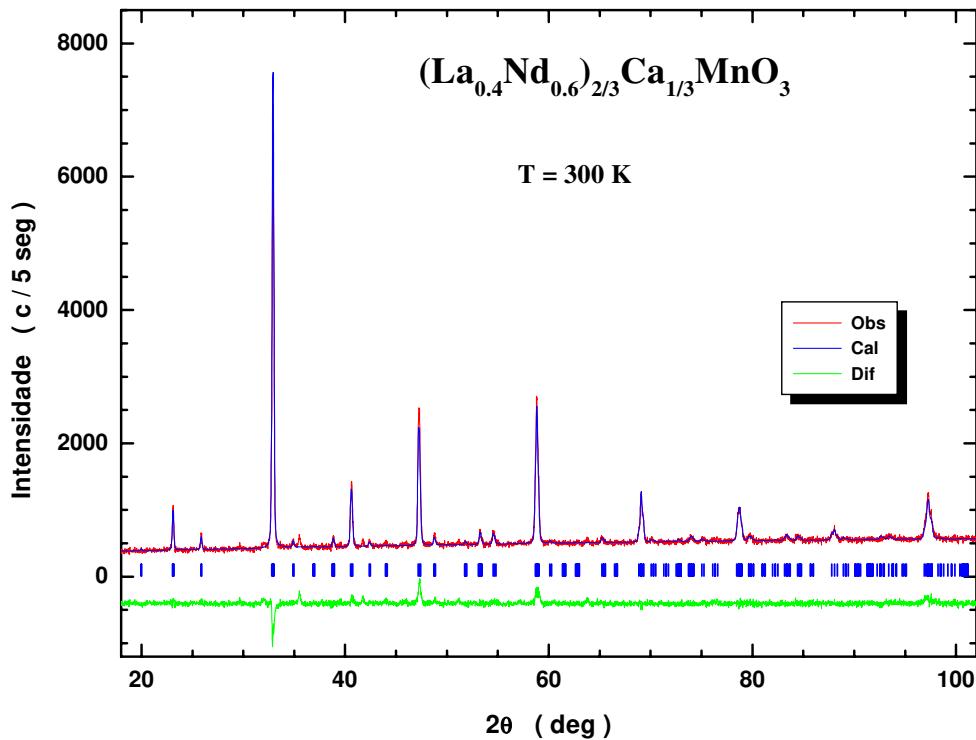


Figura 8.11: Gráfico de Rietveld do composto $(La_{0.4}Nd_{0.6})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$. As pequenas barras verticais indicam a posição das reflexões de Bragg.

Tabela 8.5: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $(La_{0.4}Nd_{0.6})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ (esfriando e aquecendo).

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å 3)
300	5.4477(3)	7.6735(5)	5.4285(3)	226.927(30)
280	5.4474(3)	7.6711(4)	5.4281(3)	226.826(21)
260	5.4470(3)	7.6690(4)	5.4274(3)	226.719(23)
240	5.4478(3)	7.6680(4)	5.4263(3)	226.678(19)
220	5.4469(3)	7.6658(4)	5.4256(3)	226.546(21)
200	5.4469(3)	7.6628(4)	5.4265(3)	226.493(19)
180	5.4472(3)	7.6612(4)	5.4261(3)	226.442(23)
160	5.4459(3)	7.6590(4)	5.4270(3)	226.361(20)
140	5.4435(3)	7.6618(4)	5.4268(4)	226.338(24)
120	5.4418(3)	7.6622(4)	5.4264(3)	226.259(22)
100	5.4404(3)	7.6637(4)	5.4255(3)	226.208(18)
80	5.4388(3)	7.6642(4)	5.4252(3)	226.143(21)
60	5.4379(3)	7.6638(4)	5.4242(3)	226.053(21)
40	5.4373(4)	7.6633(4)	5.4228(3)	225.954(26)
15	5.4374(3)	7.6627(4)	5.4230(3)	225.949(20)
40	5.4378(3)	7.6625(4)	5.4226(4)	225.945(27)
60	5.4382(3)	7.6627(4)	5.4230(3)	225.985(18)
80	5.4389(3)	7.6631(4)	5.4233(3)	226.038(20)
100	5.4389(3)	7.6627(4)	5.4256(4)	226.121(25)
120	5.4411(3)	7.6618(4)	5.4263(3)	226.216(20)
140	5.4435(4)	7.6614(4)	5.4269(3)	226.330(19)
160	5.4452(3)	7.6608(4)	5.4270(3)	226.386(22)
180	5.4473(3)	7.6613(4)	5.4261(3)	226.450(23)
200	5.4475(3)	7.6640(5)	5.4258(4)	226.524(28)
220	5.4474(4)	7.6656(4)	5.4267(3)	226.606(27)
240	5.4484(3)	7.6681(4)	5.4266(3)	226.716(20)
260	5.4481(3)	7.6705(4)	5.4276(3)	226.816(21)
280	5.4478(3)	7.6724(4)	5.4282(3)	226.887(20)
300	5.4488(3)	7.6743(4)	5.4296(4)	226.042(22)

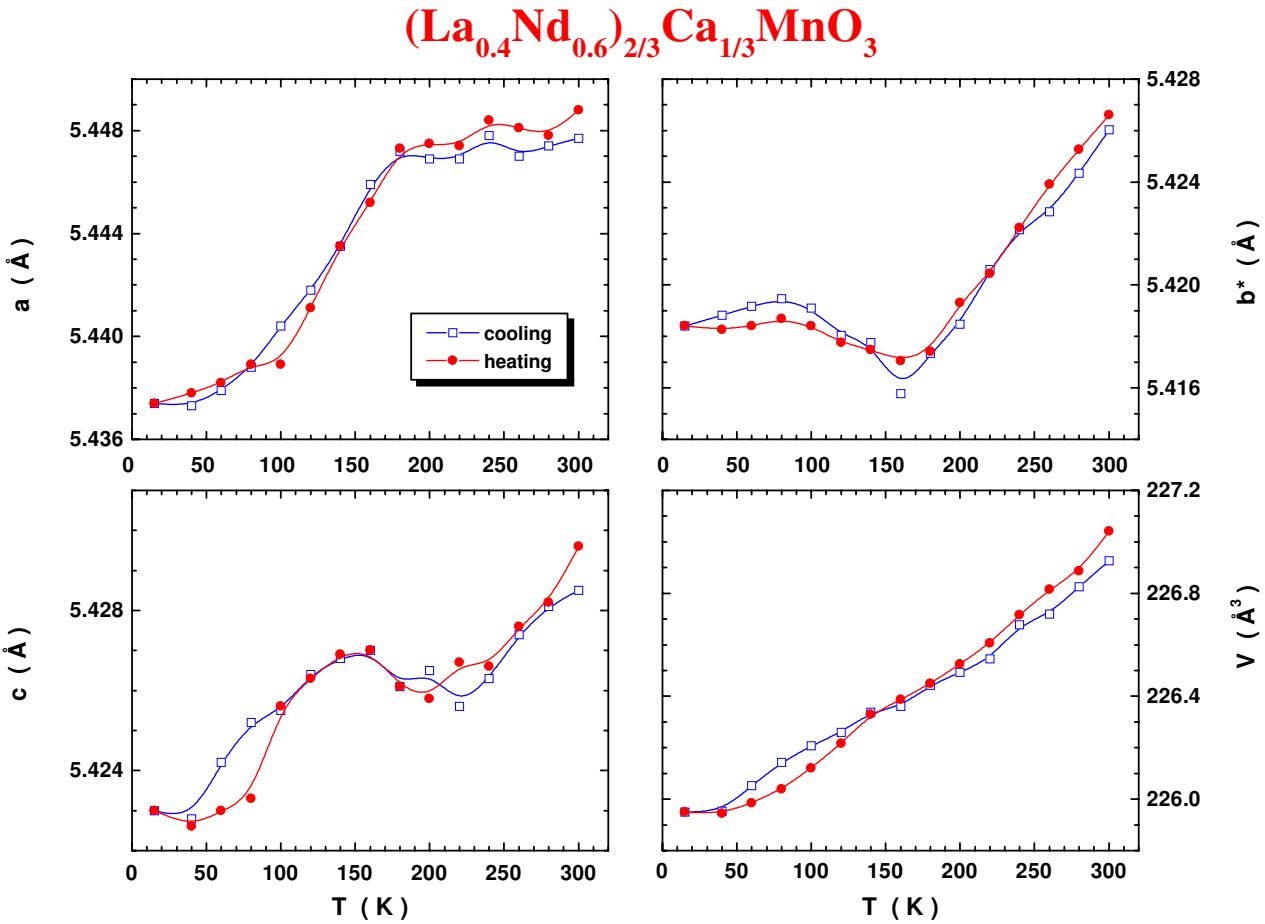


Figura 8.12: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $(La_{0.4}Nd_{0.6})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$.

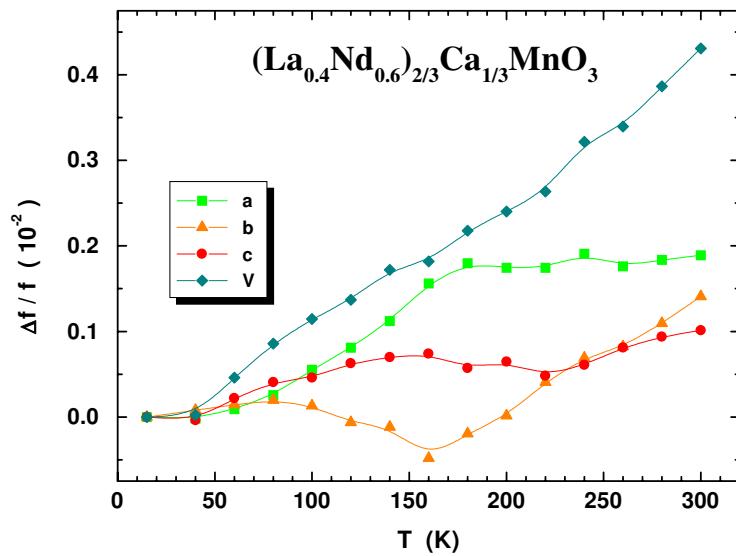


Figura 8.13: Expansão térmica do composto $(La_{0.4}Nd_{0.6})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$.

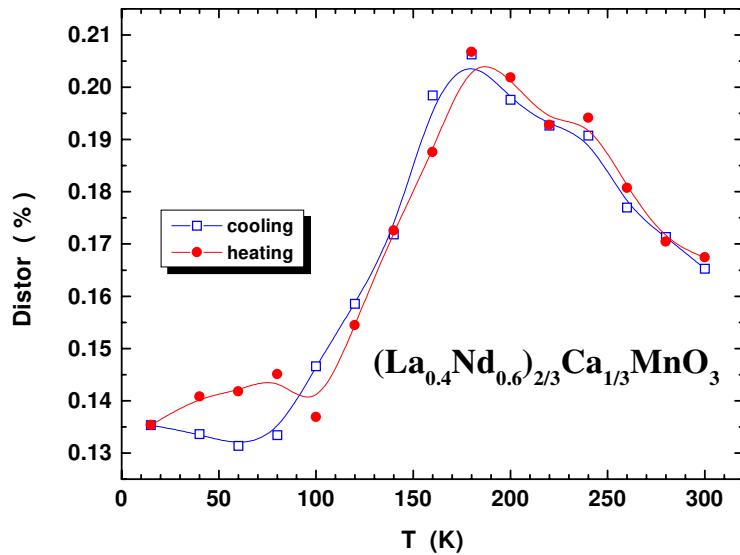


Figura 8.14: Distorção ortorrômbica do composto $(La_{0.4}Nd_{0.6})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$.

Tabela 8.6: Parâmetros estruturais do composto $(La_{0.4}Nd_{0.6})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ no grupo espacial ortorrômbico $Pnma$ (No. 62).

	T (K)	300	15
a (Å)	5.4474(3)	5.4368(3)	
b (Å)	7.6734(4)	7.6629(4)	
c (Å)	5.4281(3)	5.4230(3)	
V (Å ³)	226.900(21)	225.933(21)	
La/Nd/Ca	($x, 1/4, z$)	x z	0.0268(5) 0.5043(30)
Mn	(0,0,0)		
O(1)	($x, 1/4, z$)	x z	0.4744(43) 0.4378(80)
O(2)	(x, y, z)	x y z	0.2449(43) -0.0508(28) 0.2681(47)
			0.2384(37) -0.0583(23) 0.2759(48)
R_{Bragg} (%)		12.96	12.26
R_p (%)		4.42	4.48
R_{wp} (%)		5.60	5.81
S		1.32	1.34

a. Surpreendentemente, a expansão térmica do parâmetro c , que apresenta histerese, reduz-se à metade ($\Delta c/c \sim 0.10\%$) do valor no caso $y = 0.5$ ($\Delta c/c \sim 0.20\%$).

A distorção ortorrômbica (Fig. 8.14) apresenta um máximo mais agudo que no caso de $y = 0.5$; isto indicaria que o ordenamento de carga é menos estável que no caso anterior. A distorção em $T = 300$ K ($\sim 0.17\%$) é claramente maior que em $T = 15$ K ($\sim 0.13\%$), diferente do caso anterior, onde ela tem aproximadamente o mesmo valor, $\sim 0.11\%$ nas duas temperaturas

extremas.

A distorção ortorrômbica (Fig. 8.14) apresenta um máximo mais agudo que para o caso $y = 0.5$, isto pode ser explicado pelo fato de que o ordenamento de carga é menos estável que no caso $y = 0.5$.

8.4 $Nd_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$

O gráfico de Rietveld para este composto é mostrado na Fig. 8.15. No espectro observarmos a separação das reflexões principais indicando um aumento da distorção ortorrômbica com referência dos outros compostos de série.

Na Fig. 8.16 apresentamos o comportamento dos parâmetros de rede em função da temperatura. O parâmetro a tem uma expansão térmica nega-

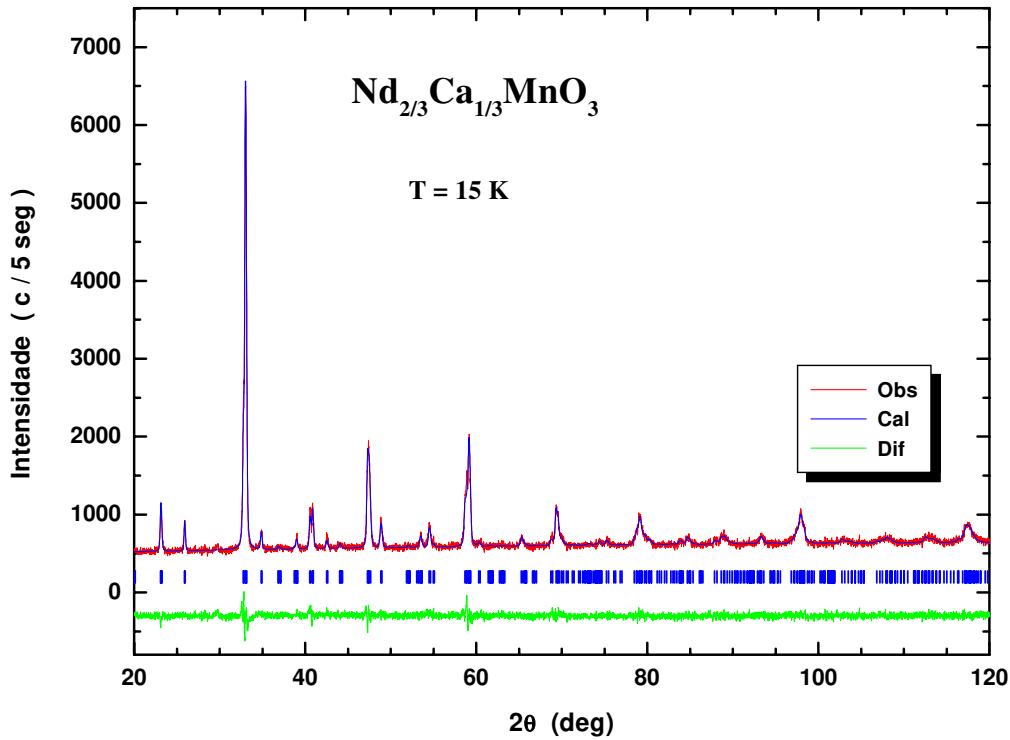


Figura 8.15: Gráfico de Rietveld do composto $Nd_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$. As pequenas barras verticais indicam a posição das reflexões de Bragg.

Tabela 8.7: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $Nd_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$; (esfriando e aquecendo).

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å 3)
300	5.4618(3)	7.6413(4)	5.4049(2)	225.574(19)
280	5.4631(3)	7.6386(4)	5.4042(2)	225.520(19)
260	5.4643(3)	7.6360(4)	5.4035(2)	225.464(19)
240	5.4651(3)	7.6324(4)	5.4025(3)	225.348(20)
220	5.4665(3)	7.6290(4)	5.4022(3)	225.294(20)
200	5.4665(3)	7.6307(5)	5.4027(3)	225.364(24)
180	5.4646(4)	7.6311(5)	5.4004(3)	225.202(26)
160	5.4640(4)	7.6317(6)	5.3999(4)	225.173(28)
140	5.4630(4)	7.6318(6)	5.3982(4)	225.064(29)
120	5.4614(4)	7.6324(6)	5.3974(3)	224.983(28)
100	5.4583(4)	7.6340(5)	5.3964(3)	224.859(27)
80	5.4555(4)	7.6358(6)	5.3959(3)	224.778(27)
60	5.4540(4)	7.6377(5)	5.3952(3)	224.743(27)
40	5.4525(4)	7.6374(6)	5.3949(3)	224.659(27)
15	5.4520(4)	7.6387(5)	5.3953(3)	224.693(26)
40	5.4527(4)	7.6380(5)	5.3956(3)	224.714(27)
60	5.4545(4)	7.6371(5)	5.3960(3)	224.780(26)
80	5.4557(4)	7.6365(6)	5.3961(3)	224.817(28)
100	5.4582(4)	7.6340(6)	5.3968(3)	224.873(28)
120	5.4608(4)	7.6319(6)	5.3971(4)	224.931(29)
140	5.4625(4)	7.6313(6)	5.3981(4)	225.025(28)
160	5.4645(4)	7.6316(6)	5.3997(4)	225.184(29)
180	5.4644(4)	7.6316(6)	5.4007(3)	225.220(28)
200	5.4663(4)	7.6305(5)	5.4022(3)	225.330(24)
220	5.4669(3)	7.6298(4)	5.4028(3)	225.358(21)
240	5.4647(3)	7.6319(4)	5.4020(3)	225.297(20)
260	5.4649(3)	7.6359(4)	5.4030(3)	225.465(20)
280	5.4641(3)	7.6389(4)	5.4043(3)	225.574(19)
300	5.4638(3)	7.6422(4)	5.4060(2)	225.730(19)

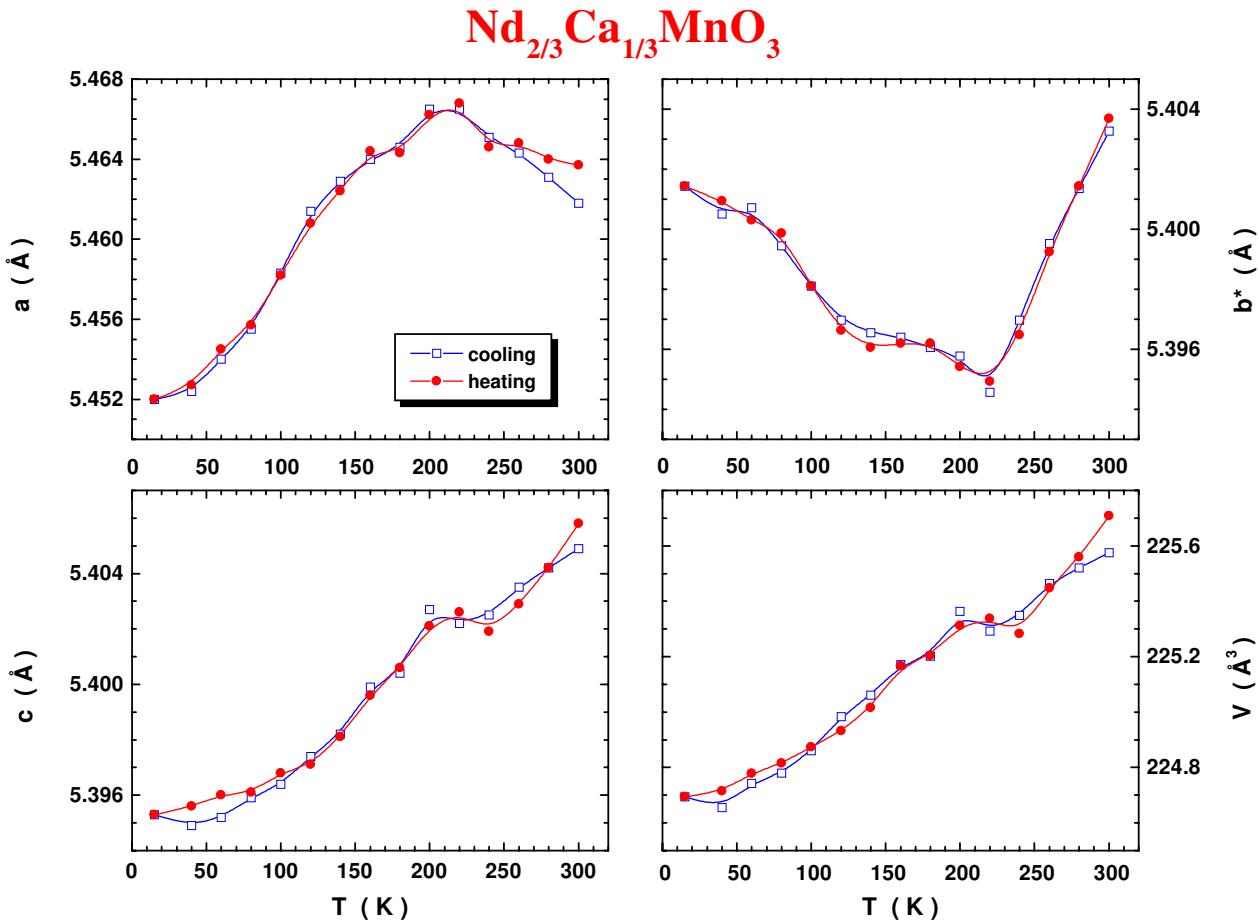


Figura 8.16: Parâmetros de rede e volume da cela unitária do composto $Nd_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$.

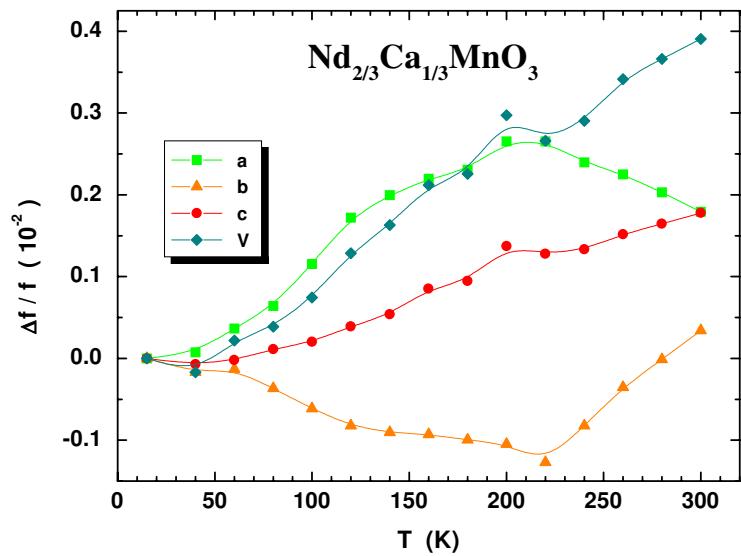
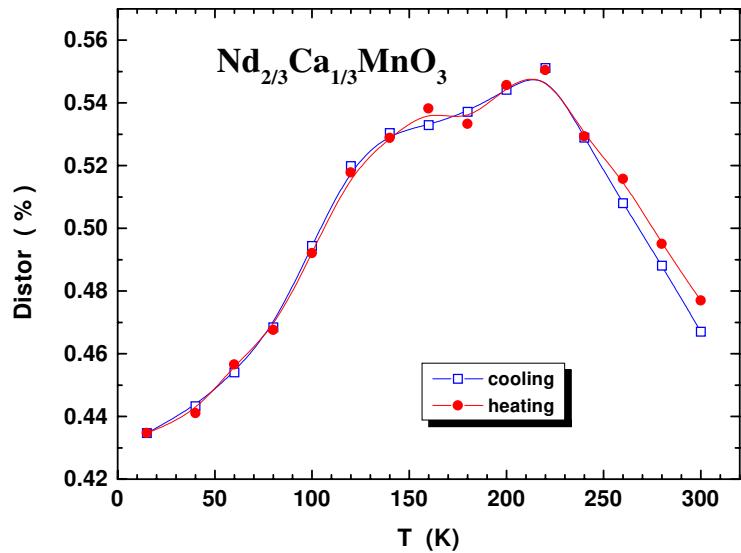
Figura 8.17: Expansão térmica do composto $Nd_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$.Figura 8.18: Distorção ortorrômbica do composto $Nd_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$.

Tabela 8.8: Parâmetros estruturais do composto $Nd_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ no grupo espacial ortorrômbico $Pnma$ (No. 62).

	T (K)	300	15
a (Å)	5.4620(1)	5.4534(3)	
b (Å)	7.6419(1)	7.6388(4)	
c (Å)	5.4051(1)	5.3966(2)	
V (Å ³)	225.610(4)	224.808(19)	
Nd/Ca			
($x, 1/4, z$)	x	0.0363(4)	0.0394(3)
	z	0.5083(10)	0.5077(9)
Mn			
(0,0,0)			
O(1)			
($x, 1/4, z$)	x	0.4934(33)	0.4893(21)
	z	0.4188(53)	0.4138(45)
O(2)			
(x, y, z)	x	0.1804(21)	0.1860(21)
	y	-0.0166(26)	-0.0274(21)
	z	0.3026(36)	0.2853(35)
R_{Bragg} (%)	17.96	7.30	
R_p (%)	3.54	3.58	
R_{wp} (%)	4.59	4.57	
S	1.29	1.18	

tiva entre 300 e 200 K que depois se torna positiva até 15 K. Por sua vez o parâmetro b diminui rapidamente entre 300 e 220 K para depois aumentar suavemente até 15 K. Abaixando a temperatura, o parâmetro c diminui em todo o intervalo de temperaturas medidas e tem uma leve estabilização entre 240 e 200 K. Subindo a temperatura os parâmetros de rede apresentam o mesmo comportamento, mostrando que este composto, não apresenta histerese no comportamento estrutural. Em todo o intervalo de temperaturas estudado satisfaz-se a relação $a > b/\sqrt{2}, c$. Porém, entre 300 e 120 K

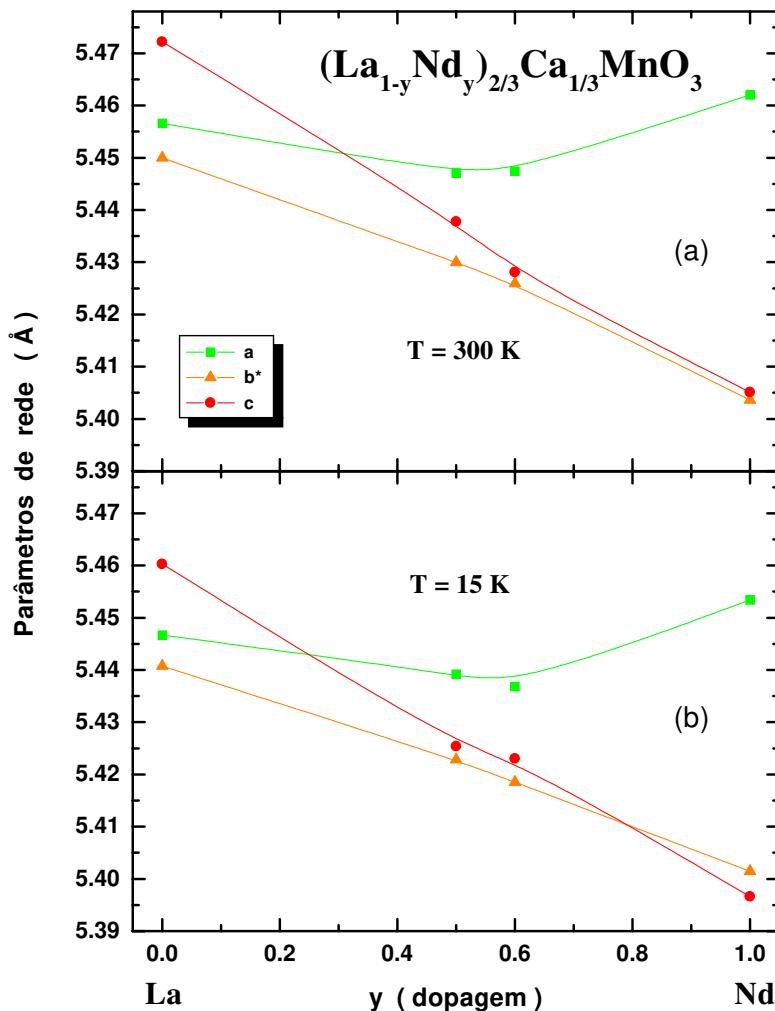


Figura 8.19: Parâmetros de rede ($b^* = b/\sqrt{2}$) em função da dopagem (y) para a série $(La_{1-y}Nd_y)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ em (a) $T = 300\text{ K}$ e (b) $T = 15\text{ K}$. As linhas continuas são para guia visual.

$b/\sqrt{2} < c$ e entre 120 e 15 K $b/\sqrt{2} > c$; ou seja que em $T \sim 120\text{ K}$ a rede cristalina muda de O para O' ortorrômbica.

Na Fig. 8.17 mostramos a expansão térmica do volume; os parâmetros a e c tem a maior expansão térmica entre 300 e 15 K ($\Delta a/a \approx \Delta c/c \approx 0.18\%$). Entretanto, o comportamento de cada um deles dentro do intervalo

é diferente.

A distorção ortorrômbica (Fig. 8.18) aumenta assim que abaixamos a temperatura até 220 K, depois entre 220 e 15 K ela diminui. Claramente o comportamento da distorção é dominado pela variação do parâmetro a .

Resumindo o estudo para esta série $(\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ na Fig. 8.19 mostramos os parâmetros de rede em função da dopagem em $T = 300$ e 15 K. Pode-se notar que a dopagem tem um marcado efeito sobre a estrutura. Quando a dopagem (y) aumenta os parâmetros b e c diminuem, sendo maior a mudança no parâmetro c . Já o parâmetro a diminui pouco entre $0 \leq y \leq 0.6$ e aumenta consideravelmente entre $0.6 \leq y \leq 1.0$. O volume diminui assim que o y aumenta, isto é de se esperar porque o Nd tem raio iônico menor que o do La. O efeito da temperatura é mínimo e se reduz à diminuição normal dos parâmetros de rede com à temperatura.

8.5 Conclusões

- A introdução de Nd afeta consideravelmente a estrutura cristalina dos compostos $(\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$.
- O efeito da temperatura sobre os parâmetros é diferente para cada nível da dopagem.
- Para $y = 0.5$ há uma histerese no volume da cela, que é menor para $y = 0.6$ e não existe para $y = 1.0$.
- A histerese é devida ao parâmetro de rede c e tem uma correlação com a histerese na T_C .
- Para $y = 1.0$ há uma transição $\text{O}' \rightarrow \text{O}$ em $T \sim 120$ K.

Capítulo 9

Conclusões Gerais

Nesta tese, usando difração de raios X com a técnica de pó, foram descritos estudos das propriedades estruturais em baixas temperaturas (15 - 300 K) de vários compostos com estrutura tipo perovskita que apresentam magnetoresistência colossal. Os resultados destes estudos mostraram que, neste tipo de compostos, as propriedades estruturais estão fortemente correlacionadas com as propriedades magnéticas e de transporte. Para obter os parâmetros estruturais, refinamos os difratogramas usando o método de Rietveld. Neste trabalho os seguintes problemas foram abordados: (1) Nos compostos $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$ estudamos a relação c/a . No caso $x = 0.0$ ela diminui sensivelmente com a temperatura. Para $x = 0.5$, os nossos resultados confirmam o ordenamento parcial dos cátions Li e Ni nos sítios metálicos, o que gera uma superestrutura com grupo espacial $Ammm$. A relação c/a aumenta uniformemente quando a temperatura diminui. Isto é interpretado em termos da estabilização da configuração de baixo spin $\text{Ni}^{3+}(3d^7)^{-2}A_{1g}$ no octaedro NiO_6 distorcido pelo efeito Jahn-Teller. (2) Em monocrystalis de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ verificamos a influência das condições de preparação nas propriedades estruturais e a existência de anomalias na rede ao redor da temperatura de Curie T_C . (3) Para a série $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($0.0 \leq \delta \leq 0.14$) reportamos um efeito anisotrópico da estequiometria (δ) sobre a estrutura a $T = 300$ K; quando aumentamos o δ , o parâmetro a diminui rapidamente, b aumenta e, c se mantém constante. Em baixas temperaturas os parâmetros de rede apresentam anomalias perto das temperaturas de transição magnética o que mostra a correlação entre as propriedades magnéticas e estruturais. (4) Para o sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ reportamos drásticas mudanças nos parâmetros de rede no intervalo $1/2 \leq x \leq 4/5$ em baixas temperaturas; além disso,

ocorre o ordenamento de cargas para o $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ ao redor de 190 K. (5) Na série $(\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, para $x = 0.5$ mostramos um efeito de histerese unidimensional na estrutura cristalina; abaixando e subindo a temperatura, o parâmetro de rede c apresenta distintos comportamentos correlacionados com a temperatura de Curie, (T_C); esta histerese é menor para $x = 0.6$ e não existe para $x = 0.0$ e 1.0

Os seguintes trabalhos foram resultados desta tese:

Apresentações em congressos

- **Structural Study of Distorted Perovskites by X-Ray Rietveld Method**, Armando García, Eduardo Granado, José Sanjurjo, Iris Torriani, Carlos Rettori, and S. B. Oseroff. XX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu, Brazil June 10-14 (1997).
- **X-ray Diffraction Studies in Perovskites of the Serie $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ with Colossal Magnetoresistence**, Armando García P., Eduardo Granado, and Iris Torriani. VII Workshop Anual Users Meeting of the National Laboratory for Synchrotron Light (LNLS), Campinas, Brazil Nov 10-14 (1997). Activity Report.
- **X-ray Structural Characterization of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ Single Crystals with Perovskite Structure**, F. Yokaichiya, E. Granado, A. García, C. Rettori, J. A. Sanjurjo, I. Torriani, and S. B. Oseroff. XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu, Brazil June 2-6 (1998).
- **Structural Study of $(\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_{1/3}$ Perovskite by X-Ray Rietveld Analysis**, Armando García, Eduardo Granado, and Iris Torriani. XV Latin American Symposium of State Solid Physics. Cartagena de Indias, Colombia Nov 1-5 (1999).

Publicações

- **Phonon Raman scattering in $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{La, Pr; A} = \text{Ca, Sr}$)**, E. Granado, N. O. Moreno. A. García, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, S. B. Oseroff, J. J. Neumeier, K. J. McClellan, S.-W. Cheong, and Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **58**, 11435 (1998).

- **Raman Scattering in Colossal Magnetoresistance Manganites,** E. Granado, N. O. Moreno. A. García, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, S. B. Oseroff, J. J. Neumeier, K. J. McClellan, S.-W. Cheong, and Y. Tokura. Proceedings of the IV Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials, and Their Applications, São Paulo - Brazil June 7-11 (1998) Ed. F. Missell. *Materials Science Forum* **302-303**, 134-138 (1999).
- **Magnetic ordering effects in the Raman spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$.** E. Granado, A. García, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, F. Prado, R. D. Sánchez, A. Caneiro, and S. B. Oseroff. *Phys. Rev. B* **60**, 1187 (1999).
- **Effects of phase segregation in the magnetic and structural properties of $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$,** E. Granado, A. García, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, and I. Torriani, XV Latin American Symposium of State Solid Physics. Cartagena de Indias, Colombia Nov 1-5 (1999).
- **Effects of distortions of MnO octahedra in the phonon Raman spectra of manganese perovskites,** E. Granado, A. García, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, F. Prado, R. D. Sánchez, A. Caneiro, and S. B. Oseroff, XV Latin American Symposium of State Solid Physics. Cartagena de Indias, Colombia Nov 1-5 (1999).
- **Structural effects in the EPR spectra of Ni^{3+} in $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$,** R. R. Urbano, A. García, E. Granado, J. A. Sanjurjo, I. Torriani, C. Rettori, S. B. Oseroff, A. Hassan, G. B. Martins, Z. Fisk, P. G. Plagiuso, J. L. Sarrao, R. Caciuffo, and R. M. Ibberson. *Phys. Rev. B* **62**, 9593 (2000).
- **Effects of phase separation on the magnetization, x-ray diffraction, and Raman scattering of $(\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y)_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($y=0,0.5,1; x=\frac{1}{3}$)**, E. Granado, A. García, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, and I. Torriani. *Phys. Rev. B* **63**, 064404 (2001).
- **Dramatic changes in the magnetic coupling mechanism for La-doped CaMnO_3 ,** E. Granado, N. O. Moreno, H. Martinho, A. García, J. A. Sanjurjo, I. Torriani, C. Rettori, J. J. Neumeier, and S. B. Oseroff. Aceito para publicação em *Phys. Rev. Lett.* (2001).

Referências Bibliográficas

- [1] G. H. Jonker and J. H. van Santen. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. *Physica*, **16**: 337, (1950).
- [2] E. O. Wollan and W. C. Koehler. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskites-Type Compounds [(1-x)La_xCa]MnO₃. *Phys. Rev.*, **100**: 545, (1955).
- [3] G. H. Jonker. Magnetic Compounds with Perovskite Structure IV. *Physica*, **22**: 707, (1956).
- [4] C. Zener. Interaction between the d-shells in the transition metals II. Ferromagnetics compounds of manganese with perovskite structure. *Phys. Rev.*, **82**: 403, (1951).
- [5] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman. Double Exchange Alone Does Not Explain the Resistivity of La_{1-x}Sr_xMnO₃. *Phys. Rev. Lett.*, **74**: 5144, (1995).
- [6] H. M. Rietveld. Line Profiles of Neutron Powder Diffraction Peaks for Structure Refinement. *Acta Cryst.*, **22**: 151, (1967).
- [7] H. M. Rietveld. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Cryst.*, **2**: 65, (1969).
- [8] R. A. Young, P. E. Mackie, and R. B. von Dreele. Application of the Pattern-Fitting Structure Refinement Method to X-ray Powder Diffractometer Patterns. *J. Appl. Cryst.*, **10**: 262, (1977).
- [9] R. A. Young and D. B. Wiles. Profile Shape Functions in Rietveld Refinements. *J. Appl. Cryst.*, **15**: 430, (1982).

- [10] A. P. Ramirez. Colossal magnetoresistance. *J. Phys. Condens. Matter*, **9**: 8171, (1997).
 - [11] R. A. Young. Editor. *The Rietveld Method*. Oxford University Press, New York, 1993.
 - [12] Kenn Kubo and Nagao Ohata. A Quantum Theory of Double Exchange. *J. Phys. Soc. Japan*, **33**: 21, (1972).
 - [13] Nobuo Furukawa. Magnetic Transition Temperature of (La,Sr)MnO₃. *J. Phys. Soc. Japan*, **64**: 2754, (1995).
 - [14] Fa-jian Shi, Meng Ding, and Tsung-hang Lin. EXTRAORDINARY LARGE MAGNETORESISTANCE IN DOPED LaMnO₃ OXIDE THIN FILMS. *Solid State Commun.*, **96**: 931, (1995).
 - [15] H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg. Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped LaMnO₃. *Phys. Rev. Lett.*, **75**: 914, (1995).
 - [16] M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, and J. García. Large Magnetovolume Effects in Yttrium Doped La-Ca-Mn-O Perovskite. *Phys. Rev. Lett.*, **75**: 3541, (1995).
 - [17] J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. García, A. del Moral, and Z. Arnold. Evidence for magnetic polarons in the magnetoresistive perovskites. *Nature (London)*, **386**: 256, (1997).
 - [18] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tokura. A First-Order Phase-Transition Induced by a Magnetic-Field. *Science*, **270**: 961, (1995).
 - [19] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, S-W. Cheong, P. E. Schiffer, and A. P. Ramirez. Simultaneous Structural, Magnetic, and Electronic Transitions in La_{1-x}Ca_xMnO₃ with x = 0.25 and 0.50. *Phys. Rev. Lett.*, **75**: 4488, (1995).
 - [20] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura. Magnetic Ordering and Relation to the Metal-Insulator Transition in Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ and Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ with x ∼ 1/2. *Phys. Rev. Lett.*, **78**: 4253, (1997).
-

- [21] J. B. Goodenough and J. M. Longo. Crystallographic and magnetic properties of perovskite and perovskite-related compounds. *Landolt-Börnstein Tabellen*, Vol. III/4a: , (Springer-Verlag, Berlin, 1970).
- [22] Patrick M. Woodward. Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations. *Acta Cryst. B*, **53**: 32, (1997).
- [23] Franco Jona and G. Shirane. *Ferroelectric Crystals*. Dover Publications Inc., New York, 1993.
- [24] R. D. Shannon. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst. A*, **32**: 751, (1976).
- [25] Th. Hahn. Editor. *International Tables for Crystallography*, Vol A: , (1963).
- [26] A. M. Glazer. The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites. *Acta Cryst. B*, **28**: 3384, (1972).
- [27] A. M. Glazer. Simple Ways of Determining Perovskite Structures. *Acta Cryst. A*, **31**: 756, (1975).
- [28] V. M. Goldschmidt. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, VIII. *Physica*, : , (1927/28).
- [29] H. D. Megaw. . *Trans. Faraday Soc. A*, **42**: 224, (1946).
- [30] John B. Goodenough. Electronic structure of CMR manganites. *J. Appl. Phys.*, **81**: 5330, (1997).
- [31] M. Marezio, J. P. Remeiko, and P. D. Dernier. The Crystal Chemistry of the Rare Earth Orthoferrites. *Acta Cryst B*, **26**: 2008, (1970).
- [32] H. A. Jahn and E. Teller. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States I-Orbital Degeneracy. *Proc. R. Soc. A*, **161**: 220, (1937).
- [33] H. A. Jahn. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States II-Spin Degeneracy. *Proc. R. Soc. A*, **164**: 117, (1938).

- [34] J. Kanamori. Crystal Distortion in Magnetic Compounds. *J. Appl. Phys. (Suppl.)*, **31**: 14S, (1960).
- [35] K. I. Kugel' and D. I. Khomskii. The Jahn-Teller effect and magnetism: transition metals compounds. *Sov. Phys. Usp.*, **25**: 231, (1982).
- [36] Christopher J. Howard and Harold T. Stokes. Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites. *Acta Cryst B*, **54**: 782, (1998).
- [37] Fan Zhong and Z. D. Wang. Landau theory of the phase transitions in half-doped manganites: Interplay of magnetic, charge, and structural order. *Phys. Rev. B*, **61**: 3192, (2000).
- [38] M. N. Iliev, M. V. Abrashev, H.-G. Lee, V. N. Popov, Y. Y. Sun, C. Thomsen, R. L. Meng, and C. W. Chu. Raman spectroscopy of orthorhombic perovskitelike YMnO₃ and LaMnO₃. *Phys. Rev. B*, **57**: 2872, (1998).
- [39] Z. Jirák, S. Krupička, and Z. Šimša. Neutron Diffraction Study of Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ Perovskites. *J. Magn. Magn. Mater.*, **53**: 153, (1985).
- [40] A. K. Bogush, V. I. Pavlov, and L. V. Balyko. Structural Phase-Transitions in the LaMnO_{3+λ} System. *Cryst. Res. & Technol.*, **18**: 589, (1983).
- [41] J. B. Goodenough and J.-S. Zhou. Localized to Itinerant Electronic Transitions in Transition-Metal Oxides with the Perovskite Structure. *Chem. Mater.*, **10**: 2980, (1998).
- [42] C. N. Rao, Anthony Arulraj, P. N. Santosh, and A. K. Cheetham. Charge-Ordering in Manganates. *Chem. Mater.*, **10**: 2714, (1998).
- [43] Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo, and Y. Tokura. Direct Observation of Charge and Orbital Ordering in La_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄. *Phys. Rev. Lett.*, **80**: 1932, (1998).
- [44] Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota and Y. Endoh. Resonant X-Ray Scattering from Orbital Ordering in LaMnO₃. *Phys. Rev. Lett.*, **81**: 582, (1998).

- [45] A. J. Millis. Stripes of a different stripe. *Nature (London)*, **392**: 438, (1998).
- [46] S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong. Pairing of charge-ordered stripes in (La,Ca)MnO₃. *Nature (London)*, **392**: 473, (1998).
- [47] C. N. Rao, A. K. Cheetham, and R. Masheh. Giant Magnetoresistance and Related Properties of Rare-Earth Manganates and Other Oxide Systems. *Chem. Mater.*, **8**: 2421, (1996).
- [48] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, and M. Hervieu. Colossal Magnetoresistance Manganite Perovskite: Relations between Crystal Chemistry and Properties. *Chem. Mater.*, **10**: 2641, (1998).
- [49] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen. Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films. *Science*, **264**: 413, (1994).
- [50] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara, and Y. Tokura. Collapse of a Charge-Ordered State under a Magnetic Field in Pr_{1/2}Sr_{1/2}MnO₃. *Phys. Rev. Lett.*, **74**: 5108, (1995).
- [51] T. Akimoto, Y. Maruyama, Y. Moritomo, A. Nakamura, K. Hirota, K. Ohoyama, and M. Ohashi. Antiferromagnetic metallic state in doped manganites. *Phys. Rev. B*, **57**: R5594, (1998).
- [52] Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tomioka, and Y. Tokura. Pressure effects on charge-ordering transitions in Perovskite manganites. *Phys. Rev. B*, **55**: 7549, (1997).
- [53] A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura. Current switching of resistive states in magnetoresistive manganites. *Nature (London)*, **388**: 50, (1997).
- [54] V. Kiryukhin, D. Casa, J. P. Hill, B. Keimer, A. Vigliante, Y. Tomioka, and Y. Tokura. An X-ray-induced insulator-metal transition in a magnetoresistive manganite. *Nature (London)*, **386**: 813, (1997).
- [55] K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka, and Y. Tokura. Photoinduced Insulator-to-Metal Transition in a Perovskite Manganite. *Phys. Rev. Lett.*, **78**: 4257, (1997).

- [56] W. Archibald, J.-S. Zhou, and J.B. Goodenough. First-order at T_C in the orthomanganites. *Phys. Rev. B*, **53**: 14445, (1996).
 - [57] K. V. Kamenev, M. R. Lees, G. Balakrisman, C. D. Dewhurst, and D. Mk Paul. Pressure-induced charge in magnetic and transport properties of layered $(La_{0.6}Nd_{0.4})_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$. *Physic B*, **265**: 191, (1999).
 - [58] Y. Tokura and Y. Tomioka. Colossal magnetoresistive manganites. *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**: 1, (2000).
 - [59] J. Ian Langdorf and Daniel Louër. Powder diffraction. *Rep. Prog. Phys.*, **59**: 131, (1996).
 - [60] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Cryst.*, **32**: 36, (1999).
 - [61] G. Caglioti, A. Paoletti, and F. P. Ricci. CHOICE OF COLLIMATORS FOR A CRYSTAL SPECTROMETER FOR NEUTRON DIFFRACTION. *Nuclear Instruments*, **3**: 223, (1958).
 - [62] R. A. Young, Allen C. Larson and C. O. Paiva-Santos. USER'S GUIDE to PROGRAM DBWS-9807 for RIETVELD ANALYSIS OF X-RAY AND NEUTRON POWDER DIFFRACTION PATTERNS. School of Physics, Georgia Institute of Technology, (1998).
 - [63] R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss, and C. O. Paiva-Santos. DBWS-9411 - an upgrade of the DBWS programs for Rietveld Refinement with PC and mainframe computers. *J. Appl. Cryst.*, **28**: 366, (1995).
 - [64] Carlos O. Paiva Santos. Topl-xy. Programa fornecido pelo autor, (1998).
 - [65] D. Balz and K. Plieth. Die Struktur des Kaliumnickelfluorids, K_2NiO_4 . *Z. Elektrochem.*, **59**: 545, (1955).
 - [66] J. B. Goodenough and Manthiram. Crystal Chemistry and Superconductivity of the Copper Oxides. *J. Solid State Chem.*, **88**: 115, (1990).
 - [67] S. C. Chen, K. V. Ramanujachary, and Martha Greenblatt. Investigations on the Structural, Electrical and Magnetic Properties of Sr Substituted Ln_2NiO_4 . *J. Solid State Chem.*, **105**: 444, (1993).
-

- [68] J. F. Ackerman. New $[K_2NiO_4]$ Compounds with Mixed B-ions. *Mat. Res. Bull.*, **14**: 487, (1979).
- [69] Gérard Demazeau, Michel Pouchard et Paul Hagenmuller. Sur Quelques Nouveaux Composés Oxygénés du Nickel + III de Structure K_2NiF_4 . *J. Solid State Chem.*, **18**: 159, (1976).
- [70] P. Ganguly et C. N. R. Rao. Electron Transport Properties of Transition Metal Oxide Systems with the K_2NiO_4 Structure. *Mat. Res. Bull.*, **8**: 405, (1973).
- [71] J. M. Longo et P. M. Raccah. The Structure of La_2CuO_4 and $LaSrVO_4$. *J. Solid State Chem.*, **6**: 526, (1973).
- [72] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Possible High T_C Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. *Z. Phys. B.*, **64**: 189, (1986).
- [73] J. B. Goodenough. Interpretation of the Transport Properties of Ln_2NiO_4 and Ln_2CuO_4 Compounds. *Mat. Res. Bull.*, **8**: 423, (1973).
- [74] J. B. Goodenough and S. Ramasesha. Further Evidence for the Coexistence of Localized and Itinerant 3d Electrons in La_2NiO_4 . *Mat. Res. Bull.*, **17**: 383, (1982).
- [75] J. L. Sarrao, M. E. Torelli, and Z. Fisk. Lithium Doping in La_2CuO_4 and La_2NiO_4 . *Proceedings of the MRS Fall Meeting*, : , (1996).
- [76] Von A. Rabenau und P. Eckerlin. Die K_2NiO_4 -Struktur beim La_2NiO_4 . *Acta Cryst.*, **11**: 304, (1958).
- [77] I. D. Brown. Modelling the structures of La_2NiO_4 . *Z. Kristallographie.*, **199**: 255, (1992).
- [78] J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, Shiyu Pei, D. R. Richards, and D. G. Hinks. Structure of the interstitial oxygen defect in $La_2NiO_{4+\delta}$. *Phys. Rev. B*, **40**: 2187, (1989).
- [79] Z. Hiroi, T. Obata, M. Takano, Y. Bando, Y. Takeda, and O Yamamoto. Ordering of interstitial oxygen atoms in $La_2NiO_{4+\delta}$ observed by transmission electron microscopy. *Phys. Rev. B*, **41**: 11665, (1990).

- [80] D. J. Buttrey, J. M. Honig, and C. N. R. Rao. Magnetic Properties of Quasi-Two-Dimensional La_2NiO_4 . *J. Solid State Chem.*, **64**: 287, (1986).
- [81] D. J. Buttrey and J. M. Honig. Influence of Nonstoichiometry on the Magnetic Properties of Pr_2NiO_4 and Nd_2NiO_4 . *J. Solid State Chem.*, **72**: 38, (1988).
- [82] D. J. Buttrey, P. Ganguly, J. M. Honig, C. N. R. Rao, R. R. Schartman, and G. N. Subbanna. Oxigen Excess in Layered Lanthanide Nickelates. *J. Solid State Chem.*, **74**: 233, (1988).
- [83] J. D. Sullivan, D. J. Buttrey, D. E. Cox, and J. Hriljac. A Conventional and High-Resolution Synchrotron X-Ray Diffraction Study of Phase Separations in $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. *J. Solid State Chem.*, **94**: 337, (1991).
- [84] J. Rodríguez-Carvajal, J. L. Martínez, and J. Pannetier. Anomalous structural transition in stoichiometric La_2NiO_4 . *Phys. Rev. B*, **38**: 7148, (1988).
- [85] R. Sáez Puche, J. L. Rodriguez, and F. Fernández. Non-stoichiometric Aspects and Physical Properties of La_2NiO_4 Oxide. *Inorg. Chim. Acta*, **140**: 151, (1987).
- [86] K. K. Singh, P. Ganguly, and J. B. Goodenough. Unusual Effects of Anisotropic Bonding in Cu(II) and Ni(II) Oxides with K_2NiO_4 Structure. *J. Solid State Chem.*, **52**: 254, (1984).
- [87] J. Gopalakrishnan, G. Colsmann, and B. Reuter. Studies on the $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) System. *J. Solid State Chem.*, **22**: 145, (1977).
- [88] P. Odier, Y. Nigara, and J. Coutures,. Phase Relations in the La-Ni-O System: Influence of Temperature and Stoichiometry on the Structure of La_2NiO_4 . *J. Solid State Chem.*, **56**: 32, (1985).
- [89] G. Blasse. New compositions with K_2NiF_4 structure. *J. Inorg. Nuc. Chem.*, **27**: 2683, (1965).
- [90] Gérard Demazeau, Jean Louis Marty, Michel Pouchard, and Teófilo Rojo. SUR LA CONFIGURATION A SPIN FAIBLE DU NICKEL +III DANS LA PHASE $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$. *Mat. Res. Bull.*, **16**: 47, (1981).

- [91] Salam Abou-Warda, Walter Pietzuch, Gerd Berghöfer, Ute Kesper, Werner Massa, and Dirk Reinen. Ordered K_2NiO_4 Structure of the Solids $La_2Li_{1/2}M_{1/2}O_4$ ($M(III) = Co, Ni, Cu$) and the Bonding Properties of the MO_6 Polyhedra in Various Compounds of this Type. *J. Solid State Chem.*, **138**: 18, (1998).
- [92] R. Urbano, A. García, E. Granado, J. A. Sanjurjo, I. Torriani, C. Rettori, S. B. Oseroff, A. Hassan, G. B. Martins, Z. Fisk, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, R. Caciuffo, and R. M. Ibberson. Structural effects in the EPR spectra of Ni^{3+} in the $La_2Ni_{0.5}Li_{0.5}O_4$. *Phys. Rev. B*, **62**: 9593, (2000).
- [93] J. F. Mitchell, J. E. Millburn, M. Medarde, Dimitri N. Argyriou, and J. D. Jorgensen. Layered manganites: Magnetic structure at extreme doping levels. *J. Appl. Phys.*, **85**: 4352, (1999).
- [94] S. Rosenkranz, R. Osborn, J. F. Mitchell, L. Vasikiu-Doloc, J. W. Lynn, S. K. Sinha, and D. N. Argyriou. Magnetic correlations in the bilayer manganite $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$. *J. Appl. Phys.*, **83**: 7348, (1998).
- [95] K. Dörr, K.-H. Müller, K. Ruck, G. Krabbes, and L. Schultz. Magnetoresistance of polycrystalline layered manganites $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$. *J. Appl. Phys.*, **85**: 5420, (1999).
- [96] B. García-Landa, C. Marquina, M. R. Ibarra, G. Balakrishnan, M. R. Lees, and D. McK. Paul. Volume and Anisotropic Spontaneous Striction in Layered Manganites: Role of Charge Localization and Magnetic Interactions. *Phys. Rev. Lett.*, **84**: 995, (2000).
- [97] J. Q. Li, Y. Matsui, T. Kimura, and Y. Tokura. Structural properties and charge-ordering transition in $LaSr_2Mn_2O_7$. *Phys. Rev. B*, **57**: 3205, (1998).
- [98] T. Akimoto, Y. Moritomo, K. Ohoyama, S. Okamoto, S. Ishihara, S. Maekawa, and A. Nakamura. Interrelation between orbital polarization and magnetic structure in bilayer manganites. *Phys. Rev. B*, **59**: 14153, (1999).
- [99] D. J. Miller, J. F. Mitchell, S. D. Bader, R. M. Osgood III and J. S. Jiang. Role of intergrowths in the properties of naturally layered manganite single crystal. *J. Appl. Phys.*, **83**: 6385, (1998).

- [100] Jacqueline B. A. A. Elemans, B. Van Laar, K. R. Van der Veen, and B. O. Loopstra. The Crystallographic and Magnetic Structures of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ (Me = Mn or Ti). *J. Solid State Chem.*, **3**: 238, (1971).
- [101] B. C. Tofield and W. R. Scott. Oxidative Nonstoichiometry in Perovskites, an Experimental Survey; the Defect Structure of an Oxidized Lanthanum Manganite by Powder Neutron Diffraction. *J. Solid State Chem.*, **10**: 183, (1974).
- [102] J. A. M. Van Roosmalen, E. H. Cordfunke, and R. B. Helmholdt. The Defect Chemistry of $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$. *J. Solid State Chem.*, **110**: 100, (1994).
- [103] J. Töpfer and J. B. Goodenough. $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ Revisited. *J. Solid State Chem.*, **130**: 117, (1997).
- [104] C. Ritter, M. R. Ibarra, J. M. De Teresa, P. A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. García, S. Oseroff, and S-W. Cheong. Influence of oxygen content on the structural, magnetotransport, and magnetic properties of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. *Phys. Rev. B*, **56**: 8902, (1997).
- [105] F. Prado, R. D. Sánchez, A. Caneiro, M. T. Causa, and M. Tovar. Discontinuous Evolution of the Highly Distorted Orthorhombic Structure and the Magnetic order in $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ Perovskite. *J. Solid State Chem.*, **146**: 418, (1999).
- [106] Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, J. L. Peng, and R. L. Greene. Structure and magnetic order in undoped lanthanum manganite. *Phys. Rev. B*, **55**: 14987, (1997).
- [107] J. B. Goodenough. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganite $[\text{La}, M(\text{II})]\text{MnO}_3$. *Phys. Rev.*, **100**: 564, (1955).
- [108] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S-W. Cheong. Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, **75**: 3336, (1995).
- [109] P. W. Anderson and H. Hasegawa. Considerations on Double Exchange. *Phys. Rev.*, **100**: 675, (1955).

- [110] J. J. Neumeier and D. H. Goodwin. Unusually strong ferromagnetic correlations in the La-doped CaMnO₃. *J. Appl. Phys.*, **85**: 5591, (1999).
- [111] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, and S-W. Cheong. Charge, orbital and magnetic ordering in La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃. *Phys. Rev. B*, **55**: 3015, (1997).
- [112] Y. Murakami, D. Shindo, H. Chiba, M. Kikuchi, and Y. Syono. Structural and Morphological Changes Associated with Charge Ordering in La_{0.2}Ca_{0.8}MnO₃. *J. Solid State Chem.*, **140**: 331, (1998).
- [113] J. R. Sun, G. H. Rao, J. K. Liang, and W. Y. Zhou. Lattice effects on the magnetic and transport properties of La_{2/3-x}Nd_xCa_{1/3}MnO₃. *Appl. Phys. Lett.*, **69**: 3926, (1996).
- [114] G. H. Rao, J. R. Sun, J. K. Liang, W. Y. Zhou, and X. R. Cheng. Giant magnetoresistance effect in bulk La_{1/3}Nd_{1/3}Ca_{1/3}MnO₃ at low field. *Appl. Phys. Lett.*, **69**: 424, (1996).
- [115] Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, J. L. Peng, K. Ghosh, and R. L. Greene. Structure and magnetic order in La_{1-x}Ca_xMnO₃ ($0 < x \leq 0.33$). *Phys. Rev. B*, **58**: 2684, (1998).
- [116] M. R. Ibarra, Guo meng Zhao, J. M. De Teresa, B. Garcia-Landa, Z. Arnold, C. Marquina, P. A. Algarabel, H. Keller, C. Ritter. Oxygen isotope effects in (La_{0.5}Nd_{0.5})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃: Relevance of the electron-phonon interaction to the phase segregation. *Phys. Rev. B*, **57**: 7446, (1998).
- [117] Gou meng Zhao, H. Keller, A. Shengelaya, and K. A Müller. NOVEL CROSSOVER A METALLIC TO AN INSULANTING GROUND-STATE IN (La_{0.5}Nd_{0.5})_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ BY INCREASING THE OXYGEN MASS. *Solid State Commun.*, **104**: 57, (1997).
- [118] Takuya Noda, Hiroshi Eisaki, and Shin ichi Uchida. Evidence for One-Dimensional Charge Transport in La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO₄. *Science*, **286**: 265, (1999).