

## PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MICROESTRUTURAIS DE MANGANITAS DOPADAS COM COBRE

Rodolfo Araujo Victor, Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando e Jair C. C. Freitas\*

Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, 29075-910 Vitória - ES, Brasil

Recebido em 20/2/06; aceito em 15/2/07; publicado na web em 6/8/07

STRUCTURAL AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF Cu-DOPED MANGANITES. We report a structural study on polycrystalline  $\text{La}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3+\delta}$  samples ( $y = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) using refinement of powder X-ray diffraction data and analysis of scanning electron microscopy images. It is found that the structure remains rhombohedral through the whole series, with a decrease in the average Mn-Mn bond distances, slight variations in Mn-O-Mn angle and reduction in the unit cell volume with increasing Cu amounts. The values of Mn-Mn distances suggest compact structures with  $\delta$  within  $\pm 1\%$ . Scanning electron microscopy images reveal homogeneous microstructure in all samples, besides a trend for smaller grains and larger porosity with increasing Cu content.

Keywords: manganites; X-ray diffraction; scanning electron microscopy.

### INTRODUÇÃO

Os óxidos de metais de transição com estrutura perovskita têm sido extensivamente estudados devido a suas propriedades físicas e potenciais aplicações tecnológicas, tais como ferroeletricidade, supercondutividade em altas temperaturas, comportamento magnético e atividade catalítica. Neste campo, as perovskitas de manganês (manganitas), particularmente  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  e compostos derivados da substituição catiônica parcial, têm mostrado alta atividade catalítica em processos de oxidação<sup>1,2</sup>. Compostos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  e  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  vêm sendo investigados por sua alta atividade catalítica em reações de oxidação de  $\text{CO}$ <sup>3</sup>, metano<sup>4</sup>, eteno<sup>5</sup>, propano<sup>3,6</sup>, tolueno<sup>7</sup>, hidrogênio<sup>2</sup>, amônia<sup>8</sup> e propeno<sup>2</sup>, bem como sua aplicação na fabricação de eletrodos<sup>9</sup>. A substituição catiônica parcial acarreta coexistência de íons de manganês em estados de valência 3+ e 4+, e a proporção entre as concentrações destes íons é o principal fator que governa as propriedades de estado sólido destes materiais.

A substituição de Mn por Cu tem sido particularmente empregada devido à importância deste último elemento nos supercondutores de alta temperatura crítica. A proximidade entre os raios iônicos do  $\text{Cu}^{2+}$  (0,73 Å) e do  $\text{Mn}^{3+}$  (0,645 Å) possibilita a ocupação do sítio do Mn por íons de Cu na estrutura da manganita. Este tipo de substituição mostra-se estável em manganitas com concentrações de Cu até 60% at.<sup>10,11</sup>. Além disso, a substituição de manganês por um íon bivalente de cobre aumenta a quantidade de  $\text{Mn}^{4+}$  para que a neutralidade de carga seja mantida.

O processo descrito acima acarreta alteração nas propriedades destes materiais. Demonstrou-se, por exemplo, que a dopagem com Sr ou Cu aumenta a atividade catalítica em processos de oxidação de hidrogênio<sup>2</sup>. Íons de  $\text{Cu}^{2+}$  modificam a interação de troca e, em consequência, as propriedades magnéticas exibidas por estes compostos, diminuindo a temperatura de ordem e alargando a transição magnética<sup>10,12</sup>. O mecanismo de transporte elétrico<sup>10,13</sup>, o efeito de magnetoresistência colossal<sup>14</sup> e o efeito magnetocalórico<sup>15</sup> também são alterados pela dopagem com Cu.

Efeitos diversos na estrutura cristalina surgem como consequência deste tipo de dopagem. A conversão de íons  $\text{Mn}^{3+}$  em  $\text{Mn}^{4+}$ , de

menor raio iônico (0,53 Å), induz uma diminuição no volume da cela unitária, enquanto a substituição de manganês por cobre tende a aumentar este volume, uma vez que o  $\text{Cu}^{2+}$  possui maior raio iônico. Estas duas situações obviamente exercem efeitos contrários nos parâmetros da cela unitária. Além disso, o íon  $\text{Mn}^{3+}$  é responsável pela distorção Jahn-Teller nas manganitas. A diminuição da quantidade deste íon causada pela dopagem com  $\text{Cu}^{2+}$  leva à redução de tal distorção, induzindo a estrutura a uma maior simetria à medida que aumenta a quantidade de cobre. Este efeito é observado no trabalho de Porta *et al.*<sup>11</sup> pela aproximação e convolução dos picos desdobrados nos padrões de difração de raios-X de suas manganitas romboédricas  $\text{La}(\text{Mn,Cu})\text{O}_3$ , indicando uma estrutura cúbica observada para teores de Cu maiores que 40% at.

As alterações estruturais refletem-se profundamente na resposta das manganitas aos diversos fatores externos. Assim, o conhecimento detalhado das características estruturais dos compostos, bem como seu controle, tornam-se informações indispensáveis tanto na interpretação teórica quanto no desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas para esses materiais. O propósito deste trabalho é apresentar a evolução das propriedades estruturais e microestruturais de manganitas de composição  $\text{La}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3+\delta}$  com  $y = 0; 0,05; 0,10; 0,15$  e  $0,20$ , investigadas através de técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

### Estrutura cristalina

Manganitas são óxidos com fórmula geral  $\text{ABO}_3$ , sendo tipicamente o sítio A ocupado por íons de terras raras ou íons bivalentes de metais alcalinos terrosos e o sítio B por íons de manganês. O protótipo de estrutura cristalina das manganitas é a estrutura cúbica da perovskita ideal, com os íons de manganês (sítio B) ocupando o centro do cubo e os íons correspondentes ao sítio A ocupando os vértices<sup>8</sup>. Em torno de cada íon de manganês forma-se um octaedro de íons de oxigênio, aumentando a energia de coesão através de ligações covalentes Mn-O. Os íons de oxigênio são compartilhados entre octaedros vizinhos, razão pela qual deformações ou rotações desta subestrutura não ocorrem de forma isolada.

A estrutura real, entretanto, raramente apresenta a simetria cúbica da perovskita ideal. Efeitos diversos criam deformações no arranjo atômico, dentre os quais citam-se a deformação do

\*e-mail: jair@npd.ufes.br

octaedro  $\text{MnO}_6$ , devido ao efeito Jahn-Teller<sup>16,17</sup>; pressão química resultante da diferença entre os raios iônicos dos elementos do sítio *A* nos compostos dopados<sup>18</sup>; temperatura de tratamento e pressão parcial de oxigênio durante a síntese do composto<sup>19</sup>. Além disso, transições de fase estrutural também podem ser induzidas por meio de aplicação de campo magnético externo<sup>16,20-23</sup>. A mudança na estrutura cúbica altera o ângulo de ligação Mn-O-Mn e, portanto, a interação de salto eletrônico e a largura de banda, o que acarreta uma alteração das propriedades elétricas e magnéticas do material<sup>8,16,24</sup>.

Considerando a estrutura compacta da perovskita ideal cúbica, a proporção entre as somas dos raios iônicos  $r_A + r_O$  e  $r_B + r_O$  deve ser  $1:\sqrt{2}$ . Define-se então o chamado fator de tolerância  $f$ <sup>25</sup>

$$f = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

cujo significado geométrico é simples e descreve qualitativamente o grau de desvio da estrutura real em relação à estrutura cúbica ideal. Para a perovskita cúbica compacta,  $f = 1$  e o ângulo da ligação O-B-O é  $180^\circ$ . À medida que  $f$  diminui, a rede cristalina transforma-se em romboédrica ( $0,96 < f < 1$ ) e ortorrômbica ( $f < 0,96$ ), nas quais o ângulo O-B-O desvia-se gradualmente de  $180^\circ$ <sup>16</sup>. A estrutura perovskita estável é garantida por  $0,89 < f < 1,02$ <sup>8</sup>. Para manganitas dopadas, os valores dos raios iônicos são tomados como médias ponderadas dos raios iônicos dos átomos presentes em cada sítio da perovskita.

Na literatura encontram-se variadas simetrias para as celas unitárias da série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ . Em temperatura ambiente e na ausência de campos magnéticos externos, diferentes tipos de ordenamento estrutural têm sido encontrados no composto não dopado  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ( $x = 0$ ) como ortorrômbico<sup>26</sup>, monoclinico<sup>27</sup> e romboédrico<sup>28</sup>. Para  $0 \leq x \leq 1,0$  são encontradas estruturas romboédricas, ortorrômbicas, monoclinicas e hexagonais, de acordo com o método de preparação<sup>8,19,28-32</sup>. No intervalo  $0,2 \leq x \leq 0,5$ , encontram-se estruturas romboédricas<sup>8,28,30,32</sup> e hexagonais<sup>29</sup>. Mahendiran *et al.*<sup>32</sup> apresentaram estrutura cúbica para as composições com  $x = 0,4$  e  $0,5$ . Na região  $0,5 \leq x \leq 0,8$  encontram-se estruturas tetragonais<sup>30</sup> e ortorrômbicas<sup>29</sup>. Para  $x = 0,9$ , os compostos organizam-se em arranjos hexagonais<sup>28</sup> ou hexagonal+ortorrômbico<sup>29</sup>. Para o composto final  $\text{SrMnO}_{3+\delta}$  encontraram-se estruturas hexagonais<sup>29,33</sup>, ortorrômbicas<sup>33</sup> e cúbicas<sup>33</sup>.

Apesar da diversidade de simetrias encontradas, a estrutura cristalina das manganitas geralmente encontra-se próxima à perovskita cúbica. Alguns fatores, como a pressão parcial de oxigênio e a temperatura de tratamento durante a síntese do composto, exercem grande influência na estrutura final, levando às possibilidades observadas no parágrafo acima.

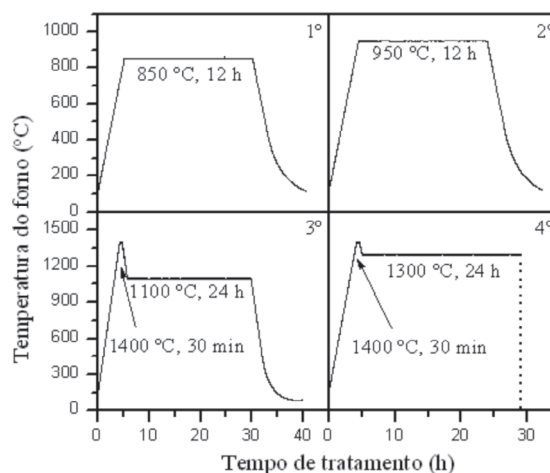
## PARTE EXPERIMENTAL

Amostras policristalinas de composição nominal  $\text{La}_{0,86}\text{Sr}_{0,14}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3+\delta}$  ( $y = 0; 0,05; 0,10; 0,15$  e  $0,20$ ) foram preparadas pela reação usual no estado sólido, utilizando como reagentes pós de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99,9%),  $\text{SrCO}_3$  (99,994%),  $\text{MnO}_2$  (99,94%) e  $\text{CuO}$  (99%), previamente secados em estufa a  $105^\circ\text{C}$  por 2 h. A Tabela 1 exhibe os rótulos que serão utilizados para cada composição deste ponto do texto em diante. Após a mistura das proporções estequiométricas de cada material, as amostras foram prensadas em pastilhas de 10 mm de diâmetro com uma pressão de aproximadamente  $4 \times 10^8$  Pa.

As pastilhas foram submetidas a quatro tratamentos térmicos (Figura 1), realizados em atmosfera de oxigênio (~1 atm) e intercalados por novas moagem e compactação, visando melhor homogeneidade dos materiais.

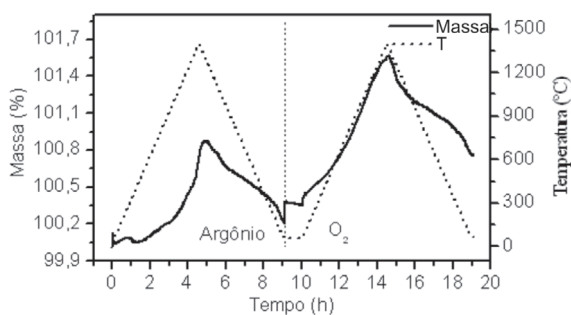
**Tabela 1.** Parâmetros estruturais refinados dos difratogramas de raios-X das amostras de  $\text{La}_{0,86}\text{Sr}_{0,14}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3+\delta}$  para o sistema romboédrico  $R\bar{3}M$ . *a*: aresta da célula unitária (distância Mn-Mn);  $\alpha$ : ângulo entre as arestas; *V*: volume da célula unitária

Composição	Rótulo (teor de Cu)	<i>a</i> (Å)	$\alpha$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
$\text{La}_{0,86}\text{Sr}_{0,14}\text{MnO}_{3+\delta}$	0%	3,884(2)	90,46(1)	58,58(3)
$\text{La}_{0,86}\text{Sr}_{0,14}\text{Mn}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3+\delta}$	5%	3,880(1)	90,460(6)	58,38(2)
$\text{La}_{0,86}\text{Sr}_{0,14}\text{Mn}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}\text{O}_{3+\delta}$	10%	3,879(1)	90,460(4)	58,34(1)
$\text{La}_{0,86}\text{Sr}_{0,14}\text{Mn}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_{3+\delta}$	15%	3,877(1)	90,480(4)	58,26(1)
$\text{La}_{0,86}\text{Sr}_{0,14}\text{Mn}_{0,80}\text{Cu}_{0,20}\text{O}_{3+\delta}$	20%	3,875(2)	90,490(9)	58,20(2)



**Figura 1.** Variação da temperatura no forno durante os tratamentos térmicos. As taxas de aquecimento e resfriamento são iguais a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  e a linha tracejada ao final do quarto tratamento representa o resfriamento rápido das amostras

A temperatura do tratamento térmico final foi determinada por medidas de termogravimetria (TG), efetuadas em equipamento Shimadzu TGA-50H sob condições similares às dos tratamentos térmicos. A Figura 2 mostra a análise para a amostra 0% após o terceiro tratamento, em atmosferas de argônio e oxigênio. Observa-se um aumento de massa nas duas etapas de análise, resultante da absorção de oxigênio pelo material. O aumento inesperado na etapa em argônio resulta provavelmente de impurezas no gás utilizado. O maior valor para a massa da amostra é atingido na rampa de resfriamento da segunda etapa, a uma temperatura próxima a  $1300^\circ\text{C}$ .

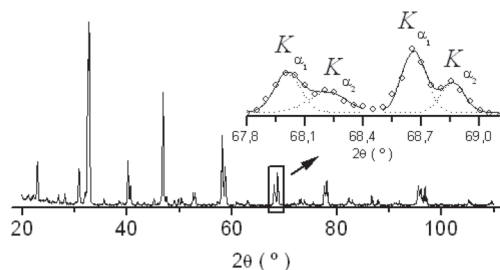


**Figura 2.** Análise termogravimétrica para a amostra 0%

Após o tempo de tratamento de 24 h, as amostras em temperatura de  $1300^\circ\text{C}$  foram retiradas diretamente para a atmosfera ambien-

te ( $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) para um rápido resfriamento, com o intuito de manter o teor de oxigênio dos compostos. As amostras assim obtidas foram submetidas às análises microestrutural e cristalográfica, através das seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), com micrografias formadas pela detecção de elétrons secundários e retroespalhados, registradas em microscópios eletrônicos Cambridge LEICA S440I (ampliação até 2.000) e JEOL 35CF (ampliação de 10.000); espectrometria por dispersão de energia (EDS), realizada em microscópio eletrônico Cambridge LEICA S440I; difração de raios-X (DRX), método de pó, utilizando radiação Cu-K $\alpha$  com passo de  $0,05^{\circ}$ , em temperatura ambiente e sem campos externos aplicados, em equipamento Rigaku Geigerflex equipado com monocromador de LiF; refinamento dos parâmetros de rede pelo método de mínimos quadrados através do software Celref 3<sup>24</sup>.

Para o cálculo dos parâmetros de rede, o valor  $2\theta$  de cada máximo de difração foi tomado como a posição do pico de curvas gaussianas ajustadas. Verificou-se também um desdobramento dos picos devido às linhas  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$  presentes na radiação utilizada, além daquele naturalmente esperado como resultado da diminuição da simetria da estrutura cristalina (Figura 3). Os pares desdobrados pelas linhas  $K_{\alpha}$  são facilmente identificados pela lei de Bragg, que leva à relação  $\frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ , onde os índices 1 e 2 referem-se às linhas  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$ . Para o cálculo dos parâmetros de rede foram utilizados apenas os picos referentes à linha  $K_{\alpha 1}$  e seu respectivo comprimento de onda ( $=1,54056\text{ \AA}$ ). Além disso, devido à presença de fases secundárias em todas amostras analisadas (vide detalhamento mais adiante), foram selecionados para o processo de refinamento dos parâmetros de rede apenas os picos de DRX correspondentes à fase da manganita, os quais foram facilmente diferenciados daqueles oriundos de fases secundárias através de comparação com resultados da literatura<sup>19,29</sup>. Posteriormente, a consistência desse processo de identificação dos picos da fase manganita foi corroborada a partir dos próprios resultados dos cálculos efetuados para determinação da estrutura das manganitas e refinamento dos parâmetros de rede.



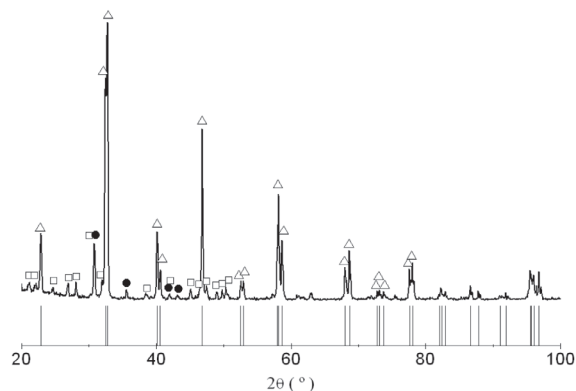
**Figura 3.** Desdobramento  $K_{\alpha 1}$  -  $K_{\alpha 2}$  e ajustes gaussianos dos máximos de difração. O difratograma acima refere-se à amostra 5%

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Síntese das amostras

A Figura 4 exibe o difratograma de raios-X para uma amostra típica (20%), com a identificação dos picos associados à fase manganita. Além desta fase, foram observados os picos mais intensos dos compostos  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}_2\text{MnO}_4$ , indicando pequeno excesso de La e Mn na etapa de preparação das amostras, resultado de fase mista  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{La}(\text{OH})_3$  e  $\text{MnO}_2 - \text{MnO}$  nos reagentes utilizados. Os difratogramas de raios-X para a série completa de cinco amostras preparadas com diferentes teores de Cu encontram-se na Figura 1S (Material Suplementar). As mesmas fases mencionadas acima fo-

ram observadas em toda a série, sendo os picos da fase manganita prontamente diferenciados das fases secundárias, como indicado na Figura 4. É importante observar que em todos os difratogramas os picos da fase manganita aparecem desdobrados, o que indica se tratar de uma estrutura com simetria não-cúbica, como confirmado no refinamento dos parâmetros de rede (vide discussão a seguir). Não foram observadas alterações significativas no padrão dos difratogramas, indicando que não há mudança de estrutura dentro do intervalo de dopagem adotado e evidenciando a ocupação do sítio B da estrutura perovsqita por íons de Cu. Este resultado está de acordo com os argumentos anteriormente apresentados, que afirmam que a substituição de Mn por Cu preserva totalmente a estrutura perovsqita até 60% de Cu.



**Figura 4.** Identificação das fases formadas nos compostos finais. Todas as amostras apresentam as mesmas fases espúrias e a figura exibe o difratograma de raios-X da amostra 20%. Quadrados:  $\text{La}_2\text{O}_3$  (JCPDF: 22-0641); círculos:  $\text{La}_2\text{MnO}_4$  (JCPDF: 33-0897); triângulos: posição dos máximos de difração para o composto  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  (JCPDF: 40-1100). Estes últimos identificam os picos relacionados às manganitas  $\text{La}_{0,86}\text{Sr}_{0,14}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3+\delta}$ , utilizados como parâmetros de entrada para a obtenção dos parâmetros de rede. Na parte inferior encontram-se as posições angulares para os máximos de difração das manganitas dopadas com cobre, obtidas ao final do processo de refinamento

### Análise microestrutural

Imagens de MEV formadas por elétrons secundários e com ampliação de 10.000 revelaram microestrutura homogênea para as amostras sintetizadas, semelhante às observadas em outros trabalhos<sup>10,11</sup>. Nota-se um aumento na quantidade de poros e uma aparente redução no tamanho médio de grão para amostras com maiores concentrações de Cu (Figura 5). Na Figura 2S (Material Suplementar) encontram-se as micrografias obtidas pela detecção de elétrons retroespalhados para as cinco amostras. Observam-se basicamente três regiões de contrastes distintos. As mais escuras correspondem aos poros da estrutura. Medidas de EDS na região clara, realizadas em uma área de aproximadamente  $230\text{ }\mu\text{m}^2$ , revelaram que estas são relativas à fase manganita formada nas amostras, com composição local em boa concordância com os valores nominais. A microanálise em pontos das regiões intermediárias indicou mistura da fase manganita com as fases espúrias detectadas nos difratogramas de raios-X.

### Refinamento dos parâmetros de rede

Os sistemas investigados como possibilidades do arranjo cristalino foram hexagonal, romboédrico e ortorrômbico, os mais relatados na região de dopagem com Sr escolhida, como descrito anteriormente. Dos três sistemas estudados, o romboédrico mos-

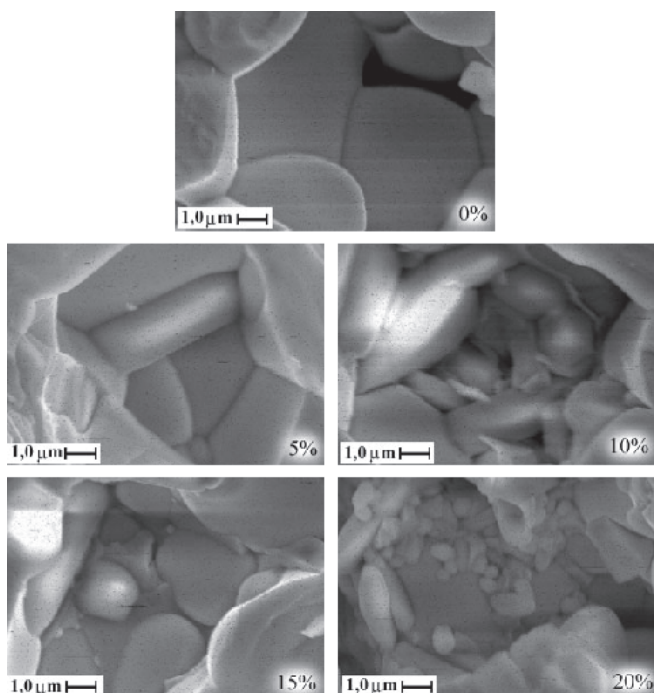


Figura 5. Imagens de MEV para as amostras de manganitas, formadas pela detecção de elétrons secundários, com ampliação de 10.000

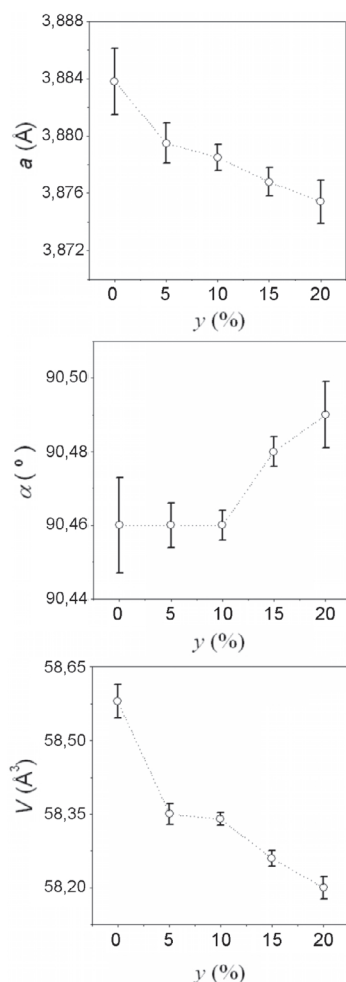


Figura 6. Variação dos parâmetros da cela unitária romboédrica em função da dopagem com Cu

trou-se o mais adequado para os difratogramas obtidos, tendo os grupos de simetria espacial  $R3$ ,  $R\bar{3}$ ,  $R32$ ,  $R3M$  e  $R\bar{3}M$  apresentando padrões de difração compatíveis com os obtidos experimentalmente. Os parâmetros de rede das amostras foram calculados utilizando-se o sistema romboédrico  $R\bar{3}M$ . As distâncias interplanares para cada família de planos ( $hkl$ ) e os valores de  $2\theta$  do processo de refinamento são fornecidos na Tabela 1S (Material Suplementar). Os resultados finais dos parâmetros da cela unitária para a série  $\text{La}_{0,86}\text{Sr}_{0,14}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3+d}$  encontram-se na Tabela 1. As posições angulares calculadas para os picos de DRX associados à fase manganita para a amostra 20% estão indicadas pelas barras verticais na parte inferior da Figura 4. Pode-se observar claramente a excelente concordância entre os resultados do ajuste e o difratograma experimental.

A Figura 6 apresenta a variação dos parâmetros refinados da cela unitária romboédrica em função da concentração de cobre. Observa-se que  $a$  diminui continuamente com o aumento do valor de  $y$ , enquanto  $\alpha$  experimenta um ligeiro aumento a partir de  $y = 0,15$ . A diminuição contínua de  $V$  com o aumento do teor de cobre é uma consequência direta do comportamento de  $a$  e  $\alpha$ .

Como comentado na Introdução, dois efeitos principais, provenientes da substituição por Cu, competem entre si na variação dos parâmetros da cela unitária: a alteração de  $\text{Mn}^{3+}$  para  $\text{Mn}^{4+}$  (que, para coordenação octaédrica, possuem raios iônicos respectivamente iguais a 0,645 e 0,53 Å) e a substituição de Mn por  $\text{Cu}^{2+}$ , cujo raio iônico é igual a 0,73 Å. A introdução de íons  $\text{Cu}^{2+}$  leva ao aumento da concentração de  $\text{Mn}^{4+}$  (vide Apêndice), de maneira que o raio iônico médio do sítio B diminui, o que acarreta uma redução no comprimento médio de ligação e na aresta da cela unitária. Este é o comportamento apresentado pelo parâmetro  $a$ , refinado a partir dos difratogramas de raios-X.

Os valores de  $a$  encontram-se próximos ao comprimento médio da aresta de uma estrutura romboédrica compacta (Figura 7),  $a_{\text{comp}} = 2(\langle r_B \rangle + r_O)$ . A Tabela 2 apresenta uma comparação entre o valor de  $a$  obtido do refinamento e o calculado para uma estrutura compacta com  $\delta = 0$ , utilizando  $r_O = 1,32$  Å. A diferença entre esses dois fatores pode ser entendida se o valor de  $\delta$  nestas amostras for ligeiramente diferente de zero.

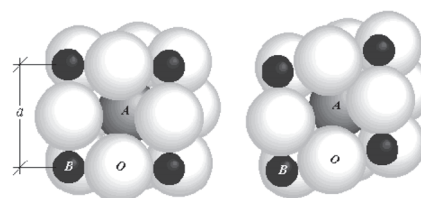


Figura 7. Estrutura romboédrica compacta, com  $\alpha = 90^\circ$  (esquerda) e  $\alpha = 100^\circ$  (direita)

Tabela 2. Comparação entre os valores da aresta da cela unitária calculados a partir dos difratogramas de raios-X ( $a$ ) e para uma estrutura compacta com  $\delta = 0$  ( $a_{\text{comp}}$ )

Amostra	$a$ (Å)	$a_{\text{comp}}$ (Å)
0%	3,884(2)	3,898
5%	3,880(1)	3,895
10%	3,879(1)	3,892
15%	3,877(1)	3,889
20%	3,875(2)	3,886

Assim, o valor real de  $\delta$  pode ser estimado a partir de  $a$ , utilizando a expressão para  $a_{\text{comp}}$  e as informações dadas no Apêndice. O resultado encontra-se na Tabela 3 e mostra que o teor de oxigênio

**Tabela 3.** Concentração de íons  $Mn^{4+}$  ( $n$ ), raio médio do sítio B ( $\langle r_B \rangle$ ) e fator de tolerância ( $f$ ) calculados a partir dos valores encontrados para  $\delta$

	$\delta$	$n$ (%)	$\langle r_B \rangle$ (Å)	$f$
0%	0,030(4)	20,0(8)	0,062	0,927
5%	0,032(2)	26,7(4)	0,062	0,928
10%	0,029(1)	33,1(2)	0,619	0,929
15%	0,026(2)	40,2(5)	0,619	0,929
20%	0,023(4)	47,8(5)	0,618	0,930

está próximo ao estequiométrico, dentro da região de  $\pm 1\%$  observada em outros trabalhos com processo de síntese semelhante ao utilizado na preparação destas amostras<sup>35,36</sup>. Os valores positivos obtidos justificam-se pela utilização de atmosfera de oxigênio durante a síntese<sup>36,37</sup>. Este método de estimativa de  $\delta$ , embora menos preciso, mostrou boa concordância com os dados de Mahendiran *et al.*<sup>32</sup> para  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ , onde a distância Mn-O foi calculada por refinamento Rietveld dos difratogramas de raios-X e a quantidade de  $Mn^{4+}$  determinada por titulação iodométrica. De posse do valor encontrado para  $\delta$ , calculam-se o raio médio do sítio B ( $\langle r_B \rangle$ ) e o fator de tolerância  $f$  de cada amostra, também exibidos na Tabela 3.

A diminuição de  $\langle r_B \rangle$  tem por conseqüência um aumento do fator de tolerância, que se aproxima de 1 à medida em que aumenta a concentração de cobre, o que implica em uma tendência à simetria cúbica nos compostos com maiores índices de dopagem. Tal tendência não foi observada nos valores refinados de  $\alpha$ , que se afastam ligeiramente de  $90^\circ$  com o aumento da concentração de cobre. Isto provavelmente se deve à pressão química resultante da substituição de íons Mn por outro de maior raio iônico, da mesma forma que a substituição de La por Sr deforma a estrutura de compostos  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ <sup>18</sup>. Os baixos valores de  $y$  utilizados neste trabalho são responsáveis pela pequena variação no valor de  $f$  e a ligeira distorção da estrutura cúbica para romboédrica, cujo ângulo entre as arestas da cela unitária, idealmente  $90^\circ$ , atinge o valor máximo de  $90,490(9)^\circ$  na amostra 20%.

É interessante também observar que o fator de tolerância está sempre abaixo de 0,96, região comumente relacionada à estrutura ortorrômbica<sup>8,16,19,30,31</sup>. Entretanto, como discutido antes, outros fatores também exercem influência na estrutura final das manganitas, e o sistema romboédrico também é encontrado nesta região de dopagem do sítio A<sup>29,32,38</sup>. Além disso, os valores de  $n$  encontram-se entre 20 e 48%, região atribuída ao sistema romboédrico no diagrama de fases de Hemberger *et al.*<sup>30</sup>.

Além das características estruturais descritas, a substituição de Mn por Cu na composição das manganitas aqui investigadas também levou a uma alteração no campo hiperfino transferido ao núcleo de La, conforme mostrado por resultados de ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^{139}La$  obtidos sem aplicação de campo magnético externo<sup>39</sup>. Com o aumento no teor de cobre, foi evidenciado um deslocamento progressivo na frequência de ressonância média, acompanhando aproximadamente as variações dos parâmetros estruturais mostradas na Figura 6. Este resultado pode ser compreendido tendo em vista que o campo magnético hiperfino transferido ao La depende da superposição dos orbitais eletrônicos dos íons de Mn, O e La e deve, portanto, ser sensível a pequenas alterações estruturais como as provocadas pela substituição com cobre. Vale ainda ressaltar que também as propriedades magnéticas dessas manganitas são bastante modificadas pela substituição com cobre, com deterioração da interação de dupla troca, redução da temperatura de Curie e evidências da coexistência de diferentes de fases magnéticas<sup>39</sup>, resultados que serão publicados futuramente.

## CONCLUSÃO

Amostras policristalinas de manganitas com a composição  $La_{0,86}Sr_{0,14}Mn_{1-y}Cu_yO_{3+\delta}$  ( $y = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ ) foram sintetizadas e suas propriedades estruturais e microestruturais investigadas. As imagens de MEV revelaram microestrutura homogênea em todas as amostras, com aumento na quantidade de poros para amostras contendo Cu. As imagens também sugeriram diminuição no tamanho de grão para maiores concentrações de cobre. Os resultados de EDS apresentaram boa concordância com os valores nominais. A análise estrutural por difração de raios-X revelou uma única fase de manganita dentro da sensibilidade dos experimentos conduzidos, além da presença de algumas fases espúrias decorrentes de impurezas e falhas estequiométricas nas misturas de partida utilizadas no processo de síntese. Os difratogramas de raios-X não apresentaram em geral alterações significativas com o aumento do teor de Cu, denotando uma estrutura cristalina essencialmente inalterada, o que indica perfeita ocupação do sítio Mn por íons de Cu. A análise da posição dos picos dos difratogramas de raios-X revelou sistema romboédrico, com diminuição da aresta da cela unitária e ligeiro aumento no ângulo entre tais arestas com o aumento do valor de  $y$ , resultando em uma diminuição do volume da cela unitária nas amostras contendo maiores quantidades de cobre. Evidências de estrutura cristalina compacta possibilitaram a proposta de um método alternativo para a estimativa do teor de oxigênio e, conseqüentemente, da fração de íons  $Mn^{4+}$ , alterada pela substituição com cobre.

Os resultados aqui apresentados permitiram um avanço no entendimento do efeito da substituição de Mn por Cu nas propriedades das manganitas investigadas. Apesar de terem ocorrido variações sutis na estrutura das amostras contendo Cu, detectadas apenas após refinamento dos parâmetros de rede obtidos por DRX, é importante observar que tais alterações acarretam profundas mudanças nas propriedades magnéticas e eletrônicas das manganitas, uma vez que é a interação entre os íons de Mn com valência mista que está na origem dessas características. Assim, a dopagem com Cu leva a uma variação significativa nas concentrações dos íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ , provocando as variações estruturais aqui relatadas e, conseqüentemente, influenciando no comportamento magnético, eletrônico e catalítico das manganitas em questão.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

Encontra-se disponível em <http://quimicanova.s bq.org.br> em arquivo pdf, com acesso gratuito, o seguinte material:

**Figura 1S.** Difratogramas de raios-X das amostras de  $La_{0,86}Sr_{0,14}Mn_{1-y}Cu_yO_{3+\delta}$  após o quarto tratamento térmico

**Figura 2S.** Imagens de MEV para as amostras de manganitas, formadas pela detecção de elétrons retroespalhados

**Tabela 1S.** Dados do refinamento dos parâmetros de rede das amostras de manganitas

## AGRADECIMENTOS

Ao Engenheiro Y. Nishida da Companhia Siderúrgica de Tubarão e a B. L. Cunha do Laboratório de Plasma Térmico da Universidade Federal do Espírito Santo, pelo auxílio na condução dos experimentos de microscopia eletrônica de varredura.

## APÊNDICE – ESTADO DE OXIDAÇÃO DO Mn EM FUNÇÃO DA SUBSTITUIÇÃO POR Cu

Uma vez que o estado de oxidação do Mn é um dos principais fatores que governam as propriedades das manganitas, é interessante analisar como este é alterado pela substituição parcial por

íons de Cu. Para o composto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3+\delta}$ , a neutralidade de carga requer que a valência média do manganês seja

$$\bar{v} = \frac{3 + x + 2\delta - v'y}{1 - y}$$

É geralmente aceito que o Cu substitui o Mn na estrutura perovskita com estado de valência 2+. Este estado, embora ainda não definitivamente provado, é assumido pela maior parte dos autores<sup>12</sup> e foi utilizado na interpretação dos resultados deste trabalho. Assim, a quantidade relativa  $n$  de íons  $\text{Mn}^{3+}$  no composto assume a forma

$$n = \bar{v} - 3 = \frac{x + 2\delta + (3 - v')y}{1 - y} = \frac{x + 2\delta + y}{1 - y} \times 100\%$$

e explicita o fato de que a introdução de  $\text{Cu}^{2+}$  aumenta a quantidade de  $\text{Mn}^{3+}$  no composto. O raio iônico médio do sítio B  $\langle r_B \rangle$  pode então ser calculado pela expressão

$$\langle r_B \rangle = \left[ (1 - n)r_{\text{Mn}^{3+}} + nr_{\text{Mn}^{4+}} \right] (1 - y) + yr_{\text{Cu}^{2+}}$$

onde  $r_{\text{Mn}^{3+}}$ ,  $r_{\text{Mn}^{4+}}$  e  $r_{\text{Cu}^{2+}}$  indicam, respectivamente os raio iônicos do  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .

## REFERÊNCIAS

- Tejuca, L. G.; Fierro, J. L. G.; Tascon, J. M. D.; *Adv. Catal.* **1989**, *36*, 237.
- Buciuman, F. C.; Patcas, F.; Menezes, J. C.; Barbier, J.; Hahn, T.; Lintz, H. G.; *Appl. Catal., B* **2002**, *35*, 175.
- da Silva, P. R. N.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 35.
- Ponce, S.; Pena, M. A.; Fierro, J. L. G.; *Appl. Catal., B* **2000**, *24*, 193.
- Yuyao, Y. F.; *J. Catal.* **1975**, *36*, 266.
- Nitadori, T.; Kurihara, S.; Misono, M.; *J. Catal.* **1986**, *98*, 221.
- Liang, J. J.; Wenig, H. S.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 2563.
- Coey, J. M. D.; Viret, M.; von Molnar, S.; *Adv. Phys.* **1999**, *48*, 167.
- Brant, M. C.; Matencio, T.; Dessemond, L.; Domingues, R. Z.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1954.
- Pi, L.; Zheng, L.; Zhang, Y.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *61*, 8917.
- Porta, P.; De Rossi, S.; Faticanti, M.; Minelli, G.; Pettiti, I.; Lisi, L.; Turco, M.; *J. Solid State Chem.* **1999**, *146*, 291.
- Vertruyen, B.; Rulmolt, A.; Cloots, R.; Ausloos, M.; Fagnard, J. F.; Dorbolo, S.; Vanderbemden, P.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *268*, 364; Ghosh, K.; Ogale, S. B.; Ramesh, R.; Greene, R. L.; Venkatesan, T.; Gapchup, K. M.; Bathe, R.; Patil, S. I.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *59*, 533; Yuan, S. L.; Li, Z. Y.; Zhang, G. Q.; Tu, F.; Zeng, X. Y.; Yang, Y. P.; Tang, C. Q.; *Solid State Commun.* **2001**, *117*, 661; Yuan, S. L.; Tang, J.; Xia, Z. C.; Liu, L.; Zhao, L. F.; Chen, W.; Zhang, G. H.; Zhang, L. J.; Feng, W.; Cao, H.; Zhong, Q. H.; Niu, L. Y.; Liu, S.; *Solid State Commun.* **2003**, *127*, 743.
- Pi, L.; Xu, X.; Zhang, Y.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *62*, 5667.
- Yuan, S. L.; Zhang, L. J.; Xia, Z. C.; Zhao, L. F.; Liu, L.; Chen, W.; Zhang, G. H.; Feng, W.; Tang, J.; Cao, H.; Zhong, Q. H.; Niu, L. Y.; Liu, S.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, *68*, 172408.
- Phan, M. H.; Peng, H. X.; Yu, S. C.; Tho, N. D.; Chau, N.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, *285*, 199.
- Tokura, Y.; Tomioka, Y.; *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *200*, 1.
- Rao, C. N. R.; Raveau, B.; *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd: Singapore, 1998.
- Loktev, V. M.; Pogorelov, Y. G.; *Low Temp. Phys.* **2000**, *26*, 171.
- Mitchell, J. F.; Argryriou, D. N.; Potter, C. D.; Hinks, D. G.; Jorgensen, J. D.; Bader, S. D.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *54*, 6172.
- Jin, S.; Tiefel, T. H.; McCormack, M.; Fastnacht, R. A.; Ramesh, R.; Chen, L. H.; *Science* **1994**, *264*, 413.
- Kusters, R. M.; Singleton, J.; Keen, D. A.; McGreevy, R.; Hayes, W.; *Physica B* **1989**, *155*, 362.
- Chahara, K.; Ohno, T.; Kasai, M.; Kozono, Y.; *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 1990.
- von Helmolt, R.; Wocker, J.; *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 2331.
- Imada, M.; Fujimori, A.; Tokura, Y.; *Reviews of Modern Physics* **1998**, *70*, 1039.
- Goldschmidt, V. M.; *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, Jacob Dybwad - Verlag: Oslo, 1927-1928, vol. VII-VIII.
- Huang, Q.; Santoro, A.; Lynn, J. W.; Erwin, R.; Borchers, J. A.; Peng, J. L.; Greene, R. L.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1997**, *55*.
- Yakel, H. L.; *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 394.
- Mori, T.; Inoue, K.; Kamegashira, N.; *J. Alloys Compd.* **2000**, *308*, 87.
- Bindu, R.; *Eur. Phys. J. B* **2004**, *37*, 321.
- Hemberger, J.; Krimmel, A.; Kurz, T.; Krug von Nida, H. A.; Ivanov, V. Y.; Mukhin, A. A.; Balbashov, A. M.; Loidl, A.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *66*, 094410.
- Urushibara, A.; Moritomo, Y.; Arima, T.; Asamitsu, A.; Kido, G.; Tokura, Y.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1995**, *51*, 14103.
- Mahendiran, R.; Tiwary, S. K.; Raychaudhuri, A. K.; Ramakrishnan, T. V.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *53*, 3348.
- Negas, T.; Roth, R. S. J.; *Solid State Chem.* **1970**, *1*, 409.
- Laugier, J.; Bochu, B.; CELREF 3 *Graphical Unit Cell Refinement Software*; Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, École Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG), 2003. O software é livre e sua cópia está disponível no endereço <http://www.ccp14.ac.uk>, acessada em Janeiro 2006.
- Jonker, G. H.; Van Santen, J. H.; *Physica* **1950**, *16*, 337; Yang, J.; Song, W. H.; Ma, Y. Q.; Zhang, R. L.; Sun, Y. P.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, *285*, 417; Zhao, Y. G.; Cai, W.; Zhao, J.; Zhang, X. P.; Fan, R.; Cao, B. S.; Zhu, M. H.; Wu, T.; Ogale, S. B.; Shinde, S. R.; Venkatesan, T.; Tu, Q. Y.; Mandal, T. K.; Gopalakrishnan, J.; *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 5391; Schuddinck, W.; van Tendeloo, G.; Martin, C.; Hervieu, M.; Raveau B.; *J. Alloys Compd.* **2002**, *333*, 13.
- Jonker, G. H.; van Santen, J. H.; *Physica*, **1950**, *16*, 337.
- Wold, A.; Arnott, R. J.; *J. Phys. Chem. Solids* **1959**, *9*, 176.
- Dabrowski, B.; Xiong, X.; Bukowski, Z.; Dybzinski, R.; Klamut, P. W.; Siewenie, J. E.; Chmaissem, O.; Shaffer, J.; Kimball, C. W.; Jorjensen, J. D.; Short, S.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *60*, 7006.
- Victor, R. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil, 2005.