

Universidade de São Paulo  
Instituto de Física de São Carlos

# **Análise estrutural de materiais cerâmicos com estrutura de perovskita**

Juan Alfredo Guevara Carrió

*de*

USP/IFSC/SBI



8-2-001219

Tese apresentada ao Instituto de Física  
de São Carlos, Universidade de São  
Paulo, para obtenção do título de  
Doutor em Ciências: Física Aplicada

Orientadora: Profa. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas

Co-orientadora: Profa. Dra. Silvia Lucia Cuffini



SERVIÇO DE BIBLIOTECA E  
INFORMAÇÃO

São Carlos  
1998

Guevara Carrió, Juan Alfredo

Análise estrutural de materiais cerâmicos com estrutura de perovskita, Juan Alfredo Guevara Carrió, 1998

133p

Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos  
USP, 1998

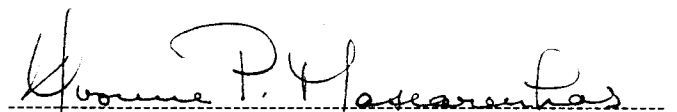
Orientador: Profa. Dr. Yvonne Primerano Mascarenhas

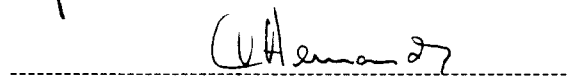
1. Cristalografia. 2. Cerâmica. 3. Rietveld

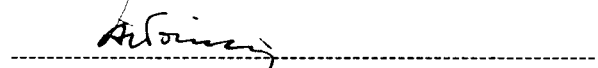


MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE JUAN ALFREDO GUEVARA CARRIO APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 29 DE MAIO DE 1998.

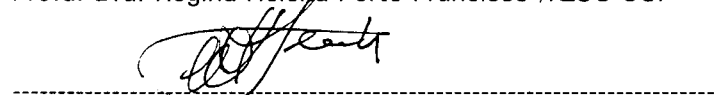
COMISSÃO JULGADORA:

  
-----  
Profa. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas/IFSC-USP

  
-----  
Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez/IFSC-USP

  
-----  
Profa. Dra. Iris C. Linares de Torriani/UNICAMP

  
-----  
Profa. Dra. Regina Helena Porto Francisco /IQSC-USP

  
-----  
Prof. Dr. Carlos de Oliveira P. Santos/UNESP-Araraquara

A Juan y Emma , a Miti y Ali,  
a Roxana, Alfredo Juan y Jorge  
Alfredo

## AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas pela dedicada orientação, pelo valioso apoio em todo momento e pela confiança;

À Dra. Silvia Cuffini pelo apoio, orientação e amizade;

Ao Prof. Dr. Carlos Paiva Santos pela grande ajuda no desenvolvimento deste trabalho e pela amizade;

Aos Professores Ducinei Garcia, Antonio Carlos Hernandez, José Antonio Eiras, Roberto Faria, César Cusatis e Miguel Abbate pelo apoio e valiosíssimas colaborações de trabalho no IFSC, na UFSCar e no LNLS;

Ao Prof. Dr. Eduardo Ernesto Castellano pelo apoio e sugestões;

Aos Professores Richard Garrat e Glaucius Oliva pelo apoio oferecido pelo Grupo de Cristalografia de Proteínas

À Profa. Rosane de Andrade Berlinck pela ajuda com a língua portuguesa;

À CAPES, FAPESP, FINEP, CNPq e às instituições do Brasil que tornaram possível a continuidade de minha vida profissional;

Ao IQSC, por facilitar a consulta à base de dados ICSD, especialmente à Profa. Dra. Maria Teresa do Prado Gambardella

Aos Professores de Cuba Teresa Álvarez, Esperanza Purón, German Muniz, Francisco Calderón, Sergio García, Oscar Arés, Alberto Serra, Juan J. Prieto, Alberto Victorero, Leonel Pérez e Armando Pérez, pela amizade, o apoio profissional e a coragem;

Aos amigos Wanda, Bianca, Maria Helena, Neusa, Carina, Geraldo, Augusto, João e Cassio por toda a ajuda;

Aos meus amigos do Laboratório de Cristalografia: Cristina, Beatriz, Valma, Regiane, Rosa, Dulce, Gisele, Teresa, Paula, Paula K., Rodrigo, João, Jorge, Paulão, Zac, Diet, Paulo H., André, Stefano, Delboni, Geraldo, Pavão, Frank, Fred, Claudio e Ednilson pela amizade e o agradável ambiente de trabalho;

Aos amigos Paulo Portezani e Rodrigo Bianchi do IFSC, e Edson e Margareth do LNLS pela amizade e colaboração no trabalho;

Às pessoas que trabalham no IFSC tornando possível um magnífico e produtivo ambiente de trabalho;

Aos meus amigos da Física Ana Carolina, Leide, Daniela, Claudia, Cristina, Dione, Alexandra, Marcus, Diógenes, Reginaldo, Pedro Pablo, Berndt, Marcelo, Jabah e Günter;

Aos amigos cubanos Marilín, Vivian, Yohandra, Diana, Orlando, Eriberto, Pedro, Víctor e V. Miguel pela total compreensão de termos compartilhado a mesma sorte;

A Tina e Jorge pela amizade e o inestimável primeiro impulso;

Aos meus pais, irmãs, sobrinho e cunhado pelo apoio a compreensão e a paciência;

A Alfredo Guevara, em meu nome e em nome dos seus sobrinhos, pela coragem inigualável

A Roxana pelo apoio e a meia vida de aventuras juntos e a Alfredo pela paciência e compreensão.

# SUMÁRIO

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

RESUMO

ABSTRACT

Capítulo 1: INTRODUÇÃO	1
1.1 Materiais com estrutura de perovskitas	1
1.2 O problema cristalográfico da classificação das perovskitas	4
1.2.1 A classificação de Glazer	5
1.2.2 O efeito combinado de ordenamento catiônico e inclinação dos octaedros	10
Capítulo 2: MATERIAIS E MÉTODOS	13
2.1 Síntese dos materiais	13
2.2 Fundamentos do Método de Rietveld	14
2.2.1 Condições experimentais na difração de pó	14
2.2.2 Fundamentos matemáticos	16
2.2.3 Método de síntese de Fourier Diferença	20
2.3 Difração de nêutrons	22
2.3.1 Generalidades: natureza ondulatória dos nêutrons	22
2.3.2 Combinação de difração de nêutrons e de raios X	26
2.4 Programas utilizados	27

Capítulo 3: ANÁLISE ESTRUTURAL DE SrRuO <sub>3</sub> E CaRuO <sub>3</sub> EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	32
3.1 Uso de raios X e nêutrons	32
3.1.1 Difração de raios X com fonte convencional	32
3.1.2 Difração de raios X com radiação síncrotron	32
3.1.3 Difração de nêutrons	33
3.2 Resultados obtidos para o SrRuO <sub>3</sub>	33
3.3 Resultados obtidos para o CaRuO <sub>3</sub>	46
3.3.1 Difração de nêutrons do CaRuO <sub>3</sub>	52
3.4 Exemplos da solução sólida Ca <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> RuO <sub>3</sub>	53
3.5 Discussão	54
Capítulo 4: ANÁLISE ESTRUTURAL DA SOLUÇÃO SÓLIDA SrTi <sub>1-x</sub> Ru <sub>x</sub> O <sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 1)	57
4.1 Coleta de dados	57
4.1.1 Difração de raios X com radiação convencional	57
4.1.2 Difração de raios X com radiação síncrotron	57
4.2 Compostos com 0 ≤ x ≤ 0.20	58
4.3 Compostos com 0.30 ≤ x ≤ 0.40	62
4.4 Compostos com 0.50 ≤ x ≤ 1	78
4.5 Estudo da estrutura eletrônica das soluções sólidas SrTi <sub>1-x</sub> Ru <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	80
4.6 Estudo da condutividade elétrica	83
4.7 Discussão	86
Capítulo 5: ANÁLISE ESTRUTURAL DOS COMPOSTOS AhfO <sub>3</sub> (A = Sr, Ca, Ba)	88
5.1 Estrutura do SrHfO <sub>3</sub>	88
5.1.1 Refinamento com dados de difração de raios X e nêutrons usando o programa DBWS	88



5.1.2 Refinamento com GSAS	94
5.1.3 SrHfO <sub>3</sub> a altas temperaturas	98
5.2 Estrutura do CaHfO <sub>3</sub>	102
5.2.1 CaHfO <sub>3</sub> à temperatura ambiente	102
5.2.2 Refinamento da estrutura do CaHfO <sub>3</sub> a altas temperaturas	104
5.3 Refinamento da estrutura do BaHfO <sub>3</sub> a altas temperaturas	107
5.4 Discussão	108
Capítulo 6: CONCLUSÕES	111
ANEXO 3A	114
ANEXO 3B	117
ANEXO 3C	119
ANEXO 5A	121
ANEXO 5B	127
ANEXO 5C	128
ANEXO 5D	129
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130
APÊNDICE 1	
APÊNDICE 2	
APÊNDICE 3	
APÊNDICE 4	

# Lista de Figuras

## Capítulo 1

- Figura 1.2.1.1:  $\text{SrRuO}_3$  a  $T = 670 \text{ K}$ , grupo espacial  $I4/mcm$ , sistema de inclinação  $a^0a^0c^-$  7
- (a) a inclinação  $c^-$  pode-se observar na vista ao longo do eixo  $z$ : duas capas de octaedros inclinados em sentidos opostos.
- (b) ao longo do eixo  $x$  não há inclinação
- (c) observa-se a mesma figura que ao longo do eixo  $y$  como descrito através de  $a^0a^0$ .
- Figura 1.2.1.2: A inclinação entre os octaedros em torno do eixo  $z$  (vertical) tem produzido uma diminuição das distâncias entre os cátions  $M$  (vermelho) ao longo do eixo  $y$ , o mais longo na figura. ( $\text{CaRuO}_3$  à temperatura ambiente,  $Pnma$ ,  $a^+b^-b^-$ ) 8

## Capítulo 2

- Figura 2.3.1: Comparação entre o fator de espalhamento atômico para raios  $X$  e o comprimento de espalhamento de nêutrons. 26

## Capítulo 3

- Figura 3.2.1: Ajuste com GSAS do difratograma do  $\text{SrRuO}_3$ , realizado com radiação síncrotron à temperatura de 30K. 34
- Figura 3.2.2: Região ampliada do difratograma do  $\text{SrRuO}_3$ , realizado com radiação síncrotron à temperatura de 30K 34
- Figura 3.2.3: Estrutura octaédrica do  $\text{SrRuO}_3$  à temperatura de 30K representada com o programa Atoms a partir dos resultados do refinamento de Rietveld. 35
- Figura 3.2.4: Mapas de Fourier diferenças para o  $\text{SrRuO}_3$  a  $T = 30 \text{ K}$ , em duas alturas diferentes 36
- Figura 3.2.5: Um dos possíveis octaedros no  $\text{SrRuO}_3$  a  $T = 30\text{K}$  38
- Figura 3.2.6: Parâmetros de cela do  $\text{SrRuO}_3$  em função da temperatura 40

Figura 3.2.7:	Estrutura ortorrômbica $Imma$ com octaedros distorcidos, obtida a partir de refinamentos com dados de difração de pó do $SrRuO_3$ a altas temperaturas	41
Figura 3.2.8:	Vista ao longo do eixo $y$ : (a) $SrRuO_3$ a $T=290$ K, grupo espacial $Pnma$ , sistema de inclinação $a^+b^-$ (b) $SrRuO_3$ a $T=770$ K, grupo espacial $I4/mcm$ , sistema de inclinação $a^0a^0c^-$	43
Figura 3.3.1:	Parâmetros de cela do $CaRuO_3$ em função da temperatura	46
Figura 3.3.2:	Padrão de difração de pó para CR a $T = 30$ K, ajustado com GSAS	47
Figura 3.3.3:	Representação octaédrica da estrutura do $CaRuO_3$ a $T = 30$ K com desordem nas posições dos átomos de oxigênio	47
Figura 3.3.4:	Localização dos átomos de oxigênio através de cálculos de Fourier diferenças no $CaRuO_3$ a $T = 30$ K	48
Figura 3.3.5:	Os dois possíveis octaedros formados pelos átomos O2 e os átomos O11 e O12 respectivamente, girados $3^\circ$ um com respeito ao outro	49
Figura 3.3.1.1:	Difratograma de nêutrons do $CaRuO_3$ à temperatura de 8,5 K	52
Figura 3.4.1:	Difratogramas de dois compostos da solução sólida $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$	53
Figura 3.5.1:	Principais ângulos no $CaRuO_3$ em dependência da temperatura	55

## Capítulo 4

Figura 4.2.1:	Crescimento linear do parâmetro de rede (a) e do volume (b) da cela cúbica ( $0 \leq x \leq 0.20$ ), com o incremento da substituição de Ti por Ru ( $x = 0$ , [8])	59
---------------	---	----

Figura 4.2.2:	Fragmento do difratograma coletado do $\text{SrTi}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{O}_3$ junto ao calculado com o modelo baseado no grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}m$ .	61
Figura 4.3.1:	Dados de difração de pó com radiação síncrotron mostram o alargamento das linhas com o aumento do conteúdo de Rutênio em $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$ .	63
Figura 4.3.2:	Região ampliada do difratograma para $x = 0.30$ comparando os grupos espaciais $\text{Pnma}$ e $\text{Imma}$	65
Figura 4.3.3:	Região ampliada do difratograma para $x = 0.30$ ajustado com o grupo espacial $\text{I4/mcm}$	66
Figura 4.3.4:	Simetria após uma ligeira distorção: (a) cela cúbica primitiva, (b) tetragonal face centrada, (c) tetragonal corpo centrada	
Figura 4.3.5:	Localização dos átomos de oxigênio: (a) Mapa de Fourier diferenças obtido com GSAS, observa-se que a altura..... (b) Representação dos dois possíveis octaedros a partir do refinamento com GSAS	70
Figura 4.3.6:	Coletas de dados de difração em dois grupos diferentes de amostras de $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$ . (a) Primeira coleta (tubo selado) (b) Segunda coleta (gerador de ânodo rotatório)	71
Figura 4.3.7:	Refinamento final do $\text{SrTi}_{0.67}\text{Ru}_{0.33}\text{O}_3$ admitindo a presença de duas fases	75
Figura 4.4.1:	Variação dos parâmetros de rede e do volume das celas ortorrômbicas e tetragonais ( $0.30 \leq x \leq 1$ ), com o incremento da substituição de Ti por Ru, nas amostras da primeira coleta	78
Figura 4.4.2:	Ângulos interatômicos das celas tetragonais e ortorrômbicas ( $0.30 \leq x \leq 1$ )	79
Figura 4.5.1:	Espectro de foto-emissão	81

Figura 4.5.2:	Espectro de absorção de raios X	82
Figura 4.6.1:	Medidas de condutividade DC	85
Figura 4.6.2:	Medidas de condutividade AC	86
Figura 4.7.1:	Estruturas dos compostos $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$ desenhadas a partir dos resultados obtidos com os refinamentos pelo método de Rietveld	87

## Capítulo 5

Figura 5.1.1.1:	Refinamento da estrutura do $\text{SrHfO}_3$ com DBWS (a) Difratograma de raios X, (b) Difratograma de nêutrons	89
Figura 5.1.1.2:	Comparação, na mesma região, entre padrões de difração de nêutrons (a) e de raios X (b) para o $\text{SrHfO}_3$	90
Figura 5.1.1.3:	Representação poliédrica do $\text{SrHfO}_3$ a partir do refinamento de Rietveld com dados de difração de nêutrons	93
Figura 5.1.2.1:	Refinamento da estrutura do $\text{SrHfO}_3$ a partir de dados de difração de nêutrons (a) e de raios X (b) simultaneamente	97
Figura 5.1.3.1:	Parâmetros de rede do $\text{SrHfO}_3$ em função da temperatura	98
Figura 5.1.3.2:	Região dos difratogramas a altas temperaturas do $\text{SrHfO}_3$ onde a evolução da reflexão (112) mostra a transição à fase cúbica.	101
Figura 5.2.1.1:	(a) Desdobramento da reflexão cúbica (011) em três reflexões ortorrômbicas: (220), (121) e (002) do $\text{CaHfO}_3$ (b) Parte do difratograma de raios X do $\text{BaHfO}_3$	103
Figura 5.2.1.2:	Difratograma de raios X do $\text{CaHfO}_3$ com fase espúria de $\text{CaHf}_4\text{O}_9$ (ajuste com DBWS)	104

Figura 5.2.2.1:	Difratogramas do $\text{CaHfO}_3$ a altas temperaturas	105
Figura 5.2.2.2:	Parâmetros e volumes de cela do $\text{CaHfO}_3$ , fase ortorrômbica, $\text{Pnma}$ , em função da temperatura	106
Figura 5.3.1:	Parâmetros e volumes de cela do $\text{BaHfO}_3$ a altas temperaturas	107

# Lista de Tabelas

## Capítulo 1

Tabela 1.2.1.1:	Sistemas de inclinação de Glazer, apresentados por P.Woodward	6
-----------------	---	---

## Capítulo 3

Tabela 3.2.1:	Picos de Fourier diferença do $\text{SrRuO}_3$ a $T = 30 \text{ K}$ .	37
Tabela 3.2.2:	Resultados finais do refinamento com GSAS para $\text{SrRuO}_3$ a $T = 30 \text{ K}$	38
Tabela 3.2.3:	Resultados do refinamento com GSAS para o $\text{SrRuO}_3$ à temperatura ambiente, usando simultaneamente dados de difração de pó com radiação síncrotron e convencional.	39
Tabela 3.2.4:	Parâmetros de cela do $\text{SrRuO}_3$ em função da temperatura	40
Tabela 3.2.5:	Parâmetros estruturais, da fase tetragonal, grupo espacial $I4/mcm$ , do $\text{SrRuO}_3$ a $T = 770 \text{ K}$ e calculados com o programa POTATO.	42
Tabela 3.2.6:	Resultados dos refinamentos de Rietveld para $\text{SrRuO}_3$ (* não refinado)	44
Tabela 3.2.7:	Distâncias e ângulos interatômicos do $\text{SrRuO}_3$ , O aumento....	45
Tabela 3.3.1:	Parâmetros de cela para CR	46
Tabela 3.3.2:	Lista de picos de Fourier diferença para $\text{CaRuO}_3$ a $T = 30 \text{ K}$	49
Tabela 3.3.3:	Parâmetros estruturais do $\text{CaRuO}_3$ a $T = 30 \text{ K}$ , refinados com GSAS a partir de dados de difração com radiação síncrotron e calculados com o programa POTATO.	50
Tabela 3.3.4:	(a) Resultados dos refinamentos de Rietveld para o $\text{CaRuO}_3$ em dependência da temperatura (*não refinado). (b) Principais distâncias e ângulos.	51

## Capítulo 4

Tabela 4.2.1:	Resultados dos refinamentos para $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$ com $0 \leq x \leq 0.20$	58
Tabela 4.2.2:	Parâmetros e volumes de cela	59
Tabela 4.2.3:	Distâncias e ângulos para $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ com $0.01 \leq x \leq 1$ . (a) Celas cúbicas, (b) Celas tetragonais I4/mcm e ortorrômbicas Pnma	60
Tabela 4.2.4:	(a) Modelo baseado no grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}m$ .  (b) Reflexões calculadas usando-se o grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}m$ e não observadas nos compostos $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$ com $0 \leq x \leq 0.20$	61  62
Tabela 4.3.1:	Comparação dos resultados com diferentes grupos espaciais.	64
Tabela 4.3.2:	Resultados do refinamento preliminar a partir da estrutura modelo de Woodward, (a): modelo, (b) Resultado preliminar (obtido com GSAS)	67
Tabela 4.3.3:	Comparação dos resultados dos cálculos de Fourier diferença, onde $\Delta\rho$ é a diferença de densidade eletrônica em elétrons/Å <sup>3</sup> .	68
Tabela 4.3.4:	Resultados dos refinamentos de duas fases para  (a) $\text{SrTi}_{0.66}\text{Ru}_{0.33}\text{O}_3$  (b) $\text{SrTi}_{0.60}\text{Ru}_{0.40}\text{O}_3$	73  74
Tabela 4.3.5:	Resultados dos refinamentos para $\text{SrTi}_{0.67}\text{Ru}_{0.33}\text{O}_3$ , partindo do modelo da soma de duas fases puras	76
Tabela 4.3.6:	Oxidos de Titânio	77



## Capítulo 5

Tabela 5.1.1.1:	Detalhes dos refinamentos de Rietveld para SrHfO <sub>3</sub> : nêutrons (e raios X)	91
Tabela 5.1.1.2:	Parâmetros estruturais do SrHfO <sub>3</sub> a partir dos refinamentos com dados de raios X e nêutrons e calculados com o programa POTATO	92
Tabela 5.1.1.3:	Principais distâncias e ângulos interatômicos do SrHfO <sub>3</sub> a partir dos refinamentos de nêutrons (e raios X)	93
Tabela 5.1.2.1:	Comparação dos parâmetros de discordância obtidos com ajustes realizados, separada e simultaneamente, com dados de difração de nêutrons e de raios X.	94
Tabela 5.1.2.2:	Resultados do refinamento combinando dados de raios X e nêutrons. (a) Parâmetros de discordância e parâmetros estruturais (b) Principais distâncias e ângulos (o primeiro número.....)	95 96
Tabela 5.1.3.1:	Resultados dos refinamentos da estrutura do SrHfO <sub>3</sub> a altas temperaturas (*Ux100 (Å <sup>2</sup> ), ** não refinado)	99- 100
Tabela 5.2.1.1:	Resultados dos refinamentos para CaHfO <sub>3</sub> , grupo espacial Pnma	102
Tabela 5.2.2.1:	Parâmetros de rede do CaHfO <sub>3</sub> a altas temperturas	105
Tabela 5.3.1:	Resultados do refinamento da fase cúbica, Pm $\bar{3}$ m, do BaHfO <sub>3</sub> à temperatura ambiente	107
Tabela 5.3.2:	Parâmetros e volumes de cela do BaHfO <sub>3</sub> a altas temperaturas	108
Tabela 5.4.1:	Distâncias e ângulos interatômicos do CaHfO <sub>3</sub> (ortorrômbico), SrHfO <sub>3</sub> (ortorrômbico), e BaHfO <sub>3</sub> (cúbico) à temperatura ambiente	109

## RESUMO

Vários compostos de fórmula  $AMO_3$  ( $A = Sr, Ca, Ba$ ;  $M = Ru, Ti, Hf$ ), com estrutura de perovskita foram sintetizados. Realizou-se uma análise estrutural dos compostos, usando difração de raios X, de fonte convencional e síncrotron, e difração de nêutrons em material policristalino. Para esta análise usaram-se dois dos programas mais reconhecidos internacionalmente para o método de Rietveld: DBWS e GSAS. Todas as estruturas analisadas foram classificadas segundo o sistema de inclinação dos octaedros de Glazer e representadas graficamente com o programa Atoms. A estrutura do  $SrHfO_3$  foi determinada por difração de nêutrons e raios X em material policristalino. Foi estudada a dependência da estrutura desses compostos com a temperatura e, com a composição, no caso das soluções sólidas  $SrTi_{1-x}Ru_xO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Duas transições estruturais de fase com a temperatura foram encontradas nos compostos  $SrRuO_3$  e  $SrHfO_3$ . Nas soluções sólidas  $SrTi_{1-x}Ru_xO_3$  foi estudada a correlação da estrutura com as propriedades elétricas e com a estrutura eletrônica.

1995

SERVIDOR DE INFORMAÇÃO

## ABSTRACT

Several compounds whose general formula was  $AMO_3$  ( $A = \text{Sr, Ca, Ba}$ ;  $M = \text{Ru, Ti, Hf}$ ) and which present the perovskite structure were synthesized. A structural analysis of the compounds by conventional and synchrotron X ray and neutron powder diffraction was performed. For this study was used the internationally accepted software for Rietveld analysis DBWS and GSAS. All of the structures analyzed were classified according to the octahedral tilt classification system of Glazer and represented with the program Atoms. The structure of  $\text{SrHfO}_3$  was determined by neutron and X ray powder diffraction. The dependence of the structure of several compounds with temperature was studied. Two different structural phase transitions were found in the compounds  $\text{SrRuO}_3$  and  $\text{SrHfO}_3$ . In the case of the solid solutions  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) the dependence of the structure with the composition and the correlation with electric properties and the electronic structure was studied.

## Prefácio

Este trabalho de tese teve sua origem durante a estada da Dra. Silvia L. Cuffini, da Facultad de Química, Universidad de Córdoba, Argentina, no Laboratório de Cristalografia do IFSC, para a realização de seu programa de pós-doutoramento. Os desafios apontados pela Dra. Cuffini no estudo dos materiais do tipo  $ABO_3$  ( $A = Sr, Ca, Ba$ ;  $B = Ru, Ti, Hf$ ) e a motivação da Profa. Yvonne Mascarenhas para a realização destes, levou um grande número de pesquisadores a também participar deste projeto. Ao invés de nominá-los, farei o de seus grupos de pesquisas: os de Crescimento de Cristais e Polímeros do IFSC, o de Cerâmicas Ferroelétricas da UFSCar e o Laboratório de Espectroscopia de Correlação Angular Perturbada (PAC) da Universidad de La Plata, Argentina. Este interesse possibilitou, entre outras realizações, a conclusão de duas dissertações de mestrado e um considerável número de publicações em revistas internacionais. É, portanto, o objetivo deste prefácio deixar registrado que os resultados inéditos que apresento em minha tese são parte de um grande projeto no estudo destes materiais.

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 Materiais com estrutura de perovskita

Uma grande variedade de compostos cristalizam com a estrutura de perovskita, que deve seu nome ao mineral  $\text{CaTiO}_3$  (devido ao conde L.A. Perovski, da Rússia). A maioria dos íons metálicos da tabela periódica estão presentes em pelo menos um desses compostos, de fórmula geral  $\text{AMX}_3$  que podem ser óxidos, fluoretos, cloretos, brometos, hidróxidos e oxinitratos [1]. Essa variedade permite encontrar uma enorme diversidade de propriedades físicas e químicas nas perovskitas, especialmente propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e catalíticas. Entre os trabalhos mais antigos encontram-se os de T. Barth, A. Hoffmann e I. Naray-Szabo [2], [3], [4] sobre o  $\text{CaTiO}_3$  e vários outros compostos, citados por Wyckoff. [5]. Nos últimos três anos têm-se observado intensos trabalhos de pesquisa em muitos destes materiais, devido à descoberta de propriedades extremamente interessantes e a seus possíveis usos tecnológicos.

Para ilustrar este interesse, podemos citar os trabalhos publicados na revista Science no ano de 1997 sobre as estruturas epitaxiais de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3$  por Ahn et al. [6] e o efeito piezoelétrico gigante em  $\text{SrTiO}_3$  a baixas temperaturas, por Grupp e Goldman [7]. Também nesse ano, foram publicados trabalhos sobre as

propriedades termodinâmicas de monocristais de  $ARuO_3$  com  $A = Ca, Sr, Ba$  [12], uma transição metal-isolante em filmes finos epitaxiais de  $CaRuO_3$  [8] e o efeito Invar em  $SrRuO_3$  [9]. Em trabalhos recentes, troca-se o cátion no sítio M ( $A = Ca, Sr; M = Ti, Ru$ ) em material policristalino para estudar as propriedades físicas e químicas decorrentes [7], [8], [9], [10]. Kobayashi et al. [11] estudaram a relação entre os ângulos Ti - O - Ti e mudanças descontínuas nas propriedades magnéticas e elétricas em compostos do tipo  $RTiO_3$  ( $R =$  terra rara). Sunstrom et al. [12] estudaram a dependência com a temperatura do magnetismo do  $La_{1-x}Sr_xTiO_3$  para  $x = 0.05$  e uma transição semiconductor-metal para  $x = 0.80$ . Bianchi et al. [13] encontraram uma transição de fase de tipo percolativo no estado de domínios ferroelétricos induzidos por campo aleatório e anomalias na permissividade dielétrica do sistema  $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$  ( $x = 0.007$ ). No presente ano, já foi publicado um trabalho sobre a estrutura eletrônica de  $SrTiO_{3-\delta}$  e  $Sr_{1-x}La_xTiO_3$  por Shanthi et al. [14].

Por outro lado, os óxidos de rutênio têm recebido uma atenção renovada, também devido às suas interessantes propriedades físicas e químicas. A estrutura cristalina do  $RuO_2$  foi recentemente re-determinada, e suas transições de fase bem caracterizadas [15] [16]. Vários outros artigos foram publicados sobre as possíveis aplicações tecnológicas do  $SrRuO_3$  (SR) e do  $CaRuO_3$  (CR) como substratos metálicos de perovskita [6] [17] [18] [19], sobre o raro ferromagnetismo 4d do  $SrRuO_3$  e sobre a supercondutividade do composto  $Sr_2RuO_4$  [20] [21]. Um trabalho recente informou sobre uma transição de metal-isolador em filmes finos de  $CaRuO_3$  [8]. Embora os compostos SR e CR, como muitas outras perovskitas, já tenham sido sintetizados [22], [23], [24], [25] as suas características estruturais são de interesse do ponto de vista cristalográfico e podem ter efeitos importantes nas suas

propriedades físicas [1]. Kiyama et al. [9] reportaram os parâmetros e volumes de cela para ambos os compostos no intervalo de temperatura de 12 a 300 K.

A possibilidade da formação da solução sólida de  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  já está mencionada na literatura [26], [27], mas estes compostos ainda não foram completamente estudados. Os compostos  $\text{SrTiO}_3$  ( $x = 0$ ) e  $\text{SrRuO}_3$  ( $x = 1$ ) são conhecidos e estão sendo usados ultimamente como substrato para o crescimento de cerâmicas supercondutoras de alta temperatura. Exemplo disto é a construção de multicamadas de  $\text{YBCO}/\text{SrTiO}_3$  e  $\text{YBCO}/\text{SrRuO}_3$  [28], [29], [17]. Outros trabalhos têm sido publicados recentemente sobre as possíveis aplicações tecnológicas desses compostos como substratos metálicos em crescimento epitaxial [6].

Os compostos  $\text{AHfO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) também pertencem à família das perovskitas com fórmula geral  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$  e suas estruturas cristalinas ainda não estão bem estabelecidas, pois existem resultados contraditórios sobre elas. Enquanto Hoffman [3] atribui uma simetria cúbica ao  $\text{SrHfO}_3$  (SH), outros autores [30] a reportaram como ortorrômbica. Andrade et al. [31] usando a técnica de Espectroscopia Angular Perturbada (PAC), observaram um gradiente de campo elétrico pequeno à temperatura ambiente neste composto, resultado este que não está de acordo com a simetria cúbica. Por outro lado, para  $\text{CaHfO}_3$  (CH) e  $\text{BaHfO}_3$  (BH), são apresentados parâmetros de cela ortorrômbica [32] e cúbica [33], respectivamente, mas não há informações sobre as posições atômicas e os fatores de temperatura.

A recente descoberta do enorme comportamento magneto resistivo em manganitas com estrutura de perovskitas dopadas com terras raras, ( $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  ( $M = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$  e  $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ )) tem renovado o interesse cristalográfico na sua

estrutura, como o demonstram os dois trabalhos apresentados sobre este tema na última Conferência Europeia de Difração de Pó [34], [35]. De um modo geral, o recente desenvolvimento em difração de pó e em crescimento de monocristais tem permitido novos estudos estruturais detalhados de muitos desses compostos.

Nesta tese apresentaremos resultados relativos à análise estrutural de perovskitas correspondentes aos compostos  $AMX_3$  com  $A = Sr, Ca, Ba$  e  $M = Ru, Ti, Hf$ , visando relacionar estes resultados com transições de fase dependentes da composição e da temperatura. Também discutiremos a correlação entre a estrutura e as propriedades elétricas e a estrutura eletrônica de alguns desses compostos.

## **1.2 O problema cristalográfico da classificação das perovskitas**

As perovskitas são compostos de fórmula geral  $AMX_3$ . Na perovskita cúbica de grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ , o cátion  $A$  está rodeado de 12 ânions  $X$ , situados numa vizinhança dodecaédrica, e o cátion  $M$ , de 6 ânions  $X$ , numa vizinhança octaédrica. Embora seja essa a chamada estrutura cúbica ideal, há muitas outras perovskitas de estrutura “cúbica distorcida”, entre elas, o próprio mineral  $CaTiO_3$ . A descrição mais comum da estrutura é uma rede tridimensional de octaedros  $MX_6$  conectados entre si pelos vértices.

O número de compostos possíveis aumenta enormemente se considerarmos as perovskitas chamadas de duplas ou complexas, de fórmula geral  $AA'MM'X_6$ . Nelas, na maioria dos casos, acontece a substituição de um ou vários íons nos sítios catiônicos. Se o novo cátion ocupa os sítios de forma ordenada, em muitos casos acontece, então, uma mudança na simetria e no tamanho da cela unitária.



As distorções têm efeitos muito importantes nas propriedades físicas. A distorção de Jahn-Teller em  $\text{KCuF}_3$  e em manganitas dopadas com terras raras [34] são exemplos de distorção dos octaedros  $\text{MX}_6$ , devida à instabilidade eletrônica do íon metálico M. Outro tipo de distorção é o deslocamento dos cátions, como no caso do deslocamento ferroelétrico do titânio no  $\text{BaTiO}_3$  e do cátion A nas manganitas dopadas com terras raras [35].

O presente trabalho concentra-se no mecanismo de distorção mais comum em óxidos: a inclinação dos octaedros  $\text{MO}_6$  entre si, mantendo-se a conexão pelos vértices e comportando-se como corpos rígidos. Essa inclinação acontece geralmente quando o cátion A é suficientemente pequeno, permitindo uma diminuição das distâncias A-O e mantendo invariável a vizinhança dos cátions M.

### **1.2.1. A classificação de Glazer**

Entre os trabalhos mais notáveis dedicados à classificação das inclinações dos octaedros encontram-se os de Megaw et al., Aleksandrov, Deblieck et al., Glazer, Leinenweber et al. e Woodward, [36], [37], [38], [39], [40] e [41], sendo a classificação e notação desenvolvidas por Glazer a mais difundida internacionalmente.

A notação de Glazer [39] descreve os sistemas de inclinação através de dois parâmetros, especificando as rotações dos octaedros em torno de cada um dos três eixos cristalográficos. O primeiro parâmetro é uma letra, que especifica a magnitude da rotação em torno de cada eixo, relativa à magnitude das rotações em torno dos outros dois eixos. O segundo parâmetro é um sobrescrito, que indica se as rotações de octaedros em camadas adjacentes acontecem no mesmo sentido ou em sentidos diferentes. Um sobrescrito negativo indica que as rotações de dois octaedros vizinhos,

ao longo do eixo de rotação, ocorrem em sentidos opostos, enquanto um índice positivo indica que eles se inclinam no mesmo sentido. O índice zero é usado quando não há rotação em torno de um eixo. Essa classificação conduz aos chamados 23 tipos de inclinação de Glazer, mostrados na Tabela 1.2.1.1 a seguir:

Tabela 1.2.1.1: Sistemas de inclinação de Glazer, apresentados por P. Woodward [41]

Tilt system number	Tilt system symbol	Space group (no ordering)	Space group (1:1 ordering)
<b>Three-tilt systems</b>			
1	$a^+b^+c^+$	$Immm$ (#71)	$Pnnn$ (#48)
2	$a^+b^+b^+$	$Immm$ (#71)	$Pnnn$ (#48)
3	$a^+a^+a^+$	$Im\bar{3}$ (#204)	$Pn\bar{3}$ (#201)
4	$a^+b^+c^-$	$Pmnn$ (#59-2)	$P2/c$ (#13)
5	$a^+a^+c^-$	$P4_2/nmc$ (#137-2)	$P4_2/n$ (#86)
6	$a^+b^+b^-$	$Pmnn$ (#59-2)	$P2/c$ (#13)
7	$a^+a^+a^-$	$P4_2/nmc$ (#137-2)	$P4_2/n$ (#86)
8	$a^+b^-c^-$	$P2_1/m$ (#11-1)	$P\bar{1}$ (#2)
9	$a^+a^-c^-$	$P2_1/m$ (#11-1)	$P\bar{1}$ (#2)
10	$a^+b^-b^-$	$Pnma$ (#62)	$P2_1/n$ (#14-2)
11	$a^+a^-a^-$	$Pnma$ (#62)	$P2_1/n$ (#14-2)
12	$a^-b^-c^-$	$F\bar{1}$ (#2)	$F\bar{1}$ (#2)
13	$a^-b^-b^-$	$I2/a$ (#15-3)	$F\bar{1}$ (#2)
14	$a^-a^-a^-$	$R3c$ (#167-2)	$R\bar{3}$ (#148-2)
<b>Two-tilt systems</b>			
15	$a^0b^+c^+$	$Immm$ (#71)	$Pnnn$ (#48)
16	$a^0b^+b^+$	$I4/mnm$ (#139)	$P4_2/nm$ (#134)
17	$a^0b^+c^-$	$Cmcm$ (#63)	$C2/c$ (#151)
18	$a^0b^+b^-$	$Cmcm$ (#63)	$C2/c$ (#151)
19	$a^0b^-c^-$	$I2/m$ (#123)	$I\bar{1}$ (#2)
20	$a^0b^-b^-$	$Imma$ (#74)	$I2/m$ (#123)
<b>One-tilt systems</b>			
21	$a^0a^0c^+$	$P4/mbm$ (#127)	$P4/mnc$ (#128)
22	$a^0a^0c^-$	$I4/mcm$ (#140)	$I4/m$ (#87)
<b>Zero-tilt systems</b>			
23	$a^0a^0a^0$	$Pm\bar{3}m$ (#221)	$Fm\bar{3}m$ (#225)

A Figura 1.2.1.1 mostra a representação octaédrica da estrutura cristalina do  $SrRuO_3$  à temperatura de 670 K, obtida com o programa Atoms a partir de resultados de refinamento pelo método de Rietveld. Esta estrutura é um exemplo do sistema de inclinação  $a^0a^0c^-$ , com grupo espacial  $I4/mcm$ . Nela é possível observar, claramente, o significado do sobrescrito  $-$ : os octaedros situados em camadas vizinhas ao longo do

eixo z estão inclinados em sentidos opostos (Figura 1.2.1.1 a), enquanto ao longo dos eixos x e y não se observa inclinação (Figura 1.2.1.1 b e c), como indica o sobrescrito para esses eixos.

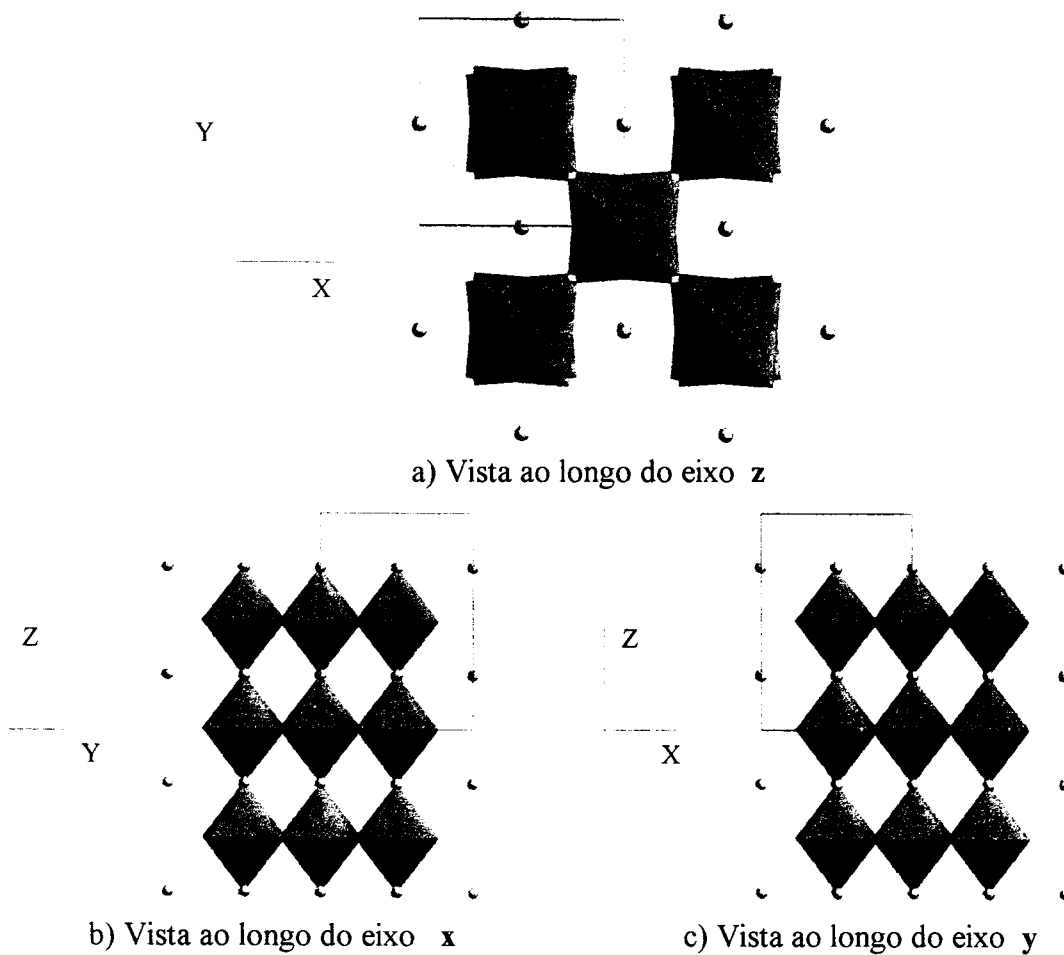


Figura 1.2.1.1:  $\text{SrRuO}_3$  a  $T = 670 \text{ K}$ , grupo espacial  $I4/mcm$ , sistema de inclinação  $a^0 a^0 c^-$  (a): a inclinação  $c^-$  pode-se observar na vista ao longo do eixo z: duas capas de octaedros inclinados em sentidos opostos. (b) ao longo do eixo x não há inclinação (c) observa-se a mesma figura que ao longo do eixo y como descrito através de  $a^0 a^0$ .

Uma importante conclusão de Glazer é que qualquer inclinação, definida da maneira acima explicada, produz uma diminuição das distâncias entre os cátions M nas direções perpendiculares ao eixo de giro, como é mostrado na Figura 1.2.1.2. No entanto, a distância entre eles ao longo do eixo de giro permanece invariável durante a operação de inclinação.

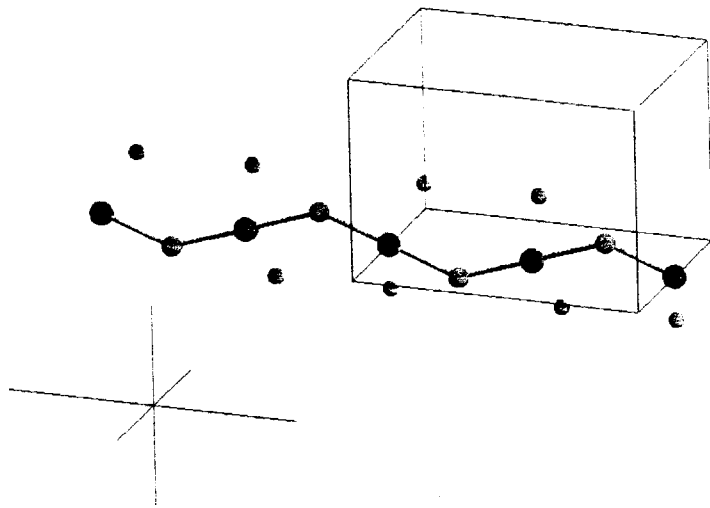


Figura 1.2.1.2.: A inclinação entre os octaedros em torno do eixo z (vertical) tem produzido uma diminuição das distâncias entre os cátions M (vermelho) ao longo do eixo y, o mais longo na figura. ( $\text{CaRuO}_3$  à temperatura ambiente,  $Pnma$ ,  $a^+b^-$ )

Apesar de Glazer [39], [42] ter feito um estudo sistemático para classificar cristalograficamente os tipos de inclinação e ter estabelecido uma notação internacionalmente aceita, que mostra o grupo espacial e a simetria associada a cada sistema de inclinação, poucos autores têm-se concentrado na classificação dos seus compostos. Além disto, têm-se utilizado com muita frequência grupos espaciais e celas unitárias não-convencionais, o que conduz a confusões. Em muitos casos é bastante difícil utilizar a informação fornecida pela classificação de Glazer para construir uma estrutura modelo da cela unitária completa, com todas as posições atômicas.

Woodward [41] faz essa descrição da estrutura, propondo-se dois objetivos:

- comparar estruturas determinadas experimentalmente com estruturas ideais como ponto de partida para refinamentos de Rietveld;

- fazer um estudo sistemático das diferenças entre as estruturas ideais associadas a cada sistema de inclinação.

Especialmente para essas aplicações foi escrito o programa POTATO (“Program Originated To Analyze Tilted Octahedra”) [43]. Para utilizar o programa, devem-se fornecer como entrada, os sobrescritos de Glazer, o ângulo de rotação em torno de cada um dos eixos cartesianos e os comprimentos das ligações M-O. O programa calcula as dimensões da cela unitária, as posições atômicas e os vetores que descrevem os octaedros perfeitos ligados pelos vértices. Essa descrição vetorial baseia-se em dois fatos:

(1) Cada octaedro pode ser completamente caracterizado por apenas três vetores com origem no cátion central e fim no átomo de oxigênio. Esses vetores possuem direção e sentido ligeiramente inclinados com relação aos eixos x, y e z. A partir deles, os outros três vetores cátion-oxigênio podem ser gerados pelo centro de inversão onde está o cátion e, portanto, não aportam informação adicional.

(2) Sempre que houver uma inclinação em fase ou nenhuma inclinação com relação a um eixo, há um plano de reflexão perpendicular a este eixo; ou seja, os sobrescritos <sup>0</sup> e <sup>+</sup> implicam a existência de um plano de reflexão situado entre os dois octaedros consecutivos, inclinados em fase ou não inclinados.

As descrições completas da cela unitária para cada sistema de inclinação foram também estudadas por Woodward com ajuda do programa POTATO [41] e os cálculos para cada um dos 23 sistemas de inclinação foram comparados com os de Glazer. O trabalho de Woodward faz uma revisão esclarecedora da classificação de Glazer e estabelece um sistema relativamente simples para chegar até a classificação das perovskitas e à atribuição do grupo espacial convencional correto.

Como mencionado anteriormente, o uso freqüente de grupos espaciais e de celas unitárias não-convencionais conduz a confusões. Além disso, existem diferentes escolhas possíveis de origem e tamanho da cela unitária para os grupos espaciais correspondentes aos sistemas de inclinação. O próprio Woodward [1] faz um estudo das forças físicas que provocam as inclinações, no qual apresenta múltiplos exemplos de relações claras entre propriedades físico-químicas e estrutura cristalina.

O programa POTATO gerou redes perfeitas de octaedros rígidos interligados para todos os sistemas de inclinação, exceto para os sistemas de inclinação 4, 5, 6, 7, 17 e 18. Os grupos espaciais e os parâmetros de rede calculados pelo programa coincidiram exatamente com os descritos por Glazer [39].

Nos sistemas 4, 5, 6, 7, 17 e 18, que exigem distorção dos octaedros, é impossível a atribuição de um grupo espacial único. Isso se deve a que a simetria da cela unitária depende da forma em que estão distorcidos os octaedros. Nesses sistemas é impossível gerar um arranjo tridimensional de octaedros interconectados, perfeitamente regulares, já que, para manter a conexão, eles devem ter alguns ângulos O-M-O diferentes de  $90^\circ$  [41]. No entanto, a hipótese inicial mais razoável é considerar que os compostos reais cristalizam no grupo espacial mais simétrico dentre os possíveis de serem escolhidos.

### **1.2.2 O efeito combinado de ordenamento catiônico e inclinação dos octaedros**

Como já foi referido anteriormente, nos casos em que há substituição de algum dos cátions a fórmula geral da perovskita passa a ser  $A'A'M'MX_6$ . Se essa substituição acontecer de forma ordenada, altera-se, então, a simetria e o tamanho da cela unitária.

Na estrutura cúbica, o ordenamento 1:1 dos sítios dos cátions M obriga a dobrar a cela unitária ao longo das três direções cristalográficas para poder manter a simetria translacional. Portanto, a cela original cúbica simples P passa a cúbica centrada nas faces F. Uma inclinação dos octaedros pode, também, causar o dobramento da cela unitária e isso está freqüentemente acompanhado de ordenamento catiônico. Daí a utilidade de considerar os efeitos combinados de ordenamento catiônico e inclinação dos octaedros.

Para ilustrar este efeito, pode-se observar o sistema tetragonal  $a^0 a^0 c^{\bar{}}$ . Após a inclinação, a estrutura passa de cúbica a tetragonal face centrada, de grupo espacial  $F4/mcm$ , que não é um grupo espacial convencional. Portanto, a cela unitária deve ser redefinida para descrever a estrutura em termos do grupo espacial convencional  $I4/mcm$ . Essa última é corpo centrada e a relação de seus parâmetros com os da centrada nas faces é  $a_1 = a_F / \sqrt{2}$  e  $c_1 = c_F$ .

A introdução de ordem catiônica resulta, sempre, numa perda da simetria, seja uma perda de elementos de simetria ou uma perda de simetria translacional. A simetria da cela unitária da estrutura ordenada tem que ser menor que a da cela correspondente à estrutura desordenada, porque os sítios catiônicos octaédricos já não são equivalentes. Isso destrói quaisquer operações de simetria que relacionem sítios octaédricos vizinhos. Nesse exemplo, a metade dos elementos de simetria são destruídos, inclusive o plano de reflexão m e o plano de reflexão translação c, reduzindo-se a simetria da cela ordenada  $a^0 a^0 c^{\bar{}}$  de  $I4/mcm$  a  $I4/m$ .

De forma similar, podem ser determinados os grupos espaciais para perovskitas ordenadas em cada um dos 23 sistemas de inclinação. Usando as tabelas internacionais para cristalografia de raios X (International Tables for X-ray

Crystallography, 1983, vol. A) e o programa POTATO, Woodward realizou os cálculos para um arranjo ordenado de cátions. Para cada sistema de inclinação tem-se que o grupo espacial que descreve a perovskita ordenada é um subgrupo do grupo espacial que descreve a perovskita simples. Todos os grupos espaciais das perovskitas ordenadas são subgrupos do grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . No caso das perovskitas ordenadas, os resultados de Woodward coincidem plenamente com os de Leinenweber (1996) [40], que usou um método similar ao método original de Glazer.

O programa POTATO pode gerar a descrição da cela unitária para perovskitas ordenadas  $A_2MM'O_6$  com diferentes distâncias M-O e M'-O para os sistemas de inclinação 4 – 7 e 17 – 18, os quais exigem octaedros distorcidos em perovskitas simples, aparecem também distorções quando os comprimentos de ligação M-O e M'-O são diferentes. Isso acontece, também, nos sistemas de inclinação 8 - 11 à medida que a diferença entre M-O e M'-O aumenta. Woodward afirma que é necessário um estudo mais profundo para saber se isso representa uma limitação geométrica desses sistemas de inclinação.

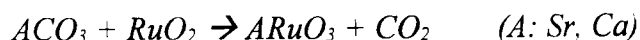


# Capítulo 2

## MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Síntese dos materiais

Materiais policristalinos de SR e CR foram sintetizados através de reação em estado sólido, misturando-se quantidades estequiométricas de RuO<sub>2</sub> com SrCO<sub>3</sub> e CaCO<sub>3</sub> de alta pureza (RuO<sub>2</sub>: Aldrich, 99,98%; SrCO<sub>3</sub>: Johnson Matthey, 99,99%; CaCO<sub>3</sub>: Johnson Matthey, 99,99%). O RuO<sub>2</sub> foi secado a 150 °C durante duas horas, previamente à elaboração das misturas. As misturas foram moídas em um almofariz de ágata e calcinadas a 1273 K e 1473 K durante 48 horas, repetindo-se a moagem a cada 12 horas. O processo de calcinação foi efetuado em atmosfera de ar. Soluções sólidas de Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub> foram preparadas seguindo-se o mesmo método, mas com 96 horas de calcinação. A reação em estado sólido pode descrever-se como:



As soluções sólidas de SrTi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3</sub> foram preparadas pela Profa. Silvia Cuffini no Dpto. de Química da Universidad Nacional de Córdoba segundo o seguinte procedimento. Preparou-se o composto SrTiO<sub>3</sub>, misturando TiCl<sub>4</sub> (Carlo Erba, R.P.) com Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Cicarelli, P.A.) em solução aquosa em quantidades estequiométricas. Depois foi adicionada uma solução de NH<sub>4</sub>OH e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, agitando-se até

completar a precipitação de  $\text{SrTiO}_3$ . Este produto sólido foi posteriormente filtrado, lavado com água, secado a  $120^\circ\text{C}$  e aquecido em ar a  $1100^\circ\text{C}$  durante três horas. Em seguida, acrescentou-se a quantidade apropriada (x) de  $\text{RuO}_2$  e os materiais foram moídos num almofariz de ágata. Esta mistura foi aquecida em ar a  $1100^\circ\text{C}$  durante três horas. O processo de síntese foi realizado duas vezes para todas as composições, obtendo-se dois grupos de amostras.

Material policristalino de CH, SH e BH foi sintetizado através de reação em estado sólido, misturando-se quantidades estequiométricas de alta pureza de  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  e  $\text{BaCO}_3$  ( $\text{HfO}_2$ : Aldrich, 99.98%;  $\text{SrCO}_3$ : Johnson Matthey, 99.99%;  $\text{CaCO}_3$ : Johnson Matthey, 99.99%,  $\text{BaCO}_3$ : Johnson Matthey, 99.99%). O  $\text{HfO}_2$  foi triturado previamente à elaboração das misturas. As misturas foram moídas em um almofariz de ágata e calcinadas a 1273 K e 1373 K durante 60 horas, repetindo-se a moagem a cada 12 horas. O processo de calcinação foi efetuado em atmosfera de ar. A difração de raios X dos materiais confirmou a presença de uma fase de perovskita em todos os casos, sem impurezas observáveis no SH e pequenas quantidades de  $\text{HfO}_2$  no BH. Como as fases de hafnio e cálcio como  $\text{CaHf}_4\text{O}_9$  e  $\text{Ca}_6\text{Hf}_{19}\text{O}_{14}$  se estabilizam facilmente, o CH apresentou algumas fases de impureza além de  $\text{HfO}_2$ .

## **2.2 Fundamentos do Método de Rietveld**

### **2.2.1 Condições experimentais na difração de pó**

Na difração de pó, tão importante como minimizar as aberrações instrumentais, é minimizar os efeitos negativos provenientes da amostra, antes de começar a coleta de dados. Antes de se tentar fazer complicadas correções computacionais com dados mal coletados é preferível refazer ou obter uma melhor

amostra ou utilizar outro instrumento ou comprimento de onda. Os problemas mais comuns relacionados com amostras inadequadas são:

- não há partículas suficientes contribuindo para o processo de difração;
- a amostra não é representativa do material;
- orientação preferencial;
- extinção (dependente dos blocos da estrutura de mosaico);
- microabsorção.

Para conseguir a exatidão e reprodutibilidade adequadas das intensidades difratadas, requer-se aproximadamente  $10^6$  cristalitos/cm<sup>2</sup>, a maior parte deles com tamanhos entre 5 e 10  $\mu\text{m}$ , o que se consegue usando-se dispositivos apropriados para moer e peineirar as amostras. Cristalitos menores introduzem alargamento dos picos de Bragg, e cristalitos maiores prejudicam a estatística do experimento e produzem efeitos de extinção e deslocamento das posições dos picos. Estes dispositivos devem ser, preferivelmente, de um material o menos susceptível possível de se contaminação com amostras anteriores, como ágata, carbeto de tungstênio, etc. Sempre se deve tomar em consideração que algumas substâncias sofrem mudanças de fase quando são submetidas a tratamentos mecânicos.

Para evitar a orientação preferencial existem vários métodos, destinados a colocar o pó no porta-amostras, de modo que fique disposto o mais aleatoriamente possível. Dois deles são: o espalhamento em seco do pó e a adição de diluentes sólidos. A redução do tamanho do cristalito e a rotação da amostra na direção perpendicular ao vetor de difração também contribuem para a aleatoriedade da amostra. Finalmente, deve-se conseguir também a menor rugosidade possível nas amostras planas, pois a rugosidade faz com que parte da amostra não coincida com o círculo de focalização.

### 2.2.2 Fundamentos matemáticos [44]

O método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de pó, coletados em modo passo a passo, que realiza um ajuste por mínimos quadrados de todo o perfil do padrão de difração. O ajuste é baseado num modelo que consta de uma parte estrutural e outra não-estrutural. A intensidade total das reflexões e, em parte suas posições, estão determinadas pelo modelo estrutural, que se constrói a partir das posições atômicas. A quantidade a minimizar é o resíduo

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (1)$$

onde  $w_i = 1/y_i$  é o desvio estatístico da medida, sendo  $y_i$  a intensidade observada na posição  $i$  do difratograma,  $y_{ci}$  é a intensidade calculada na posição  $i$ , e a soma é realizada para todos os pontos do difratograma. A intensidade  $y_{ci}$  é calculada através da expressão

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

em que  $s$  é o fator de escala,  $K$  representa os índices de Miller  $h, k, l$  para uma reflexão de Bragg,  $L_K$  contém os fatores de Lorentz, Polarização e multiplicidade,  $\phi$  é a função do perfil da reflexão,  $P_K$  é a função de orientação preferencial,  $A$  é o fator de absorção,  $F_K$  é o fator de estrutura para a  $K$ -ésima reflexão e  $y_{bi}$  é a intensidade do background na posição  $i$ .

O fator de estrutura  $F_K$  está dado por

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(h x_j + k y_j + l z_j)] \exp[-M_j] \quad (3)$$

onde  $h, k$  e  $l$  são os índices de Miller,  $x_j, y_j$  e  $z_j$  são as coordenadas da posição do  $j$ -ésimo átomo na cela unitária,  $N_j$  é o fator de ocupação de cada átomo e  $M_j$  é o fator de vibração térmica, descrito da seguinte forma:

$$M_j = 8 \pi^2 \overline{u_s^2} \sin^2 \theta / \lambda^2 \quad (4)$$

onde  $\overline{u_s^2}$  é o deslocamento quadrado promédio do  $j$ -ésimo átomo paralelo ao vetor de difração. Todos os parâmetros com subíndice  $j$  na equação (3) são ajustáveis no processo de mínimos quadrados.

O processo de ajuste por mínimos quadrados conduz a um conjunto de equações normais que contêm as derivadas das intensidades calculadas com relação a todos os parâmetros ajustáveis. Essas equações são solúveis através de inversão da matriz normal, dada por

$$M_{jk} = -\sum_i 2 w_i \left[ (y_i - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - \left( \frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \left( \frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right) \right] \quad (5)$$

onde  $x_j$  e  $x_k$  são os parâmetros ajustáveis. Em geral, faz-se a aproximação de anular o primeiro termo dessa matriz, obtendo-se uma matriz  $m \times m$ , onde  $m$  é o número de parâmetros a refinar. Como o resíduo não é linear, a solução deve ser encontrada através de um processo iterativo, cujos deslocamentos ou variações são

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k} \quad (6)$$

os quais se aplicam aos parâmetros iniciais para conseguir um modelo modificado supostamente melhor. Esse processo é repetido iterativamente.

A forma das reflexões de Bragg depende dos parâmetros instrumentais e dos efeitos da microestrutura da amostra, que estão incluídos no modelo não-estrutural, representado através da função do perfil  $\Phi$ . No caso mais simples, em ausência de

alargamento por imperfeições cristalinas, a largura a meia altura é geralmente modelada segundo a expressão

$$\Gamma = [U \tan^2\theta + V \tan\theta + W]^{1/2} \quad (7)$$

onde U, V e W são parâmetros refináveis. Nos programas mais usados para o método de Rietveld, encontram-se diferentes funções analíticas que tentam simular os efeitos instrumentais e microestruturais no perfil das reflexões.

A intensidade do background também é modelada por interpolação entre dois pontos conhecidos do difratograma ou por uma função polinomial com coeficientes refináveis, que geralmente não possuem sentido físico algum.

Como a dependência dos parâmetros ajustáveis com as intensidades não é linear, o modelo inicial deve ser o mais próximo possível da estrutura correta, pois, caso contrário, o processo não-linear de mínimos quadrados pode divergir ou conduzir a falsos mínimos locais e não ao mínimo geral. Uma forma de evitar esses falsos mínimos é usar vários conjuntos de dados de tipos diferentes simultaneamente, como, por exemplo, difração de raios X e nêutrons. Também é necessário levar em consideração propriedades físicas e químicas que possam expressar-se como vínculos (constraints) durante os refinamentos.

No caso da determinação de estrutura ab initio, têm-se desenvolvido várias estratégias para a obtenção do modelo de partida mais apropriado, entre elas, a identificação de um material iso-estrutural de estrutura conhecida e o uso do método de Fourier diferenças para estudar os derivados de estruturas conhecidas. Muitas estruturas já foram determinadas, usando-se um material iso-estrutural: desde compostos em que a similaridade com outros é óbvia, até alguns em que foi preciso

um grande trabalho de busca. Nesse sentido, é de grande utilidade a consulta de uma base de dados apropriada para encontrar um composto com estequiometria e parâmetros de rede similares ao estudado [44].

Em nosso trabalho, a base de dados mais utilizada foi a “Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)”, recomendada por A. K. Cheetam em [44] e disponível no Instituto de Química de São Carlos da USP. No entanto, o uso da ICSD não se restringiu à procura por materiais iso-estruturais, constituindo também uma grande ajuda na busca da estrutura de impurezas presentes nas amostras.

Quanto à utilização de materiais iso-estruturais como modelos de partida, é de extrema importância destacar que, no caso das perovskitas, podem-se achar inúmeros compostos com a mesma estequiometria, mas com estruturas diferentes. Isso acontece, por exemplo, nos compostos de fórmula  $ABO_3$  e  $A_2BO_4$ , que apresentam simetrias desde cúbica até romboédrica. Portanto, em muitos casos, a consideração apenas da estequiometria pode conduzir a erros. Neste trabalho, usaram-se as estruturas de alguns compostos conhecidos como modelos de partida, porém foi prestada especial atenção à ampla diversidade de estruturas existentes dentro do conceito perovskita, como se discute na seção 1.

A aproximação por Fourier diferença têm sido muito explorada, apesar do inconveniente da incerteza nas magnitudes das intensidades observadas, devido à superposição das reflexões. Isso se deve ao fato de que o processo de Rietveld fornece uma lista de  $I_{hkl}$  e  $F_{hkl}$  observados aproximados, que podem ser utilizados, junto com os  $I_{hkl}$  e  $F_{hkl}$  calculados, no cálculo de Fourier diferença [44]. Essa aproximação deve ser utilizada com muito cuidado quando a maioria das posições

atômicas já tiverem sido localizadas e refinadas a partir de um modelo estrutural apropriado.

### 2.2.3. Método de síntese de Fourier Diferença

A densidade eletrônica da rede cristalina pode ser descrita como uma série de Fourier da forma

$$\rho_c(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} F_h^c \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \quad (8)$$

com os coeficientes  $|F_h^c|$  obtidos a partir de

$$F_h^c = \sum_{m=1}^M f_m \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_m) \quad (9)$$

que mostrará máximos nas posições dos átomos do modelo, enquanto uma série

$$\rho_o(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} F_h^o \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \quad (10)$$

com coeficientes

$$F_h^o = |F_h^o| \exp(i \varphi_{\text{real}}) \quad (11)$$

representa a verdadeira estrutura. Para saber quanto se desvia o modelo inicial da estrutura real, deve ser calculada a série diferença

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_o(\vec{r}) - \rho_c(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} (F_h^o - F_h^c) \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \quad (12)$$

Como os valores de  $\varphi_{\text{real}}$  não são conhecidos, assume-se que os valores de  $\varphi_{\text{real}} \approx \varphi_h^c$ , sendo esta aproximação tanto mais exata quanto melhor seja o modelo inicial. A equação (12) fica então

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} (|F_h^o| - |F_h^c|) \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r} + i \varphi_h^c) \quad (13)$$



No caso de faltar um átomo no modelo,  $\rho_c(\vec{r})$  será zero na posição correspondente,  $\rho_o(\vec{r})$  terá um máximo e, portanto, aparecerá um pico nessa posição no mapa de  $\Delta\rho(\vec{r})$ . Isso significa que os átomos não colocados no modelo e existentes na estrutura real deverão aparecer como máximos positivos, porém, em geral, com uma altura menor que a que corresponderia a seu número atômico.

Uma propriedade importante da síntese de Fourier diferença é que ela quase não é afetada pelos erros de truncamento das séries. De fato, os mapas de Fourier calculados segundo (1) e (2) mostrarão algumas oscilações ou “ripples” em torno de cada pico, cujo tamanho aumenta com a altura do pico. Como consequência, um átomo leve próximo a um átomo pesado pode ser oculto por essas oscilações. Como a quantidade de termos nas duas séries (1) e (2) é a mesma, os erros de truncamento serão também aproximadamente os mesmos e ficarão cancelados na diferença. A ausência de erros de truncamento permite, em casos favoráveis, a localização correta de átomos leves, mesmo havendo muitos átomos pesados.

A magnitude da síntese de Fourier diferença será mínima nas posições dos átomos do modelo que forem corretas, pois nelas  $\rho_o(\vec{r}) \approx \rho_c(\vec{r})$ . Se houver pequenos erros na localização das posições destes átomos, estes erros poderão ser corrigidos no processo de refinamento por mínimos quadrados.

Os possíveis defeitos na suposição de fatores térmicos no modelo refletem-se em combinações de curvas de mínimos negativos e máximos positivos ao redor dos respectivos átomos nos mapas. Em princípio, as diferentes configurações destes picos podem ajudar a determinar quando se assumiu valores demasiado pequenos ou grandes para os fatores térmicos, ou quando se deve tentar um refinamento

anisotrópico dos fatores térmicos onde tinha-se assumido um comportamento isotrópico.

## 2.3 Difração de nêutrons [46]

### 2.3.1 Generalidades: natureza ondulatória dos nêutrons

Para o uso dos nêutrons na pesquisa em materiais, devem ser consideradas suas propriedades ondulatórias. A velocidade das partículas deve ser tal que o comprimento de onda seja da mesma ordem das distâncias de separação entre os átomos. O comprimento de onda equivalente  $\lambda$  para os nêutrons se relaciona com sua velocidade segundo a relação de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (14)$$

onde  $h$  é a constante de Planck e  $m$  e  $v$  são a massa e a velocidade dos nêutrons, respectivamente.

Em termos ondulatórios, o espalhamento de nêutrons é descrito a partir da função de onda plana dos nêutrons incidentes:

$$\psi_o = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (15)$$

onde  $|\vec{k}| = 2\pi / \lambda$  é o número de onda.

A função de onda dos nêutrons espalhados elasticamente por um único núcleo estacionário situado na origem é constituída por ondas esféricas

$$\psi = -b \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{|\vec{r}|} \quad (16)$$

onde  $\vec{k}$  é o número de onda e  $r$  é a distância da origem ao ponto de observação.

Como o  $\lambda$  dos nêutrons térmicos é muito maior que o diâmetro do núcleo, o

espalhamento é isotrópico e, portanto,  $b$  é uma quantidade complexa constante, definida como comprimento de espalhamento (scattering length):

$$b \equiv \alpha + i\beta \quad (17)$$

onde  $\beta$  só é importante quando o coeficiente de absorção do núcleo for muito grande.

Na maioria dos elementos,  $\beta$  é muito pequeno e, nesta discussão, consideraremos somente  $b$  real. O fluxo de nêutrons incidentes é então

$$\phi = \psi_0 \psi_0 v \quad (18)$$

A relação entre o fluxo de nêutrons através de uma esfera centrada no centro de espalhamento e o fluxo de nêutrons incidente é a chamada seção de choque do espalhador  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{\text{fluxo espalhado através de uma esfera centrada no centro de espalhamento}}{\text{fluxo de onda incidente}}$$

$$\sigma = \frac{4\pi r^2 b^2 \frac{1}{r^2} v}{v} = 4\pi b^2 \quad (19)$$

Um sistema de átomos pode descrever-se, na aproximação clássica, através de uma função especial de densidade  $\rho(\vec{r}, t)$ , que pode escrever-se em termos de uma integral de Fourier no espaço recíproco sob todas as freqüências possíveis:

$$\rho(\vec{r}, t) = \int F(\vec{Q}, \omega) e^{-i(\vec{Q}\cdot\vec{r} - \omega t)} dV_Q d\omega \quad (20)$$

O espalhamento por uma densidade atômica independente do tempo é dado pela expressão

$$\rho(\vec{r}) = \int F(Q) e^{-iQr} dV_Q \quad (21)$$

e pode ser calculado usando a aproximação de Born. A amplitude da onda total espalhada obtém-se somando as ondas espalhadas por cada elemento de volume,

levando em consideração as diferenças de fase. A diferença de fase entre duas ondas espalhadas é

$$\frac{2\pi\Delta}{\lambda} = \vec{r} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) \quad (22)$$

onde  $\Delta$  é a diferença de comprimento percorrido,  $\vec{k}_0$  e  $\vec{k}$  são os vetores de onda incidente e espalhada, respectivamente, e  $\vec{r}$  o vetor de deslocamento entre os dois centros de espalhamento. Então, a amplitude da onda espalhada é

$$\begin{aligned} A(\vec{k} - \vec{k}_0) &= \int \rho(r) e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}} dV_r \\ &= F(\vec{k} - \vec{k}_0) \end{aligned} \quad (23)$$

Como o espalhamento devido a uma função de densidade independente do tempo é elástico,  $|\vec{k}| = |\vec{k}_0|$ . Então, a seção diferencial de espalhamento para nêutrons com uma mudança de momentum

$$\Delta\vec{P} = (\vec{k} - \vec{k}_0)\hbar \quad (24)$$

está dada por  $|F(\vec{Q})|^2$  com  $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ . Estas considerações, estendidas para uma distribuição atômica periódica (cristal), conduzem à construção de Ewald e finalmente à Lei de Bragg. A difração acontece só para aquelas componentes de Fourier que satisfaçam a condição de Bragg.

Se considerarmos os núcleos como tendo massa infinita, para descrever somente a dispersão elástica, a função de onda resultante da dispersão por um arranjo periódico tridimensional de núcleos será

$$\psi = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} - \sum_{\vec{p}} (b_{\vec{p}}/r) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{p} \cdot (\vec{k} - \vec{k}')} \quad (25)$$

onde  $\vec{\rho}$  é o vetor desde a origem até o núcleo e  $\vec{k}$  e  $\vec{k}'$  são os números de onda do nêutron antes e depois do espalhamento. A expressão  $e^{i\vec{\rho} \cdot (\vec{k} - \vec{k}')}$  é introduzida para considerar a diferença de fase entre as contribuições dos diferentes núcleos. Ela pode ser escrita como  $\exp\{2\pi i(hX/a_0 + kY/b_0 + lZ/c_0)\}$ , onde X, Y e Z são as coordenadas cartesianas do núcleo,  $a_0$ ,  $b_0$  e  $c_0$  são as dimensões da cela unitária, e h, k e l são os índices de Miller correspondentes à direção particular  $\vec{k} - \vec{k}'$ , que é normal ao plano de reflexão.

Então, a uma distância unitária dos núcleos, a amplitude da onda do nêutron dispersado será igual a

$$-\sum_{\vec{\rho}} b_{\vec{\rho}} \cdot \exp\{2\pi i(hX/a_0 + kY/b_0 + lZ/c_0)\} \quad (26)$$

e a seção de choque por núcleo por unidade de ângulo sólido ou seção diferencial de choque para o espalhamento nessa direção particular será

$$G_{hkl} = \frac{1}{N_0} \left| \sum_{\vec{\rho}} b_{\vec{\rho}} \exp\{2\pi i(hX/a_0 + kY/b_0 + lZ/c_0)\} \right|^2 \quad (27)$$

onde  $N_0$  é o número total de núcleos no cristalito estudado, assumindo-se que este é suficientemente pequeno para desprezar os efeitos de extinção e absorção.

Essa expressão se pode escrever como

$$G_{hkl} = \frac{1}{N_0} F_{hkl}^2 \quad (28)$$

onde

$$F_{hkl} = \sum_{\vec{\rho}} b_{\vec{\rho}} [\exp 2\pi i(hx + ky + lz)] [\exp(-W)] \quad (29)$$

é o fator de estrutura, onde x, y e z são as coordenadas fracionárias dos átomos e cuja única diferença com o fator de estrutura na difração de raios X consiste no comprimento de espalhamento de nêutrons  $b_{\vec{\rho}}$ , que se encontra na posição do fator de

espalhamento atômico  $f_0$  da expressão (3). A Figura 2.3.1 mostra a comparação entre a variação regular do fator de espalhamento atômico  $f_0$  para raios X com o peso atômico e a variação irregular do comprimento de espalhamento de nêutrons.

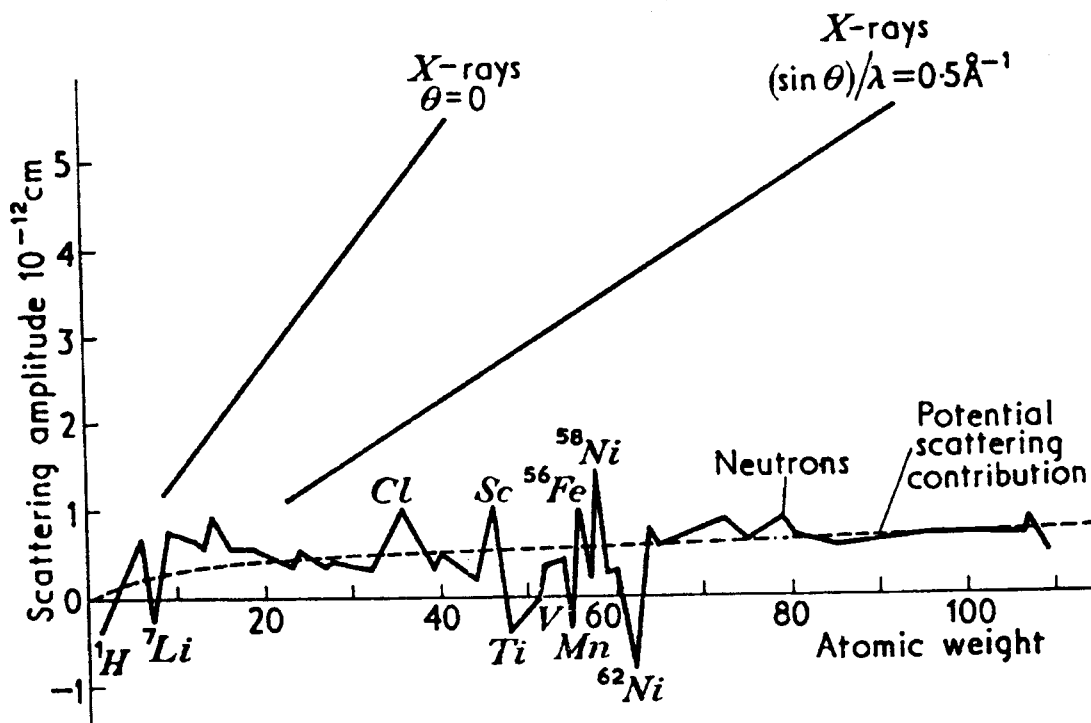


Figura 2.3.1: Comparação entre o fator de espalhamento atômico para raios X e o comprimento de espalhamento de nêutrons.

### 2.3.2 Combinação de difração de nêutrons e de raios X

A combinação de experimentos de difração de raios X e nêutrons tem sido usada com sucesso em diferentes estudos estruturais, sobre substâncias compostas por átomos com números atômicos muito diferentes. Um exemplo é a estrutura do  $\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$ , estudado por Bénard et al. (citado por Langford) [47], cujo padrão de difração de raios X está fortemente dominado pela contribuição do espalhamento dos átomos metálicos, devido ao fato da relação entre os fatores de espalhamento atômicos do U e o O ser aproximadamente de 11,5. No entanto, a relação entre os respectivos comprimentos de espalhamento de nêutrons é de 1,45. Tomando em

consideração apenas a difração de raios X, podem-se obter distâncias P-O desde 1,46Å até 1,62Å, o que faz com que se obtenham octaedros de PO<sub>4</sub> irregulares. Quando se faz um refinamento com dados de difração de nêutrons obtêm-se distâncias P-O variando somente de 1,510Å a 1,565Å. A difração de nêutrons pode ser também de grande ajuda na determinação do grupo espacial, já que permite observar claramente algumas reflexões que possuem intensidades extremamente baixas nos difratogramas de raios X. Exemplo disto foi a determinação do grupo espacial do K<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O por Cole et al. [47], cuja reflexão 011, observada só no difratograma de nêutrons, viola as ausências sistemáticas do grupo espacial P<sub>6</sub> obtido usando radiação síncrotron. O grupo espacial correto é P2<sub>1</sub>cn, compatível com todas as reflexões observadas no difratograma de nêutrons.

## 2.4 Programas utilizados

### DBWS (versão 9411)

O DBWS [48] é um programa para realizar refinamentos de estrutura com o método de Rietveld a partir de dados de difração de raios X ou nêutrons usando amostras policristalinas (pó). Os dados são coletados sob as condições experimentais mais freqüentemente usadas. As coletas devem ser com comprimento de onda e incrementos angulares em 2θ fixos.

O programa realiza o refinamento seguindo o processo descrito na seção 2.2.2. Na expressão (2) para a intensidade observada na posição i, o programa coloca uma função S<sub>R</sub>, que modela os efeitos da rugosidade superficial da amostra, podendo-se escolher entre quatro modelos diferentes para S<sub>R</sub>. A equação (2) fica então:

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

Para a função de perfil da reflexão  $\phi$ , têm-se 7 funções possíveis a serem escolhidas, cujas origens e características são discutidas por Young and Wiles em [49]. Além disso, é possível escolher entre dois modelos para a orientação preferencial  $P_k$ .

O programa apresenta três possibilidades para modelar a radiação de fundo: fornecer uma tabela de intensidades, realizar uma interpolação linear entre pontos escolhidos ou refinar o background usando a função

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m [(2\theta_i / BKPOS) - 1]^m \quad (30)$$

onde BKPOS é uma constante especificada pelo usuário.

Sendo o DBWS um dos programas mais antigos e difundidos para o método de Rietveld (a primeira versão data de 1981), ele tem mantido, ao longo de múltiplas atualizações, uma grande facilidade de uso e um alto valor didático, devido à clareza com que trata o processo de refinamento e os resultados.

Neste trabalho aparecem algumas tabelas com informação extraída diretamente dos programas e, conseqüentemente, com o estilo e o formato originais deles, embora os átomos possam estar em unidades assimétricas diferentes. O resultado do refinamento é apresentado em gráficos dos perfis de difração observado (linha pontilhada) e calculado (linha contínua) e a diferença entre os dois perfis, que aparece sempre na parte inferior da figura

#### **GSAS (versões para PC de 1996 e 1997)**

O pacote GSAS (General Structure Analysis System) [50] é um sistema de programas para processamento e análise de dados de difração de raios X e nêutrons em pó e em monocristais. O sistema permite tratar esses tipos de dados



simultaneamente para um problema estrutural dado. Para material policristalino também é possível analisar misturas de fases, refinando os parâmetros estruturais de cada fase.

O refinamento por mínimos quadrados é realizado pelo programa GENLES, que minimiza a função  $S$  (equação (1)). O programa permite a introdução de um conjunto de distâncias interatômicas  $d$ , com desvios aceitáveis, chamadas de "soft constraints", que são usadas para minimizar a função

$$M = K \sum w(d_o^2 - d_c^2)^2 \quad (31)$$

onde  $K$  é um fator de escala para adicionar esta função à função  $S$ . Geralmente  $K$  possui um valor grande no início do processo, que se reduz com o avanço do refinamento.

No GSAS há duas funções de perfil  $\phi$  que podem ser escolhidas tanto para dados de difração de raios X como de nêutrons. Elas são a Gaussiana, com coeficientes refináveis e a Pseudovoigt, com 18 coeficientes refináveis.

No pacote GSAS há duas técnicas disponíveis para a extração de fatores de estrutura observados a partir de dados de difração de pó: o "método normal" e o método de Le Bail. O "método normal" reparte a intensidade de Bragg observada acima da radiação de fundo de acordo com a porção de intensidade total calculada como contribuição de cada reflexão, para dar um conjunto de fatores de estrutura "observados" com fases calculadas a partir do modelo. Portanto, a extração a partir dos picos observados é influenciada pelos fatores de estrutura calculados e, conseqüentemente, o modelo da estrutura também o é. No caso de conhecimento parcial da estrutura, todavia, há suficiente informação nos fatores extraídos, de forma

que podem ser produzidos mapas de Fourier diferença úteis para localizar átomos perdidos, etc.

O método "Le Bail" começa com um conjunto de fatores de estrutura calculados, baseados em uma estrutura parcial, ou não-existente, para obter um conjunto inicial de F observados. O conjunto de F observados extraídos é usado em ciclos de refinamento por mínimos quadrados subsequentes como os F calculados para o próximo ciclo. Deste modo, um conjunto de magnitudes de F (sem fase) pode ser obtido até mesmo na ausência de um modelo estrutural. Eles podem ser usados para produzir mapas de Patterson ou podem ser fornecidos para se trabalhar com métodos diretos de determinação de estrutura (SHELX-86, MULTAN, etc.). O método de Le Bail pode ser usado, também, para ajustar conjuntos de reflexões devidas a segundas fases, porta-amostras, câmaras ou outras fontes que aparecem como adições não desejadas ao padrão. O método de extração pode ser selecionado individualmente para cada fase.

#### **ATOMS for Windows**

O programa ATOMS [51] permite representar estruturas cristalinas, moléculas, polímeros, cristais e combinações de todos eles. Como dados de entrada, podem-se fornecer as coordenadas dos átomos da unidade assimétrica, os parâmetros da cela e o grupo espacial. Estes dados podem ser importados como parte de arquivos de entrada de outros programas como o DBWS e o Shelx-93.

As opções para a representação são: átomos esféricos ou elipsoidais e ligações em forma de cilindros ou linhas, somente ligações em forma de linhas, moléculas e poliedros de coordenação. A interface gráfica permite extrair várias informações

imediatamente, como, por exemplo, as distâncias e ângulos entre os átomos representados. Além da representação gráfica, podem-se obter arquivos de saída com toda a informação estrutural utilizada pelo programa.

### **POTATO** [43]

Este programa precisa, como dados de entrada, dos sobrescritos de Glazer, o ângulo de rotação em torno de cada um dos eixos cartesianos, os comprimentos das ligações M-O e a identidade dos íons. Como saída, são gerados três arquivos que contêm as dimensões da cela unitária, posições atômicas, distâncias e ângulos e vetores que descrevem o arranjo de octaedros perfeitos ligados pelos vértices.

# Capítulo 3

## ANÁLISE ESTRUTURAL DE $\text{SrRuO}_3$ E $\text{CaRuO}_3$ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

### 3.1 Uso de raios X e nêutrons

#### 3.1.1 Difração de raios X com fonte convencional

Os dados de difração de raios X das amostras de pó foram coletados com radiação  $K\alpha$  Cu num difratômetro Rigaku-Denki com ânodo rotatório com  $I = 50 \text{ mA}$  e  $V = 100 \text{ kV}$ . O difratômetro está equipado com um detector de cintilação, um monocromador de grafite e fendas fixas de 1 mm (divergence slit), 1 mm (receiving slit), 0.3 mm (soller slit) e 0.8 mm (scatter slit). O tempo de contagem foi em alguns casos de 2 s e em outros de 5 s. O passo foi de  $0.02^\circ$  e o intervalo em  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $120^\circ$ . Para realizar coletas a altas temperaturas foi usado um acessório que permite colocar a amostra de pó desde temperatura ambiente até 1270 K, mantendo a configuração óptica do difratômetro e com um erro de aproximadamente 3 K.

#### 3.1.2 Difração de raios X com radiação síncrotron

As coletas foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Peter Stephen na linha de luz SUNY beamline X3B1 no National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory, USA. Dados de difração de raios X a baixa

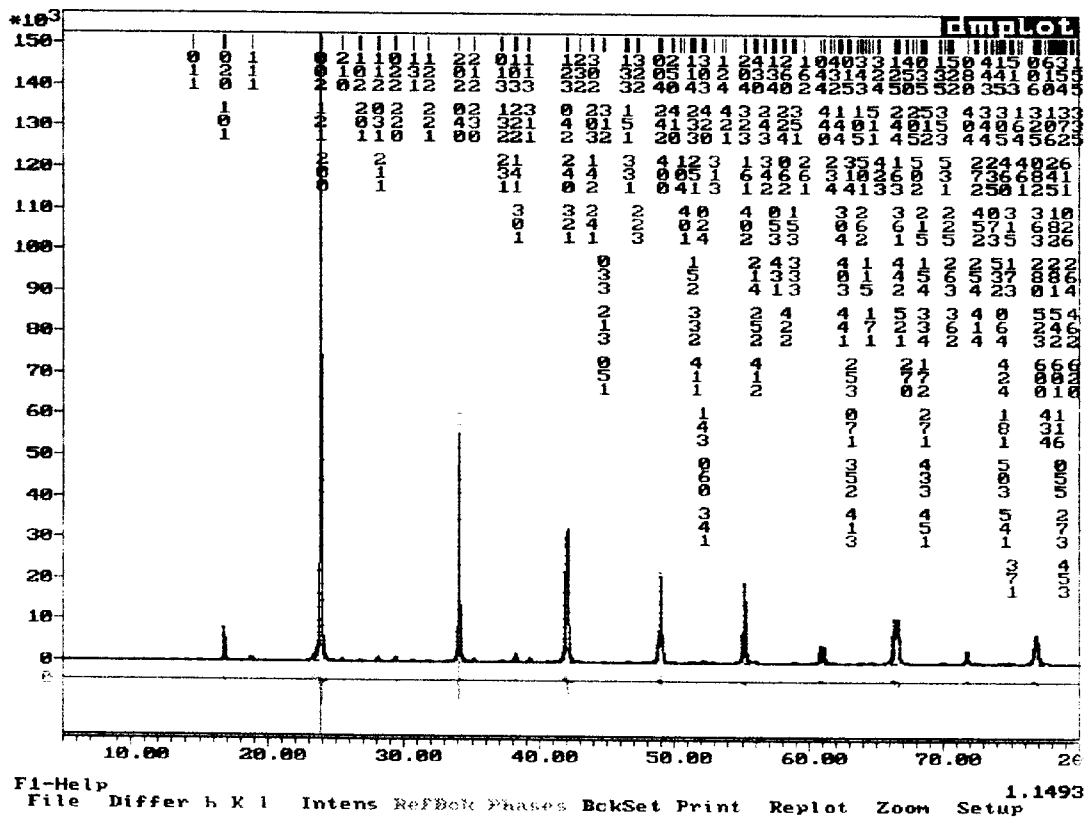


Figura 3.2.1: Ajuste com GSAS do difratograma do SrRuO<sub>3</sub>, realizado com radiação síncrotron à temperatura de 30K.

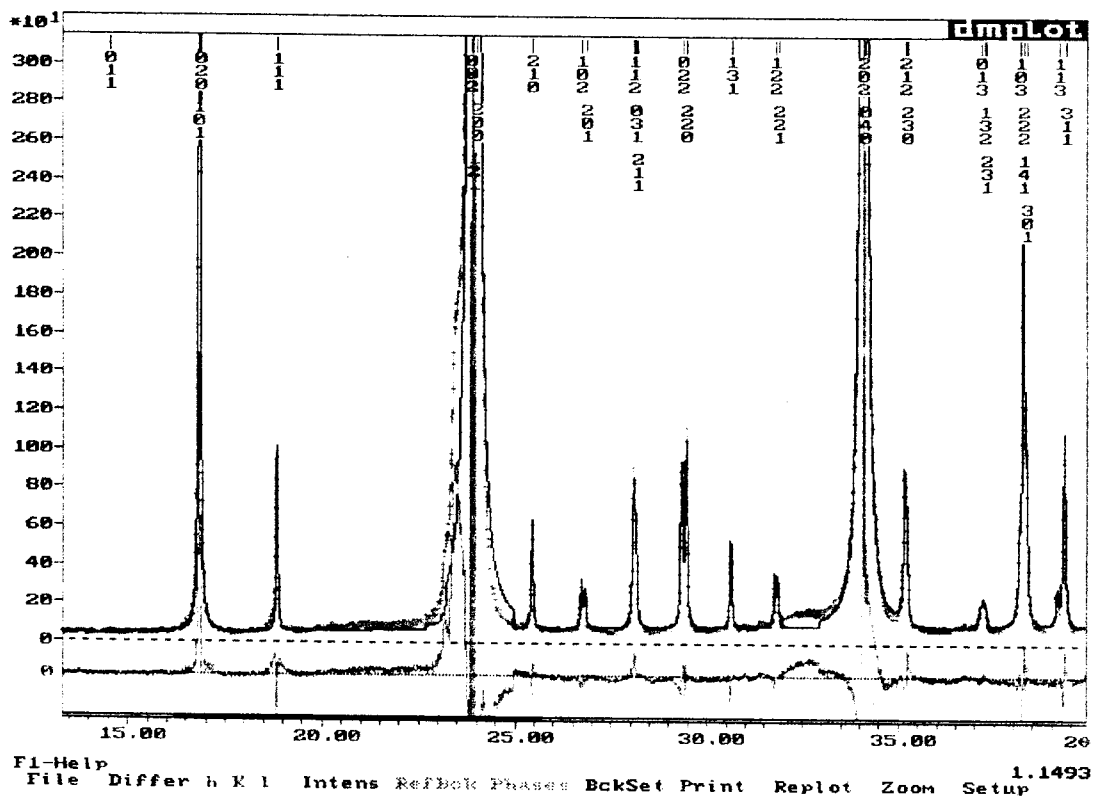


Figura 3.2.2: Região ampliada do difratograma do SrRuO<sub>3</sub>, realizado com radiação síncrotron à temperatura de 30K.

Um primeiro refinamento dos fatores térmicos dos oxigênios resultou em valores muito altos, o que indicou que poderia haver vacâncias de oxigênio ou desordem das suas posições atômicas. Considerando que as amostras foram obtidas através de reação de estado sólido a alta temperatura, o processo poderia ter produzido uma quantidade não-desprezível de vacâncias de oxigênio. Para localizar melhor as posições atômicas, foram calculados mapas Fourier diferença após um refinamento sem átomos de oxigênio. A partir destes, foram obtidas duas posições novas para os átomos inicialmente nomeados como O1, o que indica a presença de uma desordem nas posições dos oxigênios situados nos quatro vértices simetricamente equivalentes dos octaedros.

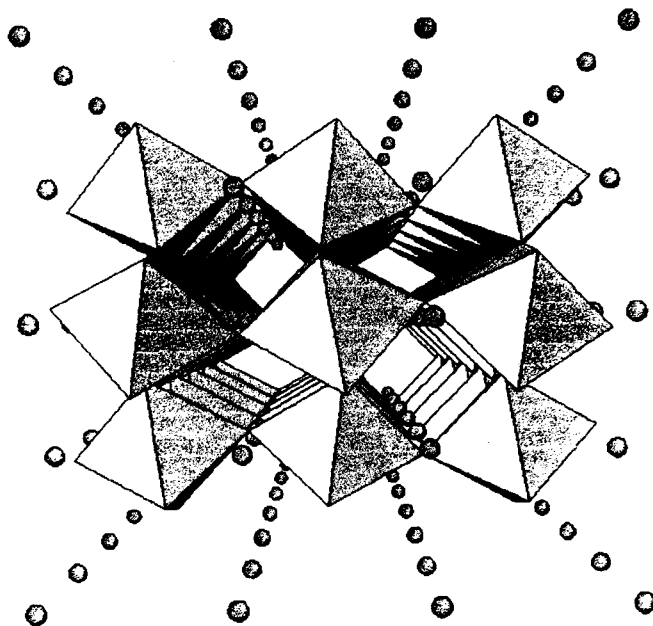


Figura 3.2.3: Estrutura octaédrica do  $\text{SrRuO}_3$  à temperatura de 30K representada com o programa Atoms a partir dos resultados do refinamento de Rietveld.

Esses novos oxigênios foram nomeados como O1 e O12, e estão apresentados nos mapas de Fourier diferença da Figura 3.2.4, que ilustram as posições diferentes

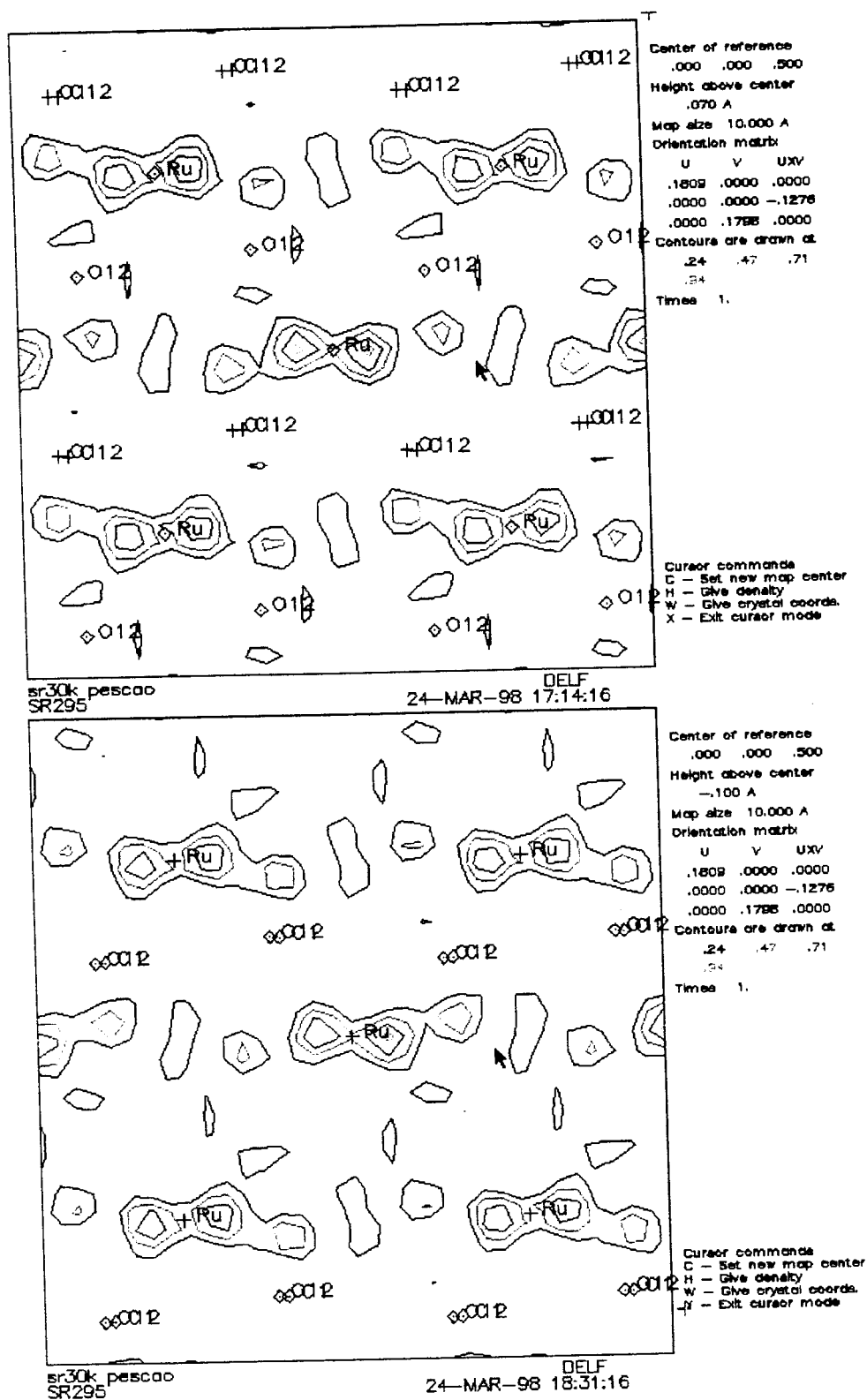


Figura 3.2.4: Mapas de Fourier diferenças para o  $\text{SrRuO}_3$  a  $T = 30 \text{ K}$ , em duas alturas diferentes.

destes átomos por serem mapas calculados em seções de alturas diferentes. A lista de picos correspondente ao mapa de Fourier diferença se mostra na Tabela 3.2.1, onde as coordenadas dos picos número 7 e 9 foram usadas como ponto de partida para o refinamento das posições dos átomos O12 e O1, respectivamente. O átomo inicialmente nomeado como O2 aparece claramente na Tabela 3.2.1, como o pico número 2.

Tabela 3.2.1: Picos de Fourier diferença do SrRuO<sub>3</sub> a T = 30 K.

	Rho	X	Y	Z
1	1.332	.2174	.2500	.8072
2	1.261	.0803	.2500	-.0092
3	1.049	.0988	-.0068	.4864
4	1.002	.0964	.7500	-.0173
5	.861	.0023	.7051	.4045
6	.757	.1983	.7500	.8056
7*	.646	.1672	.0569	.2510
8	.644	.1951	.5189	.0510
9*	.632	.2261	.5818	.6731
10	.528	.0608	.5903	.3614
11	.428	-.0230	.5120	.0467
12	.423	.0188	.0159	.9352
13	.361	.0372	.2055	.2131
14	.340	.2591	.2500	.0433
15	.298	.2400	.6118	.4988
16	.288	.0778	.0922	.0700

A Figura 3.2.5 ilustra um dos possíveis octaedros com vértices formados pelas posições dos oxigênios O2 e O12. O outro octaedro possível estaria formado pelas posições do O2 e do O1, que se encontra deslocado 0.35 Å em relação ao O12.

Os dados de difração de pó são apresentados no Anexo 3A e os resultados do refinamento final à temperatura de 30K na Tabela 3.2.2, onde são incluídos as coordenadas atômicas e os parâmetros de cela calculados com POTATO, para comparar com os experimentais.



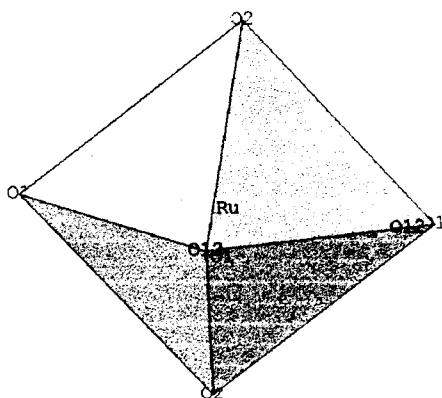


Figura 3.2.5: Um dos possíveis octaedros no SrRuO<sub>3</sub> a T = 30K.

Tabela 3.2.2: Resultados finais do refinamento com GSAS para SrRuO<sub>3</sub> a T = 30 K

Lattice constants are  
a = 5.52805(4) b = 7.83837(6) c = 5.56021(4)  
Alpha = 90 Beta = 90 Gamma = 90  
Cell volume = 240.9285(30)

Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Sitesym	Mult	Type	Seq	Fractn
Sr	.01945(12)	.250000	-.00156(29)	.54	M(010)	4	SR+2	1	1.0000
Ru	.000000	.000000	.500000	.24	-1	4	RU+4	2	1.0000
O1	.2836(39)	.0349(32)	.7628(34)	.25	1	8	O	3	.3390
O2	.4943(9)	.250000	.0530(13)	.30	M(010)	4	O	4	1.0000
O12	.2281(21)	.5252(14)	.2016(16)	.25	1	8	O	5	.7351

Powder data statistics					Fitted		All	
	Bank	Ndata	Sum(w*d**2)	wRp	Rp	wRp	Rp	
Hstgm	1 PXC	1	7500	80515.	.1215	.0794	.1215	.0794
Powder totals		7500	80515.	.1215	.0794	.1215	.0794	
Reflection data statistics								
Histogram	1	Type PXC	Nobs=	203	R(F**2) =	.0376		

**Estrutura calculada com POTATO**

TITLE SR30K # 3 (TRUE SYMMETRY CELL)  
DIMENSION 3  
CELL  
5.2907 7.3882 5.1722 90.000 90.000 90.000  
SYMMETRY NUMBER 62 LABEL PNMA

ATOMS

NAME	X	Y	Z
Sr	.0000	.2500	.0000
Ru	.5000	.0000	.0000
O	.0106	.2500	.4239
O	.7847	-.0381	.2137

Unidade assimétrica usada por GSAS		
0	0.25	0
0	0	0.5
0.5106	0.25	0.0761
0.2847	0.5381	0.2863

A-O TILT ANGLE PERPENDICULAR TO X = 8.100  
A-O TILT ANGLE PERPENDICULAR TO Y = 8.600  
A-O TILT ANGLE PERPENDICULAR TO Z = 8.600  
GLAZER TILT SYSTEM = +--

- **Análise estrutural à temperatura ambiente**

Dados de difração a temperatura ambiente foram coletados com ambos, ânodo rotatório e radiação síncrotron, o que permitiu um refinamento simultâneo da estrutura com ambos os dados, usando o programa GSAS, cujos resultados se apresentam na Tabela 3.2.3. a seguir:

Tabela 3.2.3: Resultados do refinamento com GSAS para o SrRuO<sub>3</sub> a temperatura ambiente, usando simultaneamente dados de difração de pó com radiação síncrotron e convencional.

The atoms read in are								
Sr	.01476(16)	.2500000(0)	-.00056(34)	M(010)	SR+2	1	.500(0)	
Ru	.0000000(0)	.0000000(0)	.5000000(0)	-1	RU+4	2	.500(0)	
O1	.2758(12)	.0264(7)	.7215(11)	1	O	3	.837(0)	
O2	.4974(11)	.2500000(0)	.0533(12)	M(010)	O	4	.500(0)	
Lattice constants are								
	5.53308	7.84648	5.56776					
Standard deviations								
	.00005	.00007	.00005					
Powder data statistics								
	Bank	Ndata	Sum(w*d**2)	Fitted		All		
				wRp	Rp	wRp	Rp	
Hstgm	1 PXC	1	6078	57572.	.1382	.0962	.1382	.0962
Hstgm	2 PXC	1	4999	28771.	.0904	.0683	.0904	.0683
Powder totals		11077	86343.	.1150	.0812	.1150	.0812	
Reflection data statistics								
Histogram	1	Type PXC	Nobs=	124	R(F**2) =	.0886		
Histogram	2	Type PXC	Nobs=	398	R(F**2) =	.1032		

A estrutura a 30K se mantém com o aumento da temperatura até 673 K. A variação dos parâmetros de cela do SR em função da temperatura é apresentada na Tabela 3.2.4 e na Figura 3.2.6, onde os valores a T<sub>c</sub> = 160 K, informados por Kiyama et al. [9], são incluídos para comparação.

Tabela 3.2.4: Parâmetros de cela do SrRuO<sub>3</sub> em função da temperatura.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
30	5.5281	7.8382	5.5601	239.53(1)
160	5.5290	7.8445	5.5670	241.45
290	5,5329(1)	7,8468(2)	5,5685(1)	241.52(1)
470	5,5453(1)	7,8609(2)	5,5803(1)	243.25(1)
570	5,5568(1)	7,8706(2)	5,5900(1)	244.48(1)
670	5,5797(1)	5,5797(2)	7,8874(1)	245.56(1)
770	5,5826(1)	5,5826(2)	7,8919(1)	245.95(1)
870	5,5927(1)	5,5927(2)	7,8942(1)	246.91(2)
970	3,9555(1)	---	---	61.888(5)
1070	3,9590(1)	---	---	62.053(5)
1170	3,9634(1)	---	---	62.258(5)
1270	3,9659(1)	---	---	62.376(5)

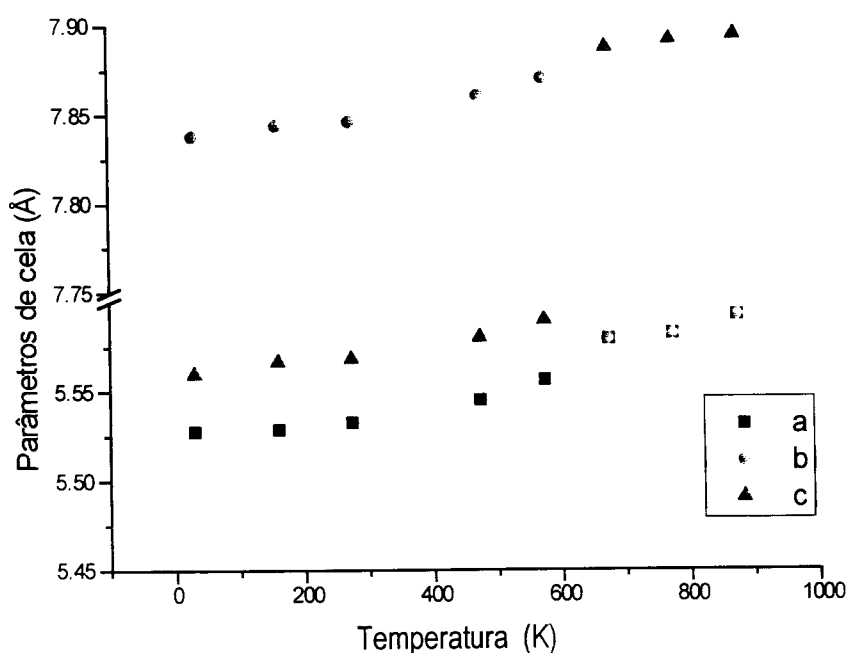


Figura 3.2.6: Parâmetros de cela do SrRuO<sub>3</sub> em função da temperatura.

Como pode-se ver na Figura 3.2.6, as inclinações diferentes para os parâmetros de cela indicam uma mudança para uma simetria mais alta, aproximadamente a 670 K. A esta temperatura, a intensidade de algumas reflexões como (102) (131) (142) (331) (134) e (333) é já quase da ordem do background, o que implica na perda de reflexões de super-rede.

O grupo espacial  $I4/mcm$  é tetragonal, com componentes de simetria intermédios entre o subgrupo ortorrômbico  $Pnma$  e o supergrupo cúbico  $Pm\bar{3}m$ . Usando este grupo espacial, a estrutura a 670 K, 770 K e 870 K pode ser refinada adequadamente e caracterizada como tipo de Glazer  $a^0a^0c^-$ . Em um trabalho preliminar [52], nós informamos a estrutura neste intervalo de temperatura como  $Imma$ , que é a estrutura reportada por Sunstrom et al. [12] para o composto  $La_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ . Porém, as instabilidades das posições atômicas dos oxigênios e dos fatores térmicos resultaram em octaedros irregulares (veja-se Figura 3.2.7).

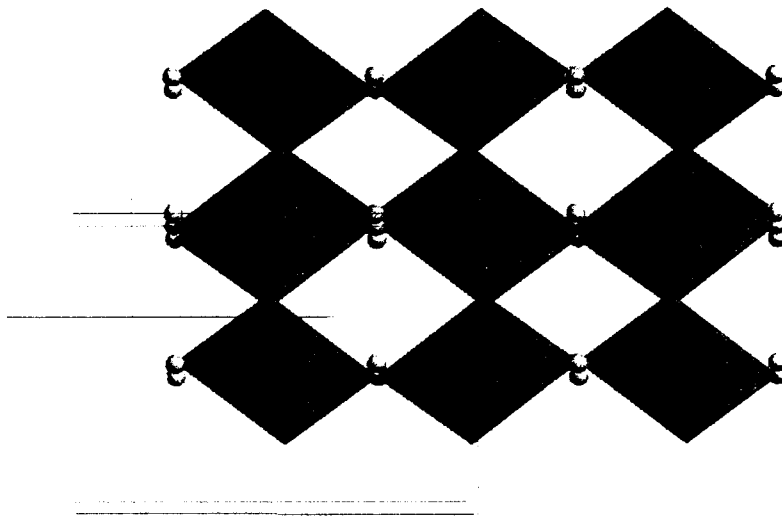


Figura 3.2.7: Estrutura ortorrômbica  $Imma$  com octaedros distorcidos, obtida a partir de refinamentos com dados de difração de pó do  $SrRuO_3$  a altas temperaturas.

Além disso, no trabalho de espectroscopia de PAC de Catchen et al. [53] que estuda SR e CR, encontraram-se grandes semelhanças entre os espectros do SR e os de  $BaTiO_3$  e  $KNbO_3$ , que apresentam uma transição de fase tetragonal-cúbica. Finalmente, os mais baixos fatores de discordância obtidos com  $I4/mcm$  confirmaram

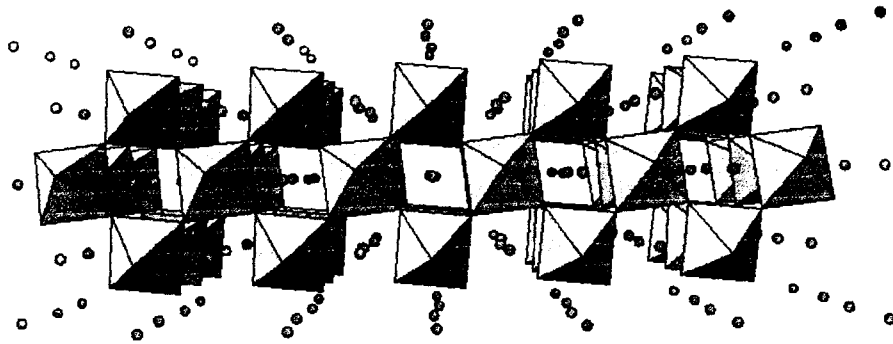
esta simetria como a correta. Como um exemplo, os dados de difração de pó e os resultados detalhados do refinamento para  $T = 770$  K são apresentados no Anexo 3B e na Tabela 3.2.5, onde também estão incluídos as coordenadas atômicas e os parâmetros de cela calculados com POTATO. Uma comparação entre a inclinação dos octaedros do SR ao longo do eixo  $x$  a temperatura ambiente e a  $T = 770$  K é mostrada na Figura 3.2.8, onde a simetria mais alta do sítio A na perovskita  $a^0a^0c^-$  é ilustrada claramente.

Tabela 3.2.5: Parâmetros estruturais da fase tetragonal, grupo espacial  $I4/mcm$ , do  $SrRuO_3$  a  $T = 770$  K e calculados com o programa POTATO.

Pos. atômicas	Refinado	Calculado
<b>Sr</b>		
x	0	0
y	0.5	0.5
z	0.25	0.25
s.o.f.	0.5	
$U(\text{Å}^2)$	0.017(3)	
<b>Ru</b>		
x	0	0
y	0	0
z	0	0
s.o.f.	0.5	
$U(\text{Å}^2)$	0.003(2)	
<b>O1</b>		
x	0.438(1)	0.23
y	0.938(1)	0.73
z	0	0
s.o.f.	0.835(9)	
$U(\text{Å}^2)$	0.098(5)	
<b>O2</b>		
x	0	0
y	0	0
z	0.25	0.25
s.o.f.	0.5	
$U(\text{Å}^2)$	0.0001(1)	
a (Å)	5.5826(2)	5.6389
b (Å)	5.5826(2)	5.6389
c (Å)	7.8919(5)	8.0000
V (Å <sup>3</sup> )	245.954(5)	254.3775
Rwp = 9.17 %	Rp = 6.86 %	R <sub>Bragg</sub> = 6.81 %

Acima de 970 K, SR apresenta simetria cúbica com grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  e octaedros alinhados, correspondendo ao tipo de Glazer  $a^0a^0a^0$ . Um resumo geral dos resultados obtidos para as posições atômicas do  $SrRuO_3$  em função da temperatura apresenta-se nas Tabelas 3.2.6 e 3.2.7.

(a)



(b)

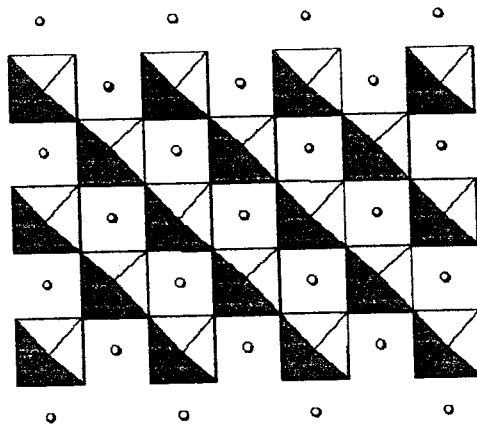


Figura 3.2.8: Vista ao longo do eixo y:

- (a)  $SrRuO_3$  a  $T = 290$  K, grupo espacial  $Pnma$ , sistema de inclinação  $a^+b^-$   
 (b)  $SrRuO_3$  a  $T = 770$  K, grupo espacial  $I4/mcm$ , sistema de inclinação  $a^0a^0c^-$ .

Tabela 3.2.6: Resultados dos refinamentos de Rietveld para SrRuO<sub>3</sub> (\* não refinado)

At. Par.	270 K	470 K	570 K	670 K	770 K	870 K	970 K	1070 K	1170 K	1270 K
	Pnma	Pnma	Pnma	I4/mcm	I4/mcm	I4/mcm	Pm $\bar{3}$ m	Pm $\bar{3}$ m	Pm $\bar{3}$ m	Pm $\bar{3}$ m
<b>Sr</b>										
x	0.0160(4)	0.0066(6)	0.0071(9)	0	0	0	0	0	0	0
y	0.2500	0.2500	0.2500	0.5	0.5	0.5	0	0	0	0
z	-0.0026(5)	-0.0002(5)	-0.0004(1)	0.25	0.25	0.25	0	0	0	0
<b>B(Å<sup>2</sup>)</b>	0.19(2)	0.16(2)	0.16(2)	0.2483(5)	0.17(3)	0.24(5)	0.97(2)	0.97*	0.97*	0.97*
<b>Ru</b>										
x	0	0	0	0	0	0	0.5	0.5	0.5	0.5
y	0	0	0	0	0	0	0.5	0.5	0.5	0.5
z	0.5	0.5	0.5	0	0	0	0.5	0.5	0.5	0.5
<b>B(Å<sup>2</sup>)</b>	0.13(2)	0.13(2)	0.13(2)	0.19(2)	0.16(2)	0.04(4)	0.16*	0.16*	0.16*	0.16*
<b>O1</b>										
x	0.278(2)	0.278(9)	0.278(9)	0.405(2)	0.438(1)	0.405(2)	0	0	0	0
y	0.028(1)	0.028(4)	0.028(4)	0.905(2)	0.938(1)	0.905(2)	0.5	0.5	0.5	0.5
z	0.723(1)	0.723(7)	0.723(7)	0	0	0	0.5	0.5	0.5	0.5
<b>B(Å<sup>2</sup>)</b>	1.1(1)	0.39(8)	0.39(8)	1.0(1)	0.098(5)	1.0(1)	4.4(1)	4.4*	4.4*	4.4*
<b>O2</b>										
x	0.498(2)	0.498(6)	0.498(6)	0	0	0	---	---	---	---
y	0.25	0.25	0.25	0	0	0	---	---	---	---
z	0.059(3)	0.059(9)	0.059(9)	0.25	0.25	0.25	---	---	---	---
<b>B(Å<sup>2</sup>)</b>	1.1(1)	0.39(8)	0.39(8)	1.0(4)	0.0001(1)	1.0(5)	---	---	---	---
<b>R-wp</b>	8.43	7.45	7.60	11.01	7.83	11.73	8.50	9.33	8.91	9.24
<b>R-p</b>	6.27	5.64	5.76	7.95	5.99	8.20	6.27	6.83	6.64	6.80
<b>R-Bragg</b>	6.20	4.62	4.22	5.20	4.36	7.58	5.17	4.37	4.31	4.16
<b>S</b>	2.24	1.99	2.04	2.95	2.11	3.17	2.33	2.52	2.42	2.51

Tabela 3.2.7: Distâncias e ângulos interatômicos do SrRuO<sub>3</sub>. O aumento da precisão a alta temperatura é um artefato do refinamento, pois o erro é só devido à precisão na medida dos parâmetros de cela. As mudanças nas distâncias Sr-O1 e Sr-O2 indicam uma mudança da geometria da vizinhança do Sr (antiprisma de Arquimedes) devida à tendência ao alinhamento dos octaedros.

T (K)	O1-Ru-O2 1(°)	O1-Ru-O2 2(°)	Ru-O1-Ru (°)	Ru-O2-Ru (°)	Ru-O1 1 (Å)	RuO1 2 (Å)	Ru-O2 (Å)	Sr-O1 (Å)	Sr-O2 (Å)
270	90,0(4)	89,9(4)	162,3(5)	160,8(7)	1,99(1)	1,98(1)	1,989(2)	2,50(1)	2,50(2)
470	90,0(4)	89,9(4)	162,3(5)	160,8(7)	1,99(1)	1,99(1)	1,993(2)	2,50(1)	2,50(2)
570	90,0(7)	89,0(7)	162(1)	160,8(7)	1,99(1)	1,99(1)	1,996(2)	2,50(2)	2,50(1)
670	89,6(5)	90,4(5)	167,2(6)	160,8(6)	1,9850(8)	1,9850(8)	1,996(3)	2,633(3)	2,47(4)
770	89,6(7)	90,4(7)	167,2(4)	160(1)	1,9860(8)	1,9850(8)	1,998(3)	2,637(3)	2,46(4)
870	89,6(7)	90,4(7)	167,2(4)	160(1)	1,9880(8)	1,9846(8)	2,000(3)	2,639(3)	2,47(4)
970	90	90	180	180	1,9777(1)	-	-	2,7969(1)	-
1070	90	90	180	180	1,9795(1)	-	-	2,7994(1)	-
1170	90	90	180	180	1,9817(1)	-	-	2,8025(1)	-
1270	90	90	180	180	1,9829(1)	-	-	2,8043(1)	-



### 3.3 Resultados obtidos para o CaRuO<sub>3</sub>

As variações dos parâmetros de cela do CaRuO<sub>3</sub> em função da temperatura são mostradas na Tabela 3.3.1 e na Figura 3.3.1. Nessa figura pode-se observar o aumento linear dos parâmetros com a temperatura, que indica uma simples expansão térmica sem nenhuma transição de fase até 1073 K. Na Figura 3.3.2 se mostra o difratograma obtido para CaRuO<sub>3</sub> a T = 30K com radiação síncrotron e refinado com GSAS. A estrutura foi refinada com o grupo espacial Pnma e não apresenta nenhuma mudança significativa com respeito à perovskita a<sup>+</sup>b<sup>-</sup>b<sup>-</sup> de temperatura ambiente, descrita por Woodward [1].

Tabela 3.3.1: Parâmetros de cela para CaRuO<sub>3</sub>

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	b/2 <sup>1/2</sup> (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
30	5.5355(8)	7.6598(1)	5.3523(7)	5.4163(2)	226.94(1)
298	5.5267(2)	7.6655(2)	5.3630(2)	5.4203(2)	227.19(1)
470	5.5247(1)	7.6768(2)	5.3771(1)	5.4283(2)	228.05(1)
670	5.5281(1)	7.7038(2)	5.4011(1)	5.4474(2)	230.02(1)
870	5.5279(1)	7.7220(2)	5.4179(1)	5.4603(2)	231.27(1)
1070	5.5291(1)	7.7405(2)	5.4371(1)	5.4733(2)	232.69(5)
1270	5.5309(1)	7.7596(2)	5.4543(1)	5.4869(2)	234.09(5)

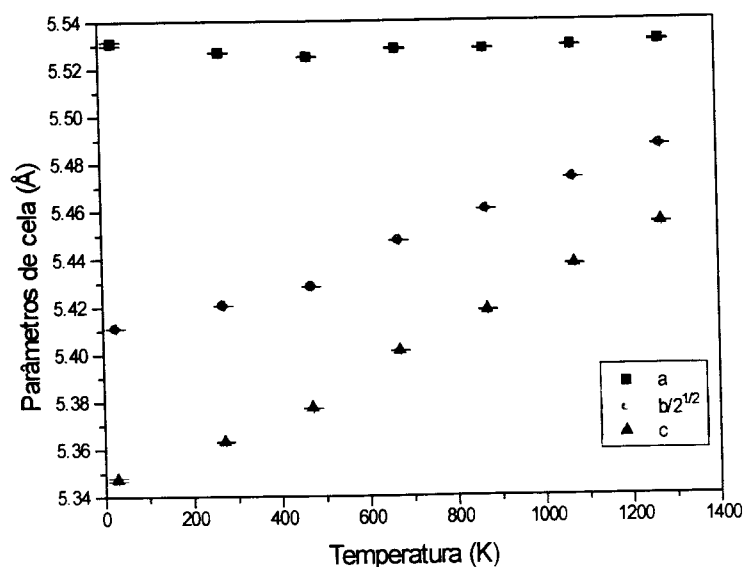


Figura 3.3.1: Parâmetros de cela do CaRuO<sub>3</sub> em função da temperatura.



De forma similar, como para SrRuO<sub>3</sub>, foi achada certa desordem de oxigênio, com o apoio de cálculos de Fourier diferença ilustrados na Figura 3.3.4 e cuja lista de

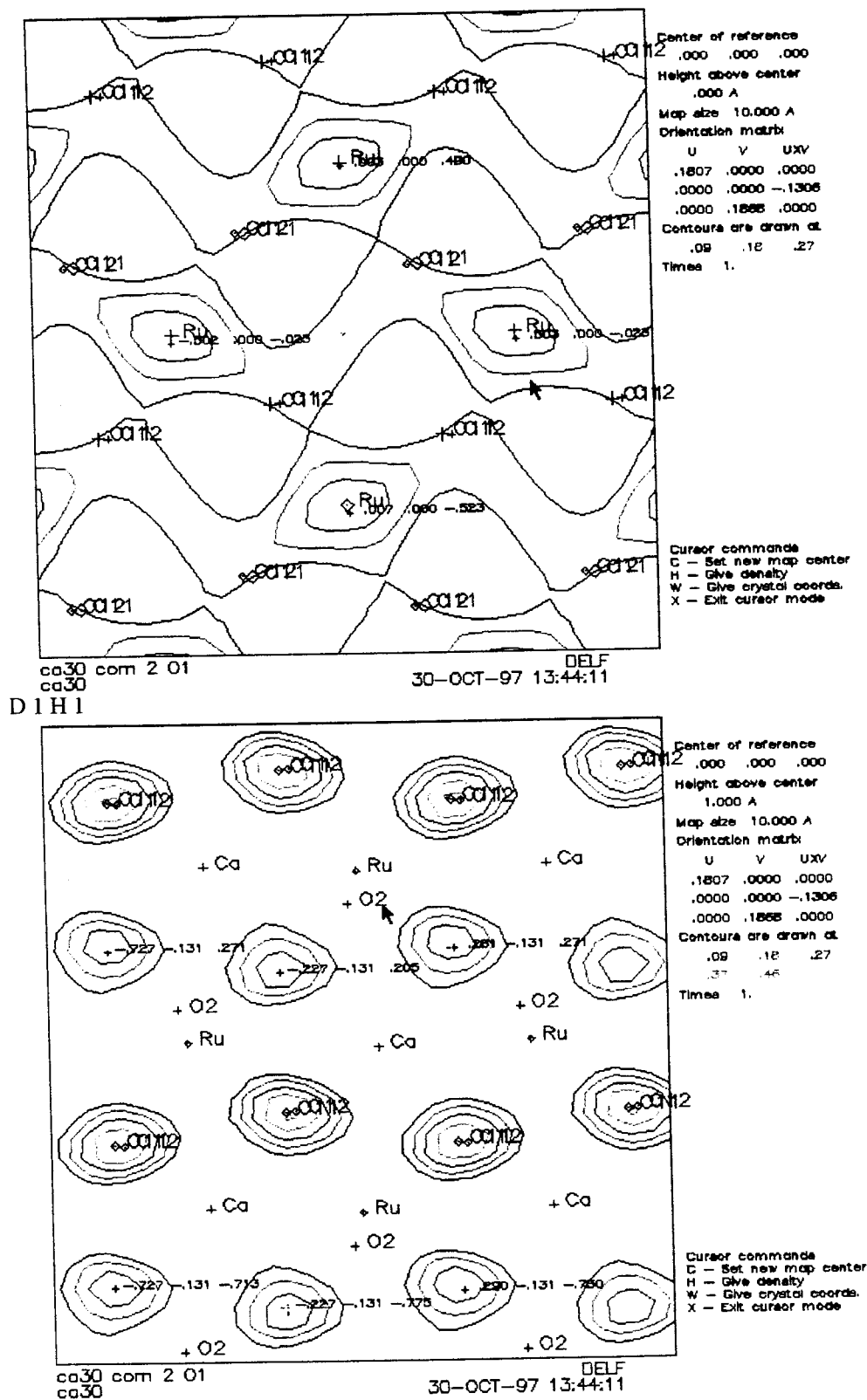


Figura 3.3.4: Localização dos átomos de oxigênio através de cálculos de Fourier diferenças no CaRuO<sub>3</sub> a T = 30 K.

picos se mostra na Tabela 3.3.2. As coordenadas do pico número 2 foram tomadas como posição inicial para o átomo O2 e as coordenadas dos picos número 3 e 4, para os átomos O11 e O12. Os dois possíveis octaedros estão girados  $3^\circ$  ao redor da direção O2-O2, um em relação ao outro; neste caso, eles estão representados juntos na Figura 3.3.5. Os dados de difração de pó e os detalhes do refinamento à temperatura de 30K são apresentados no Anexo 3C e na Tabela 3.3.3, respectivamente.

Tabela 3.3.2: Lista de picos de Fourier diferença para  $\text{CaRuO}_3$  a  $T = 30 \text{ K}$ .

	Rho	X	Y	Z
1	2.086	.0000	.0000	.5000
2	1.842	.0298	.2500	.4950
3	1.497	.2222	.0410	.2225
4	1.487	.2223	.0391	.7772

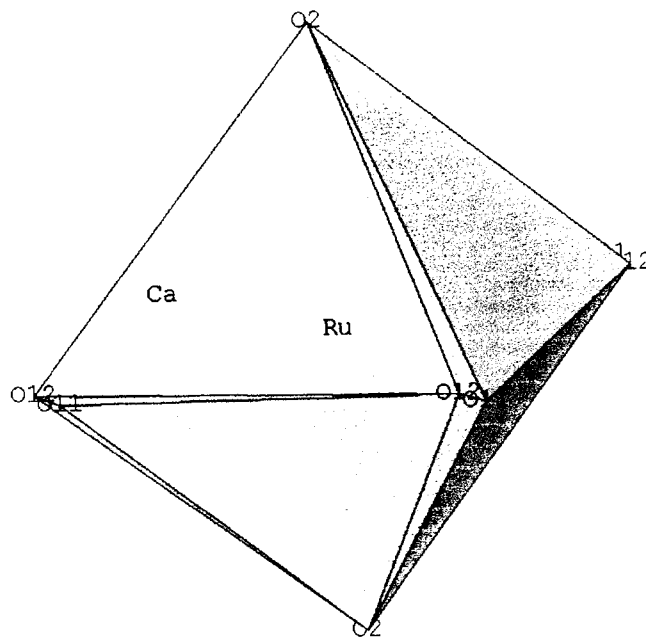


Figura 3.3.5: Os dois possíveis octaedros formados pelos átomos O2 e os átomos O11 e O12 respectivamente, girados  $3^\circ$  um em relação ao outro.

Tabela 3.3.3: Parâmetros estruturais do  $\text{CaRuO}_3$  a  $T = 30 \text{ K}$ , refinados com GSAS a partir de dados de difração com radiação síncrotron e calculados com o programa POTATO.

Pos. atômicas	Refinado	Calculado
Ca		
x	0.9435(3)	0
y	0.25	0.25
z	0.0155(5)	0
s.o.f.	1	
$U(\text{Å}^2)$	0.0040(5)	
Ru		
x	0	0
y	0	0
z	0.5	0.5
s.o.f.	1	
$U(\text{Å}^2)$	0.0032(2)	
O11 [ O12 ]		
x	-0.277(1) [ 0.189(1) ]	0.1830
y	0.452(1) [ 0.449(1) ]	0.4334
z	0.293(1) [ 0.199(2) ]	0.1735
s.o.f.	0.49(2) [ 0.51(2) ]	
$U(\text{Å}^2)$	0.003(6) [ 0.003(7) ]	
O2		
x	0.028(1)	0.0357
y	0.25	0.25
z	0.598(1)	0.6331
s.o.f.	1	
$U(\text{Å}^2)$	0.006(5)	
Cell pars.		
a	5.53551(8)	5.4110
b	7.6598(1)	7.4498
c	5.35234(8)	5.0639
$V(\text{Å}^3)$	226.994(4)	
Rwp = 15.94 %	Rp = 12.74 %	$R_{\text{Bragg}} = 4.52 \%$

Os resultados dos refinamentos da estrutura do  $\text{CaRuO}_3$  em dependência da temperatura, realizados com o programa DBWS, apresentam-se na Tabela 3.3.4. Como pode ser observado nessa tabela, os parâmetros de vibração térmica dos oxigênios tiveram que ser mantidos iguais para poderem ser refinados e, o alto valor do resultado indica a persistência da desordem de oxigênio a alta temperatura. Na

mesma tabela (b), pode observar-se que a variação do volume da cela unitária está condicionada pelo aumento das distâncias Ca-O e pelas inclinações dos octaedros, mantendo-se quase constante o tamanho destes.

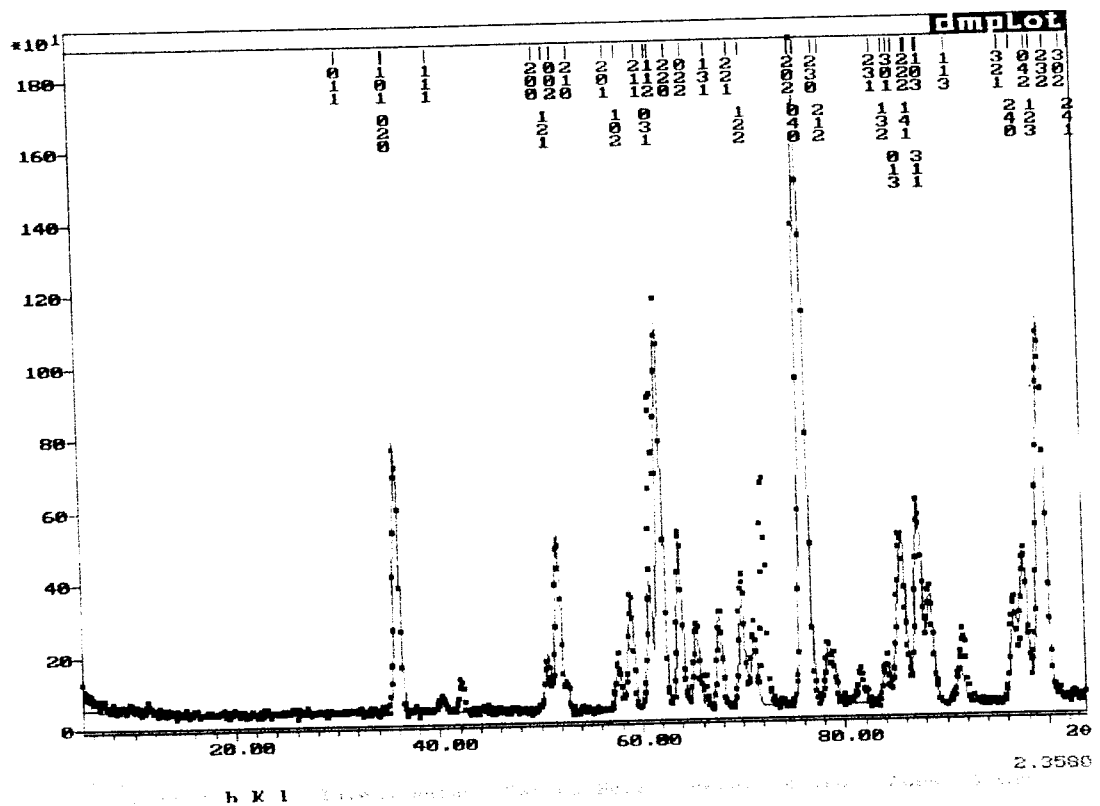
Tabela 3.3.4: (a) Resultados dos refinamentos de Rietveld para o  $\text{CaRuO}_3$  em dependência da temperatura (\* não refinado).  
(b) Principais distâncias e ângulos.

(a)						
Pos. atômica	298 K	470 K	670 K	870 K	1070 K	1270 K
	Pnma	Pnma	Pnma	Pnma	Pnma	Pnma
Ca						
X	0.9463(3)	0.9483(3)	0.9505(2)	0.9534(3)	0.09557(3)	0.9588(3)
Y	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500
Z	0.0136(6)	0.0137(6)	0.0125(6)	0.0137(6)	0.0132(6)	0.0138(7)
B ( $\text{Å}^2$ )	0.25(3)	0.25*	0.45(3)	0.45*	0.71(3)	0.98(3)
Ru						
X	0	0	0	0	0	0
Y	0	0	0	0	0	0
Z	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000
B ( $\text{Å}^2$ )	0.120(8)	0.120*	0.120*	0.120*	0.120*	0.120*
O1						
X	0.2056(8)	0.2068(8)	0.2065(8)	0.2055(9)	0.2082(9)	0.2026(9)
Y	0.4474(7)	0.4481(6)	0.4521(6)	0.4533(7)	0.4502(8)	0.4527(8)
Z	0.2012(9)	0.2010(9)	0.2000(8)	0.1977(9)	0.1930(9)	0.1969(9)
B ( $\text{Å}^2$ )	2.23(8)	2.03(8)	2.30(8)	2.31(8)	2.90(8)	2.52(8)
O2						
X	0.025(1)	0.025(1)	0.024(1)	0.024(1)	0.024(1)	0.023(1)
Y	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500
Z	0.593(1)	0.590(1)	0.587(1)	0.583(1)	0.573(1)	0.574(2)
B ( $\text{Å}^2$ )	2.23(8)	2.03(8)	2.30(8)	2.31(8)	2.90(8)	2.52(8)
R-wp	10.71	10.34	9.43	9.88	8.94	9.10
R-p	7.94	7.84	6.95	7.63	6.66	6.83
R-Bragg	6.37	5.86	5.86	6.26	7.86	5.29
S	2.13	2.06	1.87	1.98	1.83	1.91

(b)							
T. (K)	O1-Ru-O2 ( $^\circ$ )	Ru-O1-Ru ( $^\circ$ )	Ru-O2-Ru ( $^\circ$ )	Ru-O1 ( $\text{Å}$ )	Ru-O2 ( $\text{Å}$ )	Ca-O1 ( $\text{Å}$ )	Ca-O2 ( $\text{Å}$ )
273	91,9(2)	148,7(3)	149,9(3)	1,994(5)	1,984(2)	2,315(5)	2,298(7)
473	91,6(2)	149,0(3)	150,5(3)	1,988(5)	1,984(2)	2,317(5)	2,316(7)
673	91,8(2)	149,8(2)	151,8(3)	1,985(4)	1,986(4)	2,330(5)	2,335(7)
873	91,6(2)	149,9(3)	152,7(3)	1,982(5)	1,987(2)	2,324(5)	2,366(7)
1073	93,3(2)	148,7(3)	155,6(3)	1,963(5)	1,980(2)	2,303(6)	2,423(9)
1273	92,6(2)	149,2(3)	155,3(3)	1,999(5)	1,986(2)	2,301(6)	2,421(9)

### 3.3.1 Difração de nêutrons do $\text{CaRuO}_3$

Os dados de difração de nêutrons de  $\text{CaRuO}_3$  em pó, coletados a temperatura de 8.5 K, indicam que nessa temperatura a estrutura é a mesma de grupo espacial  $Pnma$  que a descrita na Seção 3.3 para  $T = 30$  K. Como pode-se ver na Figura 3.3.1.1, a coleta foi realizada a partir de  $2\theta = 5^\circ$  para observar a presença de uma possível reflexão magnética na região dos ângulos mais baixos. No entanto, não foi encontrado nenhum indício de estrutura magnética. O refinamento da estrutura só foi realizado em parte, por causa da presença de contaminantes na amostra.



### 3.4 Exemplos da solução sólida $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$

Um exemplo interessante de desdobramento dos picos (peak splitting) é o comportamento das reflexões ortorrômbricas (002), (121) e (200) da solução sólida  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ . Estes compostos possuem simetria ortorrômbrica Pnma, [11] como no caso do CR e o SR. Para as composições com alta concentração de Sr as três reflexões encontram-se superpostas, como no caso do  $\text{SrRuO}_3$ . A medida que a composição vai-se aproximando do  $\text{CaRuO}_3$  começa a aparecer uma leve separação destas reflexões. Isto pode observar-se claramente no caso dos compostos  $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{RuO}_3$  e  $\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{RuO}_3$ , cujos difratogramas se apresentam na Figura 3.4.1.

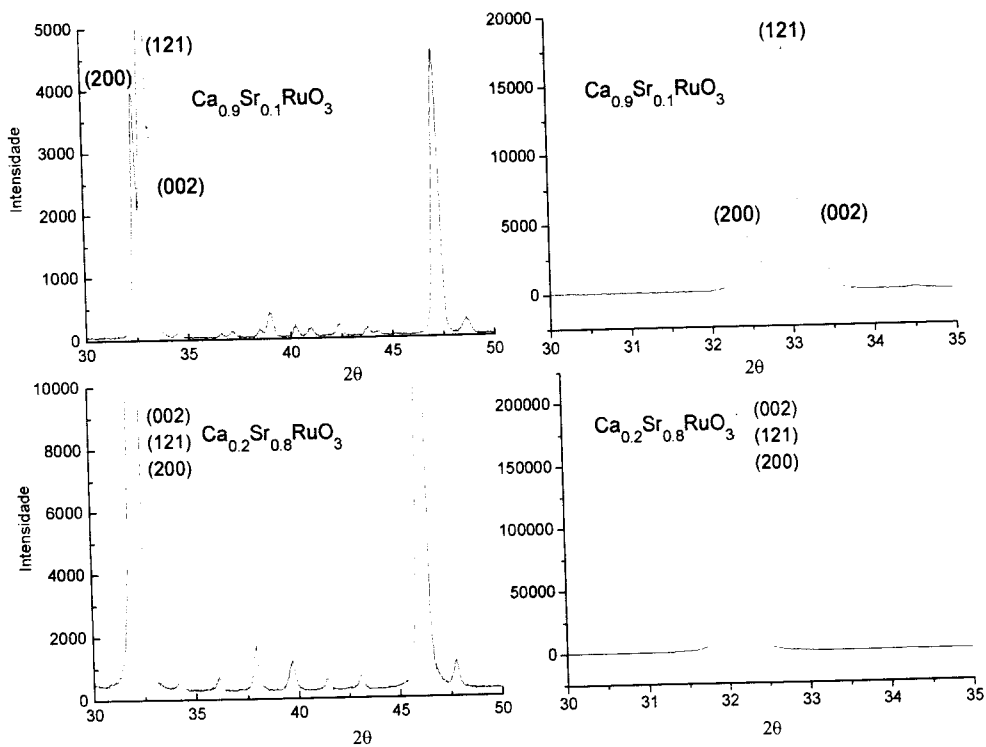


Figura 3.4.1: Difratogramas de dois compostos da solução sólida  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ .



### 3.5 Discussão

O baixo fator de ocupação do O1, a temperatura de 770K (veja-se tabela 3.2.5) mostra, mais uma vez, a impossibilidade da localização correta da posição deste átomo, que se reflete nas dificuldades no refinamento do fator térmico, ou do fator de ocupação. Este comportamento permite concluir, que existe desordem na posição e que pode estar associado a vacâncias de oxigênio na amostra.

O comportamento da estrutura do SR com a temperatura pode ser explicado do modo exposto por Woodward [1]. O enlace Ru-O  $\pi^*$  [10][1][9] é a força determinante da estrutura. Assim, a esfera de coordenação em torno do Ru permanece quase constante, enquanto a primeira esfera de coordenação em torno do Sr muda, como pode ser visto na tabela 3.2.7. A temperaturas abaixo de 770 K, as distâncias entre Sr e O são ainda suficientemente pequenas, de modo que se mantém a condição de que o pequeno grau de covalência das ligações Sr-O estabiliza a estrutura ortorrômbica com respeito à cúbica. Esta condição começa a mudar em 670 K, quando acontece a transição para o grupo espacial I4/mcm, com sistema de inclinação  $a^0a^0c^-$ . A condição deixa de ser cumprida com o aumento da temperatura, ao serem maiores as distâncias Sr-O, o que faz com que o SR adquira a simetria cúbica com sistema de inclinação  $a^0a^0a^0$ , onde a vizinhança imediata em torno dos cátions de Ru é quase a mesma para ambas, a estrutura cúbica e a ortorrômbica, e a influência estabilizadora do enlace Ru-O  $\pi^*$  permanece determinante.

Transições de fase de alta temperatura semelhantes para o  $\text{SrZrO}_3$  encontraram Ahtee et al. [54] e Redfern [55] para o  $\text{CaTiO}_3$ . A estrutura com grupo espacial I4/mcm e sistema de inclinação  $a^0b^0b^0$  também é encontrada em  $\text{SrTiO}_3$  abaixo de 100 K [56] e em  $\text{KMnF}_3$  [57].

No caso do  $\text{CaRuO}_3$  as distâncias de ligação Ru-O calculadas (veja-se Tabela 3.3.4 b), não mostram nenhuma expansão térmica significativa com o aumento da temperatura. Porém, as mudanças mais importantes ocorrem nas inclinações dos octaedros vizinhos e as distâncias de ligação Ca-O. Os ângulos entre octaedros, Ru-O-Ru, aumentam gradualmente com o incremento da temperatura (Figura 3.5.1); o que indica que a curva em zig-zag que conecta os vértices dos octaedros diminui a temperaturas mais altas.

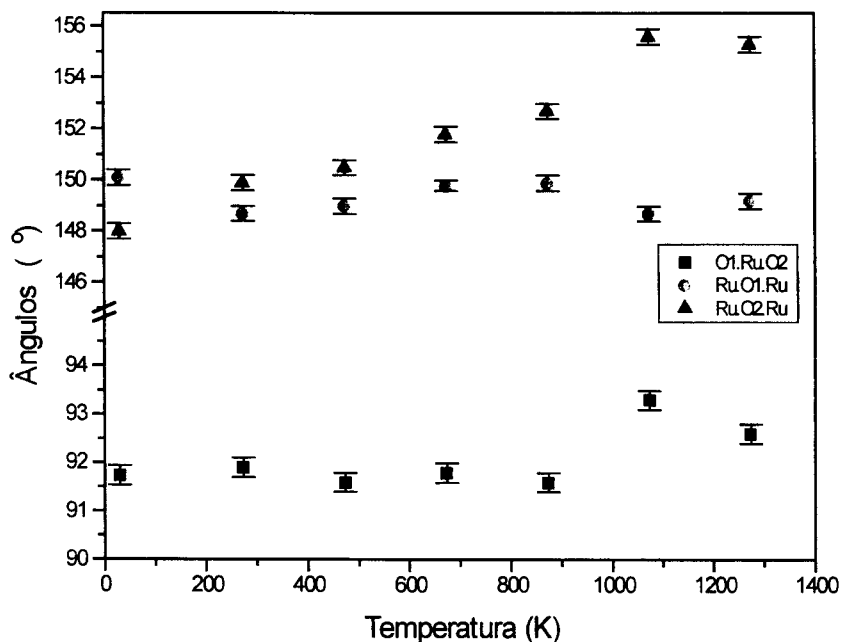


Figura 3.5.1: Principais ângulos no  $\text{CaRuO}_3$  em dependência da temperatura.

Este comportamento, e as inclinações diferentes de variação dos parâmetros de cela (figura 3.3.1), poderia indicar a possibilidade de que CR sofre uma transição de fase para uma simetria cúbica a uma temperatura mais alta. Isto, poderia responder a seguinte pergunta sugerida por Woodward sobre Ca como cátion A e M como um metal de transição 4d: A ligação p poderia ser incrementada ao ponto de estabilizar a estrutura cúbica, apesar da presença de cálcio no sítio A? [1]. Um recente trabalho de

Shepard et al. [10] informou sobre uma banda  $\pi^*$  mais estreita em  $\text{CaRuO}_3$  que em  $\text{SrRuO}_3$ , ou seja a temperatura ambiente, a interação entre os orbitais  $s$  de  $\text{A}$  e  $2p$  do oxigênio e a correlação dos elétrons é mais forte em  $\text{CaRuO}_3$  que em  $\text{SrRuO}_3$ . Esta interação pode ser diminuída com o aumento das distâncias  $\text{Ca-O}$  a temperaturas altas, como é mostrado nas distâncias  $\text{Ca-O}_2$  na tabela 3.3.4 b.

# Capítulo 4

## ANÁLISE ESTRUTURAL DA SOLUÇÃO SÓLIDA $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

### 4.1 Coleta de dados

#### 4.1.1 Difração de raios X com radiação convencional

Os padrões de difração de raios X das soluções sólidas de composições  $x = 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.33, 0.40, 0.50, 0.60$  e  $0.80$  foram coletados no intervalo  $2\theta = 10^\circ$  a  $120^\circ$  com um passo de  $0.02^\circ$  e tempo de contagem de 2 s, utilizando um difratômetro Rigaku Denki descrito na seção 3.1.1.

As coletas foram realizadas no primeiro grupo de amostras com radiação de cobre de tubo selado com a corrente  $I = 40$  mA e a voltagem  $V = 40$  kV. No segundo grupo, estas foram realizadas com ânodo rotatório com  $I = 50$  mA e  $V = 100$  kV.

#### 4.1.2 Difração de raios X com radiação síncrotron

Na estação DRX do LNLS foram realizadas coletas de dados de difração de raios X com  $\lambda = 1.5217$  Å, para as amostras com  $x = 0.10, 0.20$  e  $0.33$ , especialmente com o objetivo de observar as reflexões a alto ângulo no intervalo de  $2\theta = 20^\circ - 175^\circ$ , com passo de  $0.025^\circ$ .

## 4.2 Compostos com $0 \leq x \leq 0.20$

O refinamento da estrutura a partir dos difratogramas indica que os compostos com  $x = 0.01, 0.05, 0.10, 0.15$  e  $0.20$  mantêm a simetria cúbica  $Pm\bar{3}m$ , já reportada na literatura para o  $SrTiO_3$ . Os resultados dos refinamentos são apresentados na Tabela 4.2.1. Como todos os átomos estão em posição especial, os únicos parâmetros a refinar são os fatores de vibração térmica, fator de escala e parâmetros de perfil. Devido à simetria cúbica, estes compostos são classificados como  $a^0a^0a^0$ , os octaedros estão alinhados ao longo dos eixos da cela e os ângulos Ti/Ru - O - Ti/Ru são  $180^\circ$ , como pode ser observado na Tabela 4.2.3.

Tabela 4.2.1.: Resultados dos refinamentos para  $SrTi_{(1-x)}Ru_xO_3$  com  $0 \leq x \leq 0.20$

x	0.01	0.05	0.1	0.15	0.20
Sr					
x	0	0	0	0	0
y	0	0	0	0	0
z	0	0	0	0	0
B( $\text{Å}^2$ )	0.8(2)	0.6(2)	0.6(2)	0.6(2)	0.6(2)
Ru/Ti					
x	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
y	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
z	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
B( $\text{Å}^2$ )	.5(2)	0.2(2)	0.2(2)	0.2(2)	0.2(2)
O					
x	0	0	0	0	0
y	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
z	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
B( $\text{Å}^2$ )	2.3(8)	1.9(8)	1.9(8)	1.9(8)	2.5(8)
R-wp	15.19	13.59	12.48	9.97	13.0
R-p	10.69	9.67	8.61	6.89	9.37
R-Bragg	5.06	11.52	4.88	4.67	3.87
S	3.79	3.28	3.06	2.51	3.26

Como ilustra a Figura 4.2.1, observou-se que o parâmetro da cela, o volume e as distâncias interatômicas crescem a medida que aumenta a substituição do íon  $Ti^{4+}$

pelo íon  $\text{Ru}^{4+}$  (veja-se Tabelas 4.2.2, 4.2.3). A Figura 4.2.1 mostra, claramente, que o crescimento do parâmetro de cela obedece à Lei de Vegard.

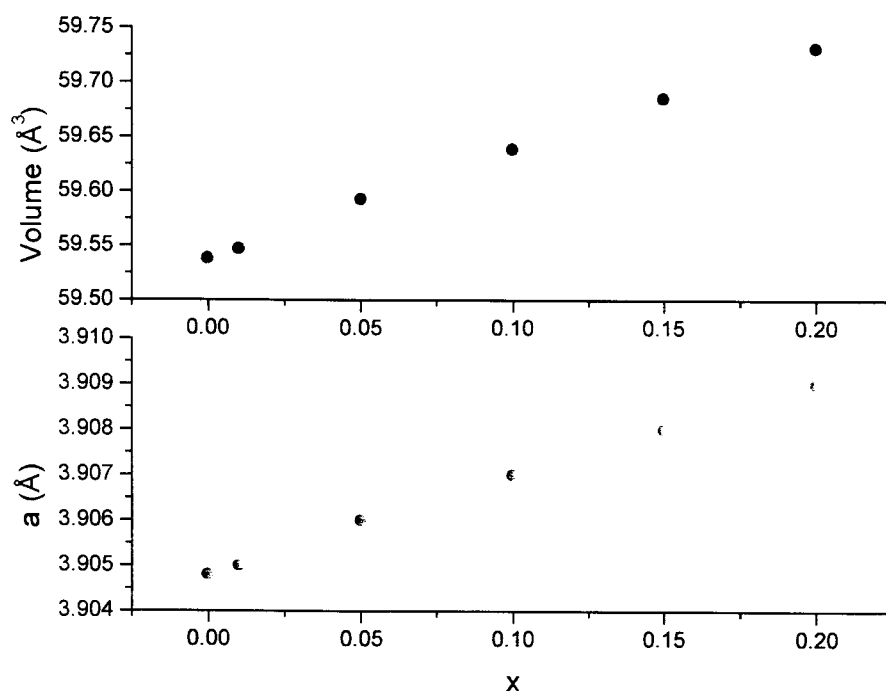


Figura 4.2.1.: Crescimento linear do parâmetro de rede (a) e do volume (b) da cela cúbica ( $0 \leq x \leq 0.20$ ), com o incremento da substituição de Ti por Ru ( $x = 0$ , [8])

Tabela 4.2.2 : Parâmetros e volumes de cela

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å³)
0.01	3.905(1)	3.905(1)	3.905(1)	59.6(1)
0.05	3.906(1)	3.906(1)	3.906(1)	59.6(1)
0.10	3.907(1)	3.907(1)	3.907(1)	59.7(1)
0.15	3.908(1)	3.908(1)	3.908(1)	59.7(1)
0.20	3.909(1)	3.909(1)	3.909(1)	59.7(1)
0.30 I	5.5310(5)	5.5310(5)	7.813(1)	239.03(1)
P	5.529(3)	7.825(5)	5.553(2)	240.31(2)
0.40 I	5.5278(6)	5.5278(6)	7.8297(2)	239.220(7)
P	5.5259(4)	7.8342(4)	5.5562(2)	240.49(3)
0.50	5.5335(4)	7.8348(7)	5.5515(4)	240.68(3)
0.60	5.5317(2)	7.8560(4)	5.5671(3)	241.92(2)
0.80	5.5305(2)	7.8413(3)	5.5680(2)	241.46(1)
1.00	5.536(1)	7.850(1)	5.570(1)	242.1(1)

Tabela 4.2.3: Distâncias e ângulos para  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  com  $0.01 \leq x \leq 1$ .

(a) Celas cúbicas, (b) Celas tetragonais I4/mcm e ortorrômbricas Pnma

(a)

x	0.01	0.05	0.10	0.15	0.20
<b>Distâncias (Å)</b>					
<b>Ti/Ru - O</b>	1.953(1)	1.953(1)	1.954(1)	1.954(1)	1.955(1)
<b>Ângulos (°)</b>					
<b>O- Ti/Ru- O</b>	180.0(1)	180.0(1)	180.0(1)	180.0(1)	180.0(1)
<b>Ti/Ru-O-Ti/Ru</b>	180.0(1)	180.0(1)	180.0(1)	180.0(1)	180.0(1)

(b)

x	0.30	0.4	0.60	0.80	1	
<b>Distâncias (Å)</b>						
<b>Ti/Ru - O1 I</b>	1.95551(6)	1.95437(2)	1.9893(1)	1.8523(6)	1.87(1)	1.995(2)
<b>P</b>	2.02(9)	2.02(9)				
<b>Ti/Ru - O1 I</b>	1.95574(6)	1.9631(6)	2.0136(1)	2.1299(7)	2.08(1)	
<b>P</b>	1.92(3)	1.87(5)				
<b>Ti/Ru - O2 I</b>	1.9533(1)	1.95744(7)	1.9809(2)	1.9689(9)	1.984(2)	1.996(2)
<b>P</b>	1.9813(2)	1.981(4)				
<b>Sr - O2 I</b>	2.7655(1)	2.76390(3)	2.4681(2)	2.6404(1)	2.48(1)	2.445(1)
<b>P</b>	2.5377(2)	2.47(5)				
<b>Sr - O1 I</b>	2.7639(8)	2.6387(5)	2.3793(1)	2.4754(6)	2.61(1)	
<b>P</b>	2.8127(1)	2.12(5)				
<b>Sr - O1 I</b>	2.7851(8)	2.7661(5)	2.6707(1)	2.6485(7)	2.754(9)	
<b>P</b>	2.9246(2)	2.72(6)				
<b>Ângulos (°)</b>						
<b>O1-Ti/Ru-O2</b>	90.00	90.00	91.96(1)	91.79(7)	91.8(3)	90.0(4)
<b>O1-Ti/Ru-O2</b>	90.00	90.00	95.37(1)	91.66(4)	92.6(3)	89.9(4)
<b>O1-Ti/Ru-O1</b>	180.00	180.00	180.00	180.00	180.0(4)	180.0(4)
<b>Ti/Ru-O1-Ti/Ru</b>	179.980(0)	179.980(0)	156.50(3)	160.34(2)	168.3(6)	165.8(7)
<b>Ti/Ru-O2-Ti/Ru I</b>	180.00	180.00	162.82(8)	171.9(1)	162.1(3)	158.7(5)
<b>P</b>	161.719(2)	162.8(2)				

Um possível ordenamento da substituição do íon  $\text{Ti}^{4+}$  pelo  $\text{Ru}^{4+}$  na estrutura cúbica, teria provocado o dobramento da cela unitária ao longo das três direções cristalográficas, para poder manter a simetria translacional. Conseqüentemente, tê-la-ia mudado de cúbica simples  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  para cúbica centrada nas faces  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . O teste do refinamento da estrutura destes compostos, usando o modelo baseado no grupo

especial  $Fm\bar{3}m$ , foi realizado com o programa DBWS e com os íons ordenados situados nas posições que se indicam na Tabela 4.2.4 (a). O modelo foi descartado pela ausência, nos difratogramas, das reflexões com  $h, k, l = \text{ímpar}$ , que, no entanto, aparecem no padrão de difração calculado. A Tabela 4.2.4 (b) e a Figura 4.2.2 apresentam um exemplo do teste para o  $SrTi_{0.85}Ru_{0.15}O_3$ , em que se comprova a ausência dessas reflexões e o mau ajuste das demais reflexões.

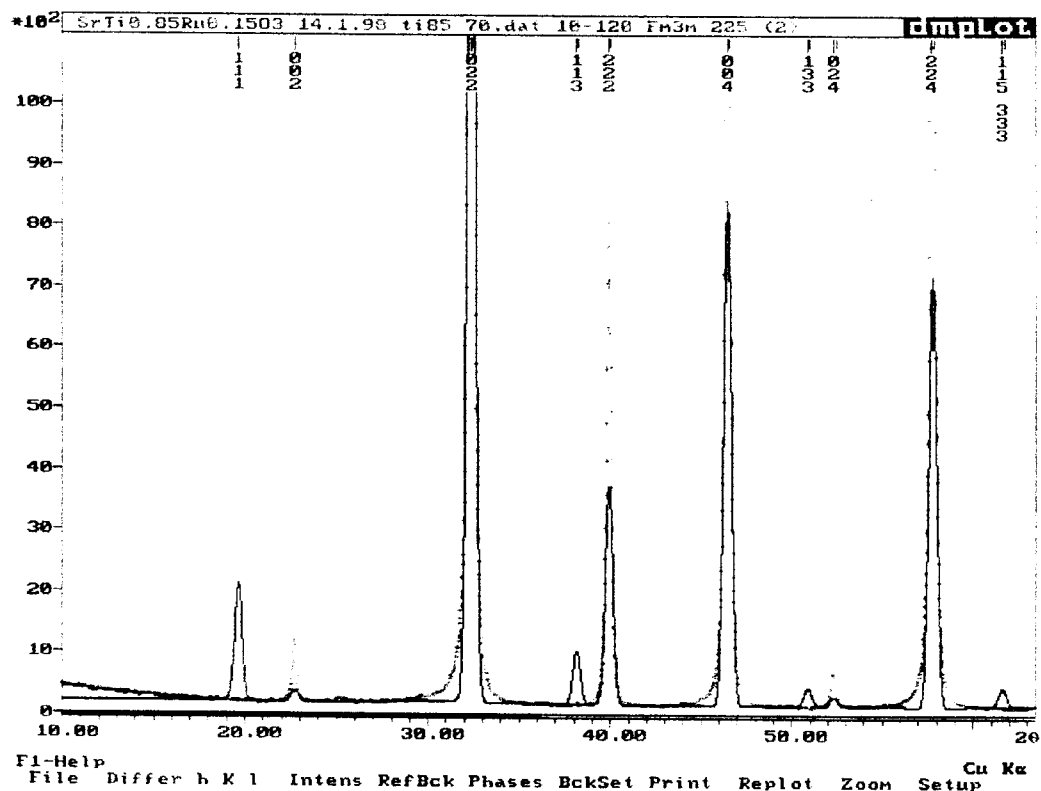


Figura 4.2.2: Fragmento do difratograma coletado do  $SrTi_{0.85}Ru_{0.15}O_3$  junto ao calculado com o modelo baseado no grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ .

Tabela 4.2.4 (a): Modelo baseado no grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ .

Sr	8(c)	1/4	1/4	1/4
Ru	4(a)	0	0	0
Ti	4(b)	1/2	1/2	1/2
O	24(e)	x ( $x \cong 1/4$ )	0	0
Parâmetro	$a = b = c = 2A$ (A parâmetro da cela $Pm\bar{3}m$ )			



Tabela 4.2.4 (b) : Reflexões calculadas usando-se o grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  e não observadas nos compostos  $SrTi_{(1-x)}Ru_xO_3$  com  $0 \leq x \leq 0.20$

H	K	L	$2\theta$	ICALC	IOBS
1	1	1	19.633	33752	-265
1	1	3	38.130	14816	-286
1	3	3	50.853	5139	-812
1	1	5	61.576	4403	-772
3	3	3	61.576	766	-134
1	3	5	71.297	4610	-1319
3	3	5	80.484	1360	-913
1	1	7	89.428	889	-285
1	5	5	89.428	1510	-484
1	3	7	98.359	1270	-743
3	5	5	98.359	1104	-646
3	3	7	107.502	492	-1559
3	3	7	107.889	247	-398
1	5	7	117.137	1535	-1339
5	5	5	117.137	411	-359

Os altos valores dos parâmetros de vibração térmica do átomo de oxigênio, mostrados na Tabela 4.2.1 indicam uma possível desordem na localização destes. Este comportamento foi analisado em detalhe para o caso do  $SrTi_{0.33}Ru_{0.67}O_3$ , devido à transição de fase cúbico-tetragonal e à influência desta transição nas propriedades elétricas, que será discutida mais adiante.

### 4.3 Compostos com $0.30 \leq x \leq 0.40$

A partir da composição  $x = 0.30$ , a presença da reflexão com a distância interplanar  $d = 2.36\text{\AA}$  com uma intensidade relativa de 0.5% indica uma ligeira distorção da perovskita cúbica, e, portanto, uma transição estrutural de fase. Além disso, observa-se um alargamento de algumas reflexões, sendo o exemplo mais claro a reflexão com  $d = 0.774\text{\AA}$ , coletada com radiação síncrotron em  $2\theta = 159.06^\circ$  (veja-se Figura 4.3.1). Sendo esta distorção muito pequena e tratando-se de uma perovskita complexa sem ordenamento catiônico, tomou-se em consideração, primeiramente, os

grupos espaciais  $I4/mcm$  e  $P4/mbm$ , correspondentes aos sistemas de uma inclinação 22 e 21, respectivamente [41]. Devido à similaridade destes compostos com os  $La_{1-x}Sr_xTiO_3$  [12], levou-se em conta também, o próximo sistema de inclinação da classificação de Glazer, o número 20, de duas inclinações e com grupo espacial  $Imma$ . Além disso, foi testado o refinamento com o grupo espacial  $Pnma$ , supondo uma transição de fase, diretamente, à simetria já conhecida do  $SrRuO_3$ , o outro extremo da série.

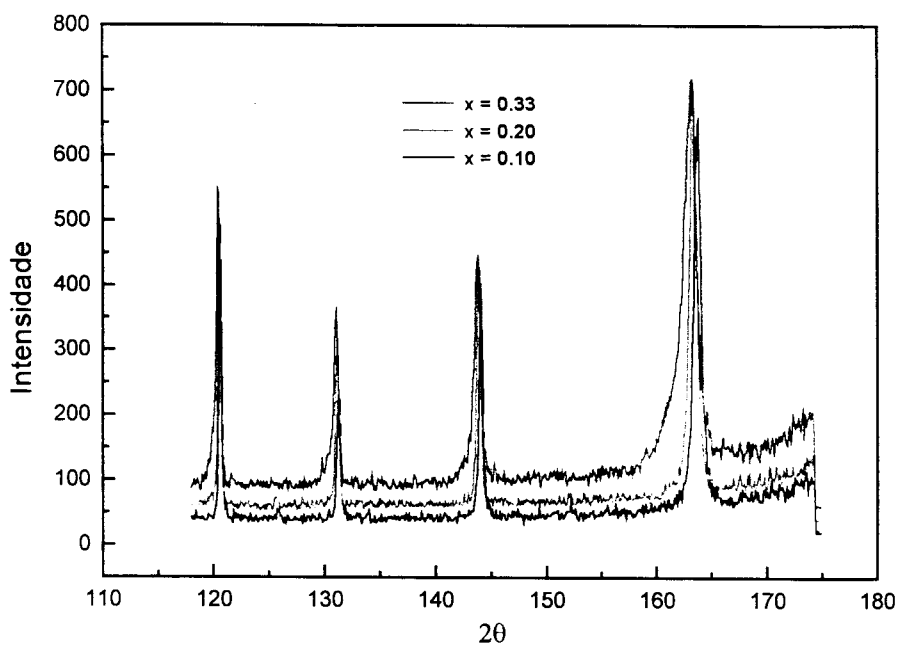


Figura 4.3.1: Dados de difração de pó com radiação síncrotron mostram o alargamento das linhas com o aumento do conteúdo de Rutênio em  $SrTi_{(1-x)}Ru_xO_3$ .

O resultado dos refinamentos obtidos é apresentado na Tabela 4.3.1. Os grupos ortorrômbicos  $Imma$  e  $Pnma$  permitem a existência da reflexão (011), que não é observada no difratograma experimental. A Figura 4.3.2 revela uma região ampliada do difratograma, onde aparece esta reflexão calculada pelo modelo e não observada. A intensidade calculada com o  $Imma$  é aproximadamente cinco vezes maior que a

calculada com o Pnma, o que induz a descartar o primeiro. A região angular  $2\theta = 15^\circ - 20^\circ$  foi cuidadosamente varrida com tempo de contagem de 10 segundos para registrar a possível presença desta reflexão, verificando-se apenas a contagem de background. Este fato, portanto excluiria ambos os grupos ortorrômbicos. No entanto, o grupo I4/mcm apresenta a ausência sistemática geral (0kl):  $k, l = 2n+1$  que proíbe a existência de reflexões com  $h=0$  e  $k$  ímpar. Isto faz com que a reflexão (011) seja proibida e não apareça no difratograma calculado, como se mostra a Figura 4.3.3, da mesma região tomada na Figura 4.3.2.

Tabela 4.3.1: Comparação dos resultados com diferentes grupos espaciais.

Grupo espacial	$R_{\text{Bragg}}$ (%)	$R_{\text{wp}}$ (%)	$R_p$ (%)	reflex. (011) calculada $d = 4.54\text{\AA}$	reflex. (211) ou (121) calculada $d = 2.36\text{\AA}$	reflex. (552) calculada $d = 0.774\text{\AA}$
$\text{Pm}\bar{3}m$	3.79	14.40	9.71	não	sim	estreita
P4/mbm	3.89	13.45	9.16	não	não	larga
I4/mcm	3.83	12.94	8.73	não	sim	larga
Imma	11.4	21.53	13.48	sim	sim	larga
Pnma	5.28	14.44	9.42	sim	sim	larga

A mencionada reflexão com  $d = 2.36\text{\AA}$  é indexada como (211) pelos dois primeiros grupos espaciais analisados e, como (121), pelo grupo espacial I4/mcm. Na Tabela 4.3.1 pode-se observar que o modelo baseado no grupo espacial P4/mbm não apresenta esta reflexão. Este grupo não permite sua existência devido à ausência sistemática especial hkl:  $h+k = 2n+1$ , a ser observada devido ao fato de todos os átomos estarem em posições especiais. Em consequência, este grupo fica excluído e chegamos à conclusão de que o modelo correto é o baseado no grupo I4/mcm, com o sistema de uma inclinação  $a^0a^0c^-$ .

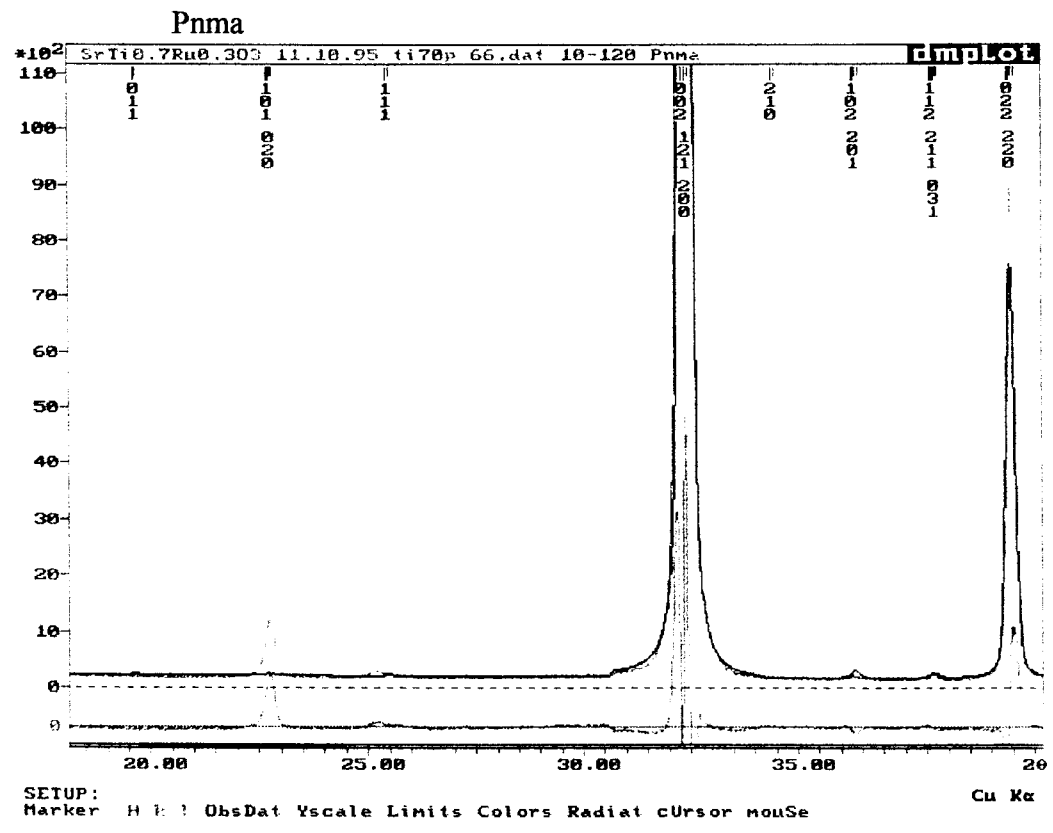
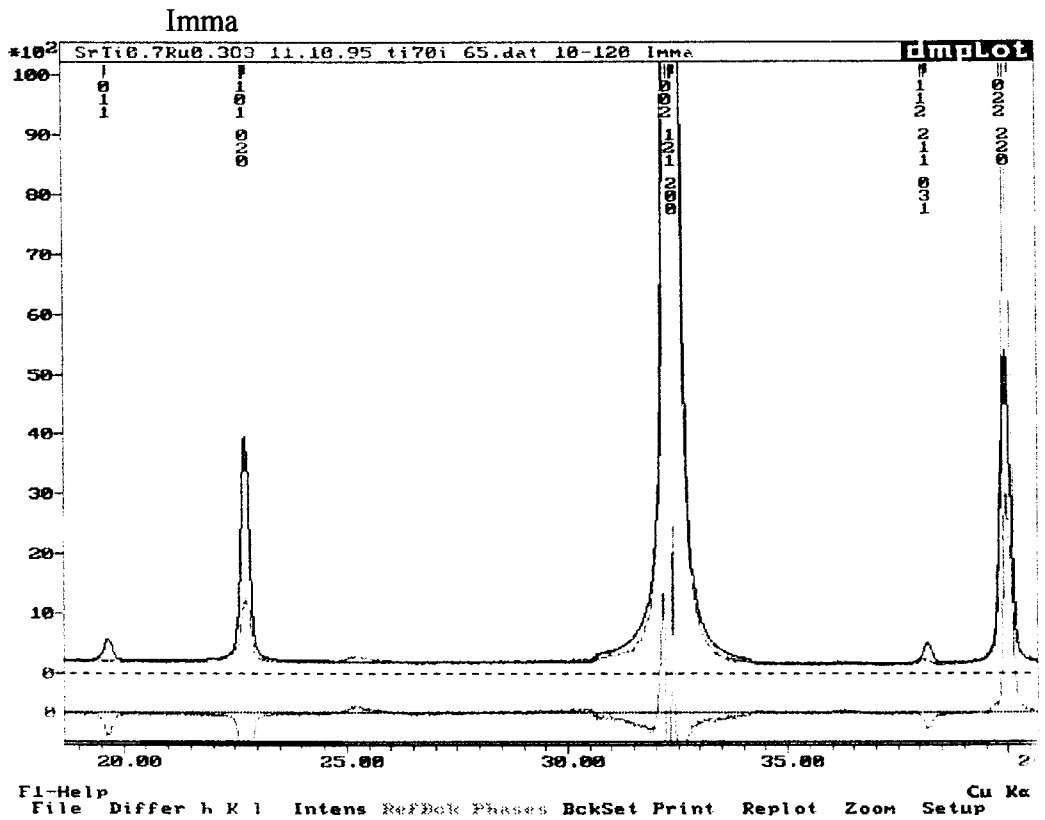


Figura 4.3.2: Região ampliada do difratograma para  $x = 0.30$  comparando os grupos espaciais Pnma e Imma.

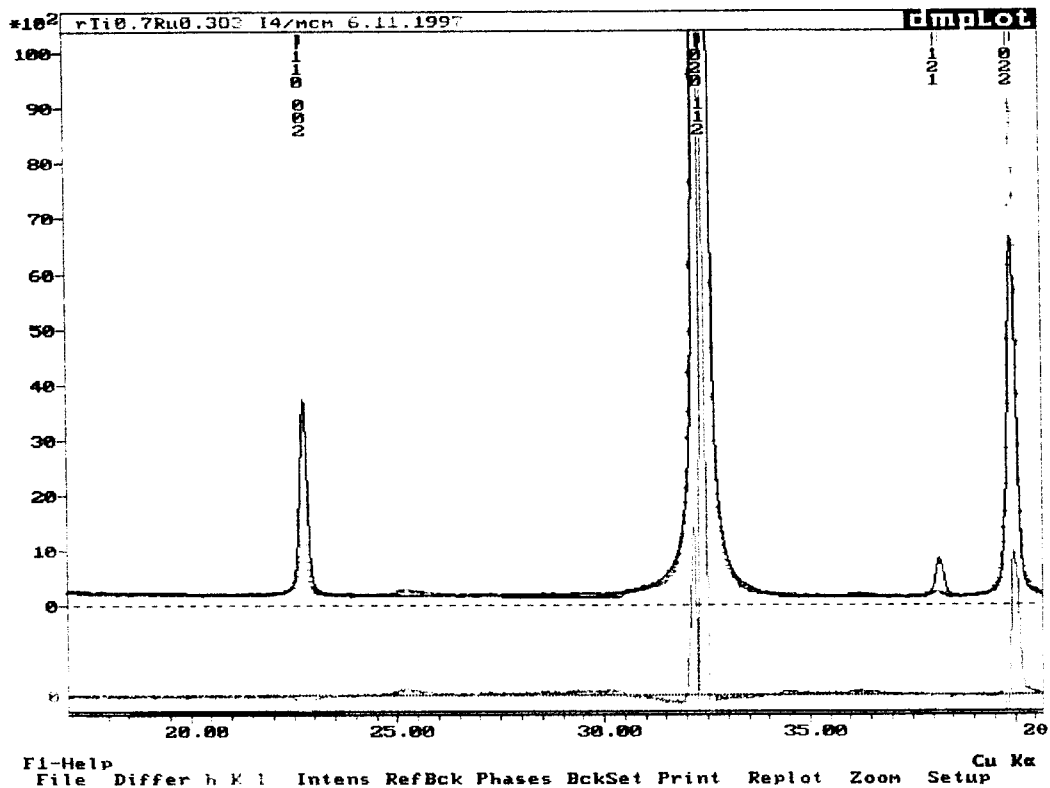


Figura 4.3.3: Região ampliada do difratograma para  $x = 0.30$  ajustado com o grupo espacial  $I4/mcm$

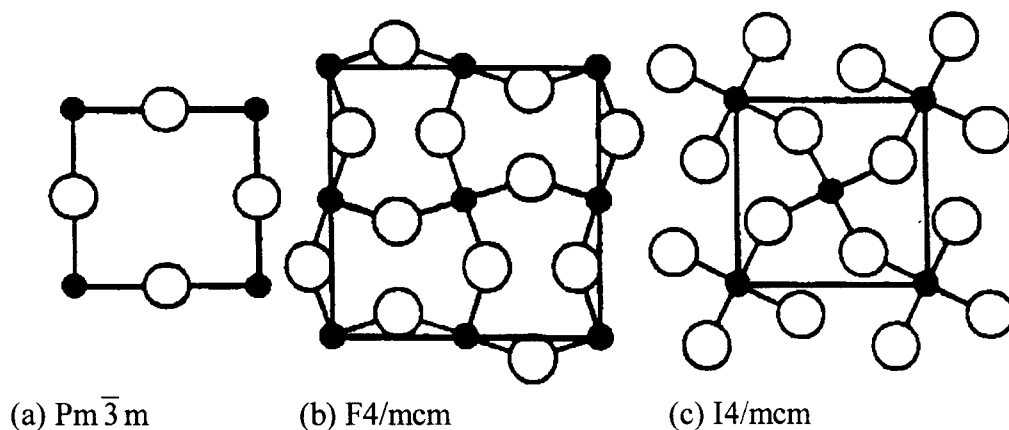


Figura 4.3.4: Simetria após uma ligeira distorção: (a) cela cúbica primitiva, (b) tetragonal face centrada, (c) tetragonal corpo centrada

A Figura 4.3.4. mostra o comportamento da simetria quando acontece esta ligeira distorção. A primeira estrutura representada é a cúbica primitiva, no plano (001) (a). Após a inclinação, a estrutura passa de cúbica a tetragonal face centrada, de grupo espacial  $F4/mcm$  (b), que não é um grupo espacial padrão. Portanto, a cela

unitária deve ser redefinida para descrever a estrutura em termos do grupo espacial convencional I4/mcm (c). Esta última é corpo centrado e a relação de seus parâmetros com os da centrada nas faces é  $a_I = a_F / \sqrt{2}$  e  $c_I = c_F$ .

Este exemplo ilustra, mais uma vez, o fato de que os resíduos do ajuste por mínimos quadrados não devem ser tomados como critério único na escolha de um modelo estrutural apropriado. Neste caso, as reflexões que determinam a diferença entre a cela cúbica e as chamadas celas distorcidas são suficientemente fracas, a ponto de não exercerem uma influência determinante na magnitude dos resíduos e, assim, faz-se necessária uma análise detalhada das intensidades e das ausências sistemáticas.

Para começar o refinamento da estrutura, tomou-se como modelo inicial o calculado por P. Woodward com o programa POTATO, que é apresentado na Tabela 4.3.2. A fim de comparar o modelo com os resultados de um primeiro refinamento, estes foram incluídos na mesma tabela.

Tabela 4.3.2: Resultados do refinamento preliminar a partir da estrutura modelo de Woodward, (a): modelo, (b) Resultado preliminar (obtido com GSAS):

(a)

Grupo espacial	Parâmetros de cela	Cation A	Cation B	Anions	
I4/mcm (#22 $a^0 a^0 c^0$ )	$a \cong 2^{1/2} a_p$ $b \cong 2^{1/2} a_p$ $c \cong 2a_p$	(4b) $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	(4c) $0, 0, 0$	(4a) $0, 0, \frac{1}{4}$	(8h) $x, x + \frac{1}{2}, 0$ $x \approx \frac{1}{4}$

(b)

Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn	
Sr	.00000	.50000	.25000	1.50(7)	-42M 001	4	SR	1	1.0000	
Ru	.00000	.00000	.00000	0.1(34)	4/M(001)	4	RU	2	.3000	
Ti	.00000	.00000	.00000	18.2(33)	4/M(001)	4	TI	3	.7000	
O2	.00000	.00000	.25000	0.2(7)	422(001)	4	O	4	1.0000	
O1	.394(8)	.894(8)	.00000	31.7(49)	MM2(110)	8	O	5	1.0000	
Lattice constants are										
a = 5.53638(23)		b = A	c = 7.8193(6)	Alpha = 90	Beta = 90	Gamma = 90				
Cell volume = 239.675(25)										
		Bank	Ndata	Sum(w*d**2)	wRp	Rp	wRp	Rp	DWd	Integral
Hstgm	2 PXC	1	4949	3.04614E+05	0.2928	0.2207	0.2928	0.2207	0.064	0.987
Powder	totals		4949	3.04614E+05	0.2928	0.2207	0.2928	0.2207	0.064	
No serial correlation in fit at 90% confidence for $1.914 < DWd < 2.086$										
Reflection data statistics										
Histogram2Type PXC Nobs=120 R(F**2) = .2139										

Todas as tentativas de refinamento dos fatores isotrópicos de vibração térmica dos oxigênios, para qualquer um dos grupos espaciais testados, produziram valores muito altos destes fatores. Isto indica que estes parâmetros não só refletem a vibração térmica dos oxigênios, mas também uma certa desordem nas posições atômicas dos mesmos.

Com o objetivo de determinar a localização correta dos oxigênios, foram realizados cálculos de mapas de Fourier diferença com fatores de estrutura calculados a partir de refinamentos feitos sem átomos de oxigênio, e depois, colocando-os nas posições dos picos com alta diferença de densidade eletrônica. Surgem neste mapa, claramente, um único pico correspondente ao oxigênio O2 e dois picos próximos à região que deveria ser ocupada pelo O1 e que, após a comprovação por meio de cálculos de distâncias e ângulos, foram admitidos como duas novas posições para os átomos inicialmente designados como O1, que se encontram nos quatro vértices equivalentes do octaedro. Na Tabela 4.3.3 (a) o pico 1 corresponde ao Sr e o pico 2 está na posição ideal para o O2. Os picos 3 e 9 em (a) estão em torno da posição ideal para o O1.

Tabela 4.3.3: Comparação dos resultados dos cálculos de Fourier diferença, onde  $\Delta\rho$  é a diferença de densidade eletrônica em elétrons/Å<sup>3</sup>.

Pico	(a) Sem oxigênios				(b) Com 4 oxigênios, um incorreto				(c) Com três oxigênios, final			
	$\Delta\rho$	x	y	z	$\Delta\rho$	X	y	z	$\Delta\rho$	x	y	z
1	25.200	.5000	.0000	.2500	6.453	.5000	.0000	.2500	3.395	.5000	.0000	.2500
2	14.004	.0000	.0000	.2500	1.609	.3093	.1907	.0602	.774	.2893	.2107	.0624
3*	13.814	.2500	.2500	.0000	1.385	.0000	.0000	.2500	.756	.0000	.0000	.2500
4	2.404	.0000	.0000	.0000	1.217	.6167	.1167	.1371	.727	.3207	-.0050	.1611
5	2.189	.3502	.0000	.0000	1.057	.3306	-.0040	.1596	.636	.5000	.0000	.0941
6	1.818	.6196	.1196	.1300	.813	.0000	.0000	.0900	.582	.0000	.0000	.1106
7	1.818	.3804	.1196	.1300	.473	.3405	.0558	.0000	.534	.3577	.1423	.2535
8	1.236	.1965	.0000	.0992	.408	.8047	.0390	.0905	.495	.2036	-.0055	.0000
9*	1.208	.2500	.2500	.1811					.445	.1820	.1851	.2014
10	.703	.5000	.0000	.0837					.345	.1078	.1158	.0838
Rwp = .3595, Rp = .2689 R(F**2) = .3035				Rwp = .1592, Rp = .1057 R(F**2) = .0656				Rwp = .1294, Rp = .0873 R(F**2) = .0383				

Este resultado é ilustrado na Figura 4.3.5, que mostra em (a) um mapa de Fourier diferenças de uma seção em que aparecem os picos de diferença de densidade eletrônica correspondentes aos átomos de rutênio e aos quatro oxigênios das bases das pirâmides. A Figura 4.3.5 (b) apresenta os dois possíveis octaedros, girados em  $8.5^\circ$  um em relação ao outro, e cujos vértices das bases estão formados por oxigênios situados nas duas possíveis posições designadas como O11 e O12, com uma distância de  $0.45 \text{ \AA}$  entre si. Na Tabela 4.3.3. estabelece-se uma comparação entre as diferenças de densidades eletrônicas obtidas sem oxigênio, com oxigênios em quatro posições diferentes e com o resultado final com três posições diferentes. Neste último já se podem observar os menores resíduos e as menores diferenças de densidade eletrônica, certamente resultantes da maior concordância entre os fatores de estrutura calculados e observados.

Ao chegarmos neste ponto, devemos prestar especial atenção ao grupo Pnma, que é a simetria do  $\text{SrRuO}_3$ , o outro extremo da série. A ampliação dos difratogramas da Figura 4.3.6. mostra a evolução do sistema com o aumento da concentração de Ru. Nela podemos observar o aparecimento da reflexão com  $d = 3.517 \text{ \AA}$ , já a partir da composição com 15% de Ru, ainda que com baixíssima intensidade, em torno de 0.5%. Esta reflexão é indexada como (111) sendo proibida nos grupos cúbico  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  e tetragonal  $\text{I4/mcm}$ , porém permitida no Pnma. Sua presença indicaria a simetria Pnma desde  $x = 0.05$ , se não fosse pela ausência das outras reflexões devidas às inclinações dos octaedros ((031), (112), (211), (201), (102) e (210)). Elas começam a aparecer claramente só a partir de  $x = 0.33$ , no caso da (211), e a partir de  $x = 0.40$ , no caso de (201) e (210), como se ilustra nessa figura.



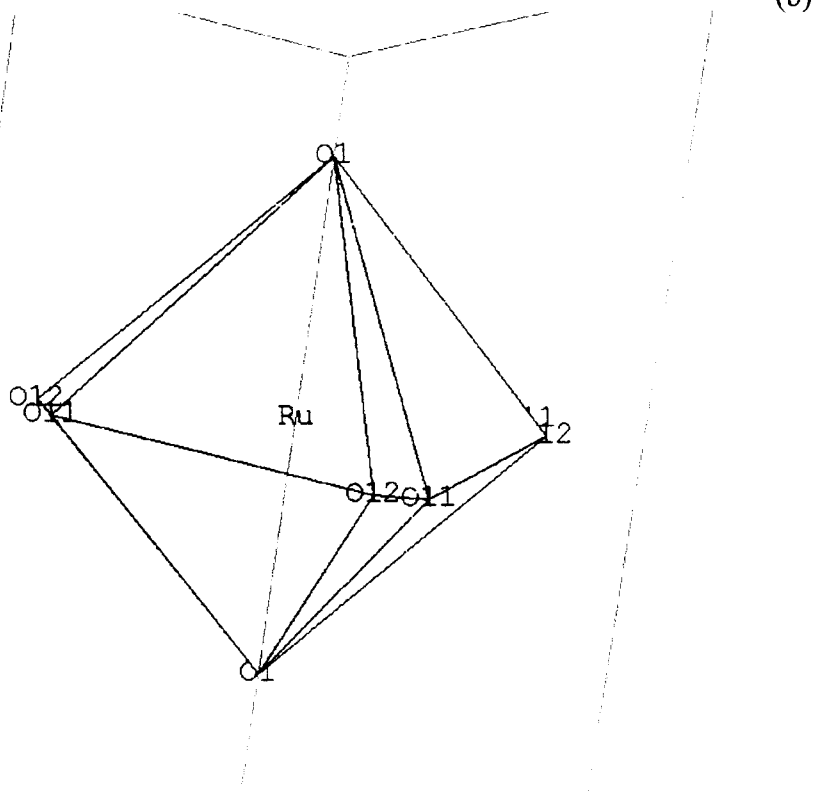
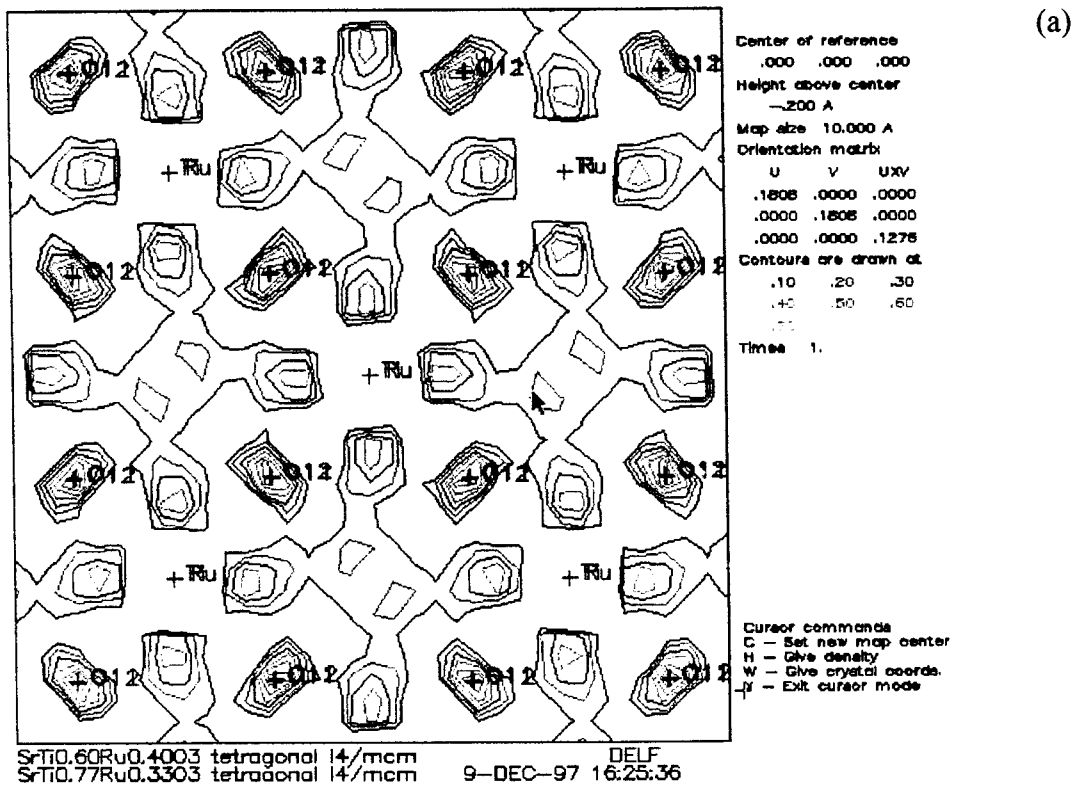
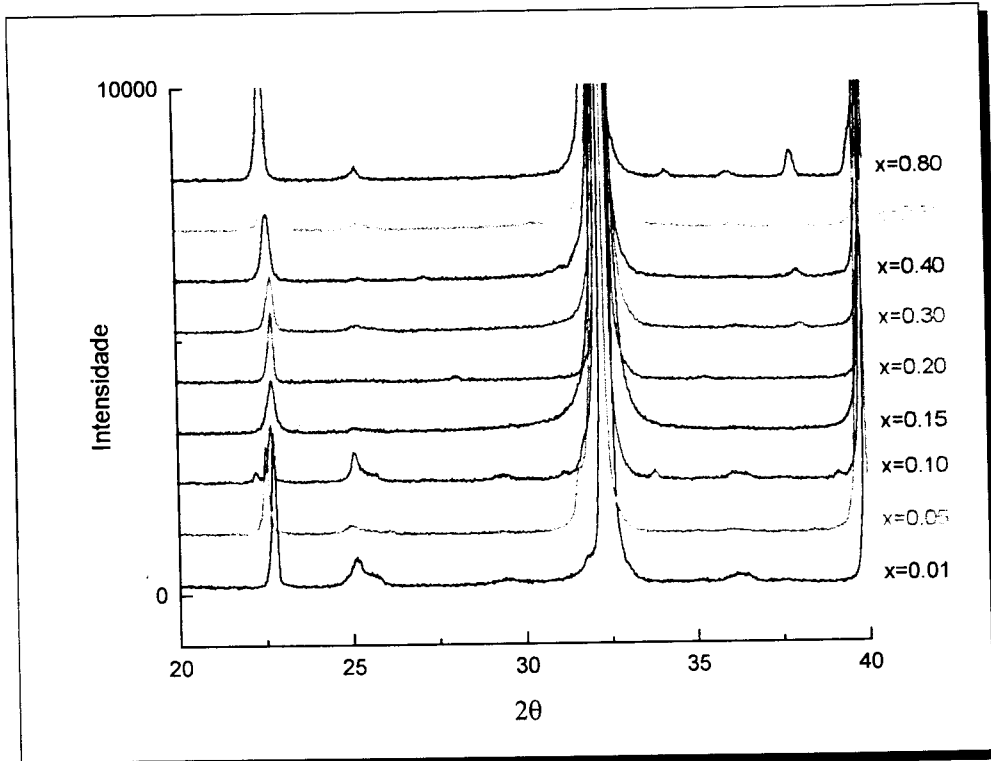


Figura 4.3.5.: Localização dos átomos de oxigênio (a) Mapa de Fourier diferenças obtido com GSAS, observe-se que a altura do mapa (height = - 0.20) está próxima da coordenada z do pico número 9 (0.1811) da Tabela 4.3.3. (b) Representação dos dois possíveis octaedros a partir do refinamento com GSAS.

(a)



(b)

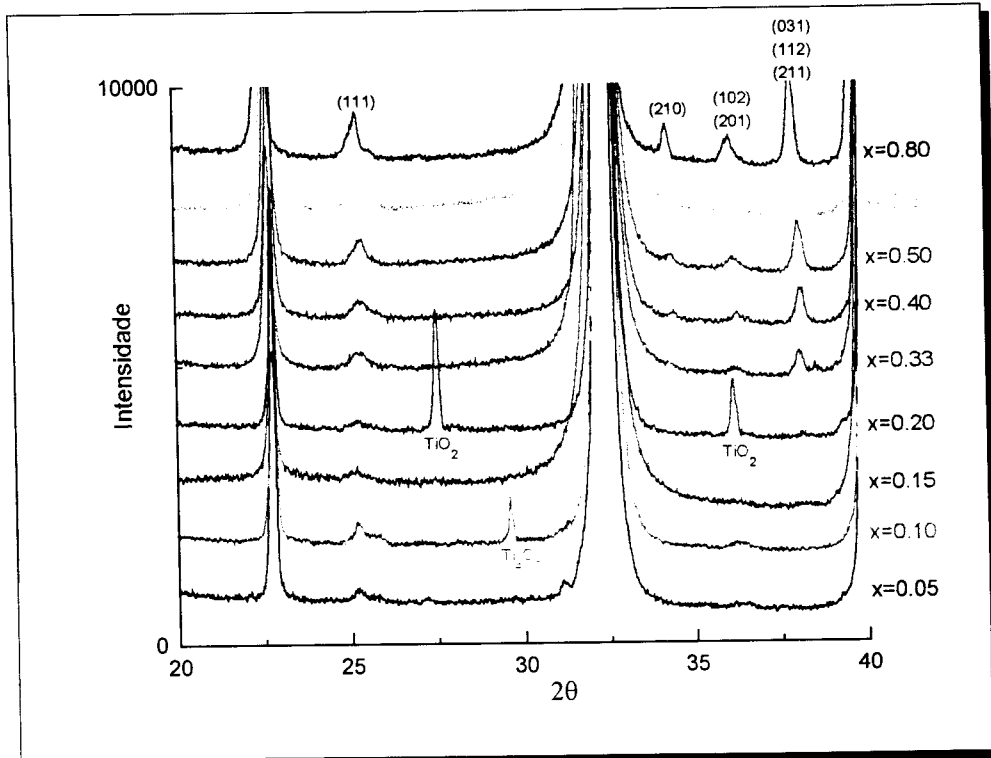


Figura 4.3.6: Coletas de dados de difração em dois grupos diferentes de amostras de  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ . (a) Primeira coleta (tubo selado) (b) Segunda coleta (gerador de ânodo rotatório)

Resta, portanto, só uma explicação para a presença da reflexão com  $d = 3.517\text{\AA}$ : a coexistência de duas fases com simetria cúbica ou tetragonal e ortorrômbica. Com vistas a verificar esta possibilidade, foi realizado o refinamento da estrutura com  $x = 0.33$ , partindo-se de um modelo composto por duas fases em iguais proporções – uma com simetria tetragonal  $I4/mcm$  e outra com simetria ortorrômbica  $Pnma$ . Como resultado obtiveram-se os menores resíduos e o melhor ajuste de perfil, apresentados na Tabela 4.3.4 e na Figura 4.3.7. A fase com simetria ortorrômbica revelou ser a minoritária, com 34.21% (“Phase fraction” = 0.69772), e a fase com simetria tetragonal, a majoritária, com 65.79% (“Phase fraction” = 1.3418). O refinamento dos fatores de ocupação dos átomos de Ru e Ti indica composições diferentes; ou seja, a fase  $Pnma$  possui 69.87% de Ru e 30.13% de Ti, e a fase com  $I4/mcm$  possui 18.30% de Ru e 81.70% de Ti. A soma das composições resulta em 35.94% de Ru e 64.05% de Ti, que é, dentro dos limites do erro, a composição esperada para esta amostra.

Esta análise quantitativa sugeriu a possibilidade de que a síntese, na realidade, não tivesse resultado numa solução sólida, mas numa mistura dos compostos puros  $SrRuO_3$  e  $SrTiO_3$ . Esta possibilidade foi analisada, realizando um refinamento com dita mistura como modelo de partida, cujos resultados se apresentam na Tabela 4.3.5.

Além de piores resíduos, durante todo o refinamento, as percentagens de ambas as fases convergiram em valores quase constantes de aproximadamente 84% e 15%, para a fase cúbica e a ortorrômbica respectivamente, que não correspondem à composição da amostra de acordo com o processo de obtenção. Os fatores de vibração térmicos do Ti na fase cúbica e do Sr na fase ortorrômbica não puderam ser refinados, pois tenderam a valores negativos e portanto tiveram que ser fixados. Estes

fatos fizeram com que fosse finalmente excluída a possibilidade da mistura de fases puras.

Tabela 4.3.4.: Resultados dos refinamentos de duas fases para  
(a)  $\text{SrTi}_{0.66}\text{Ru}_{0.33}\text{O}_3$  e (b)  $\text{SrTi}_{0.60}\text{Ru}_{0.40}\text{O}_3$

(a)

Space group I 4/m c m The lattice is centric I-centered tetragonal Laue symmetry 4/mmm Multiplicity of a general site is 32  Lattice constants are a = 5.5310(5) b = A c = 7.8133(13) Alpha = 90 Beta = 90 Gamma = 90 Cell volume = 239.04(5)										
Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn	
Sr	.500000	.000000	.250000	0.60(1)	-42M 001	4	SR	1	1.0000	
Ru	.000000	.000000	.000000	1.10(1)	4/M(001)	4	RU	2	0.1830	
Ti	.000000	.000000	.000000	0.50(2)	4/M(001)	4	TI	3	0.8170	
O2	.000000	.000000	.250000	0.30(3)	422(001)	4	O	4	1.0000	
O11	.250000	.250000	.000000	0.20(1)	MM2(+0)	8	O	5	0.2000	
O12	.754(4)	.254(4)	.000000	2.10(7)	MM2(110)	8	O	6	0.1830	
Space group P n m a The lattice is centric primitive orthorhombic Laue symmetry mmm Multiplicity of a general site is 8  Lattice constants are a = 5.52994(26) b = 7.8247(5) c = 5.55330(24) Alpha = 90 Beta = 90 Gamma = 90 Cell volume = 240.41(22)										
Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn	
Sr	.0009(4)	.250000	.002(11)	0.60(5)	M(010)	4	SR	1	1.0000	
Ru	.000000	.000000	.500000	0.70(6)	-1	4	RU	2	0.6987	
Ti	.000000	.000000	.500000	0.10(4)	-1	4	TI	3	0.3013	
O1	.484(1)	.102(1)	.958(1)	8.20(1)	1	8	O	4	0.0195	
O2	.458(32)	.250000	.038(11)	5.40(1)	M(010)	4	O	5	1.0000	
O12	.239(49)	.515(20)	.218(29)	0.40(4)	1	8	O	6	0.9805	
Rwp = 6.92% Rp = 4.26% R(F**2) = 3.26%										

Tabela 4.3.4.: Resultados dos refinamentos de duas fases para

(a)  $\text{SrTi}_{0.66}\text{Ru}_{0.33}\text{O}_3$  e (b)  $\text{SrTi}_{0.60}\text{Ru}_{0.40}\text{O}_3$

(b)

<p>Space group I 4/m c m                      The lattice is centric I-centered tetragonal Laue symmetry 4/mmm                      Multiplicity of a general site is 32</p> <p>Lattice constants are  <math>a = 5.52780(5)</math> <math>b = A</math> <math>c = 7.82974(23)</math>  <math>\text{Alpha} = 90</math> <math>\text{Beta} = 90</math> <math>\text{Gamma} = 90</math>                      Cell volume = 239.251(7)</p>									
Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Sr	.500000	.000000	.250000	.78(2)	-42M 001	4	SR	1	1.0000
Ru	.000000	.000000	.000000	1.29(2)	4/M(001)	4	RU	2	.2108
Ti	.000000	.000000	.000000	.22(1)	4/M(001)	4	TI	3	.7892
O1	.000000	.000000	.250000	.03(5)	422(001)	4	O	4	1.0000
O11	.250000	.250000	.000000	2.24(2)	MM2(+ -0)	8	O	5	.5000
O12	.7736(33)	.2736(33)	.000000	2.25(17)	MM2(110)	8	O	6	.5000
<p>Space group P n m a                      The lattice is centric primitive orthorhombic Laue symmetry mmm                      Multiplicity of a general site is 8</p> <p>Lattice constants are  <math>a = 5.52587(4)</math> <math>b = 7.8342(7)</math> <math>c = 5.55624(18)</math>  <math>\text{Alpha} = 90</math> <math>\text{Beta} = 90</math> <math>\text{Gamma} = 90</math>                      Cell volume = 240.535(28)</p>									
Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Sr	.0009(15)	.250000	.0024(13)	.29(1)	M(010)	4	SR	1	1.0000
Ru	.000000	.000000	.500000	.240(24)	-1	4	RU	2	.8038
Ti	.000000	.000000	.500000	.03(2)	-1	4	TI	3	.1962
O1	.196(21)	.059(16)	.815(16)	6.05(3)	1	8	O	4	.3736
O2	.494(9)	.250000	.053(6)	3.43(2)	M(010)	4	O	5	1.0000
O12	.257(7)	.496(7)	.235(13)	.83(9)	1	8	O	6	.6684
<p>Rwp = 6.13%                      Rp = 4.45%  <math>R(F^{**2}) = 3.64\%</math></p>									

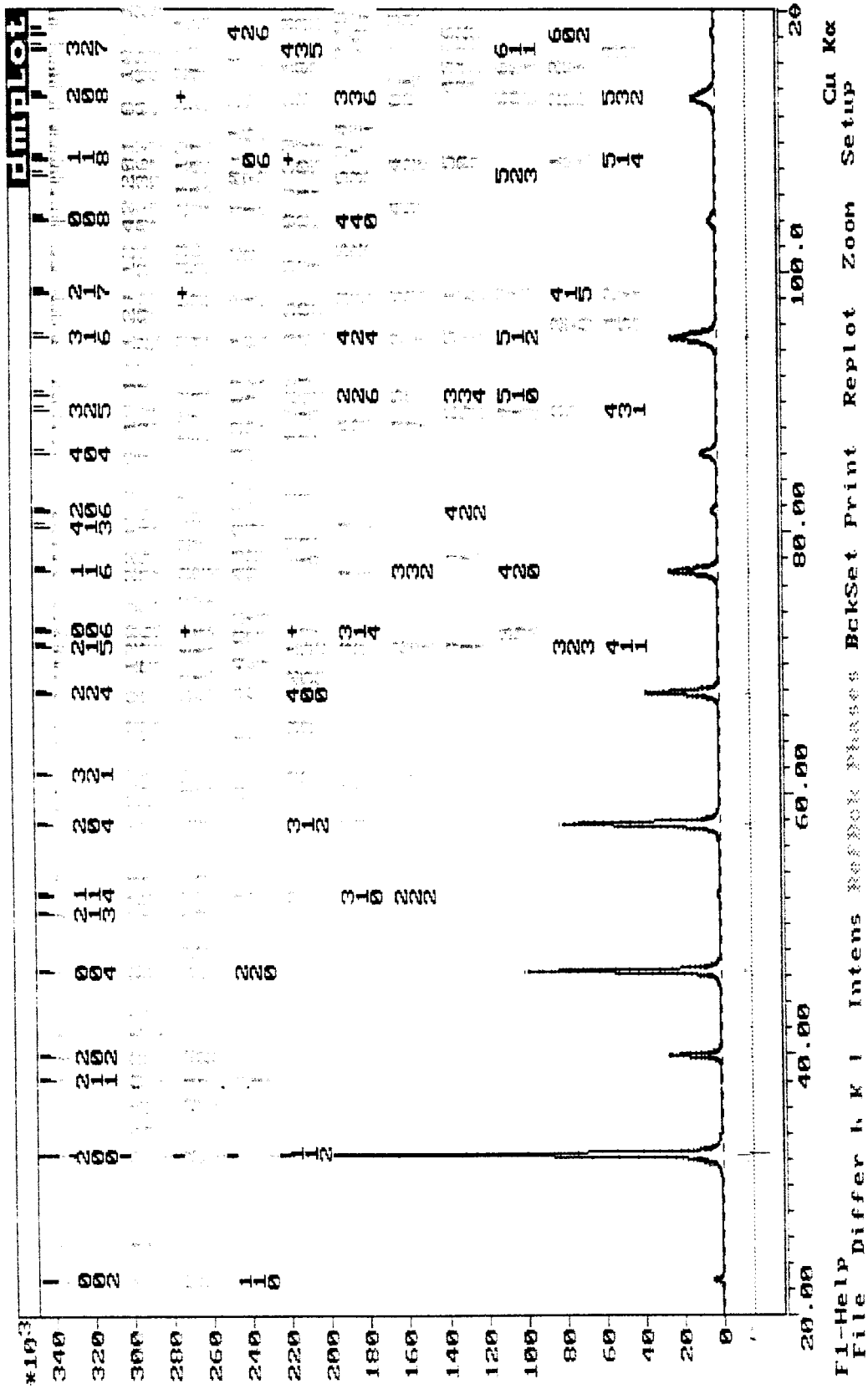


Figura 4.3.7: Refinamento final do  $\text{SrTi}_{0.67}\text{Ru}_{0.33}\text{O}_3$ , admitindo a presença de duas fases.

Tabela 4.3.5: Resultados dos refinamentos para SrTi<sub>0.67</sub>Ru<sub>0.33</sub>O<sub>3</sub>, partindo do modelo da soma de duas fases puras

<p>Space group P m -3 m                      The lattice is centric primitive cubic Laue symmetry m3m                      Multiplicity of a general site is 48</p> <p>Lattice constants are                      a = 3.91158(6) b = A c = A                      Alpha = 90 Beta = 90 Gamma = 90                      Cell volume = 59.8488(16)</p>									
Name	X	Y	Z	Ui/Ui*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Sr	.000000	.000000	.000000	3.29(6)	M3M	1	SR	1	1.0000
Ti	.500000	.500000	.500000	.1(1)	M3M	1	TI	2	1.0000
O	.000000	.500000	.500000	.04(19)	4/MMM100	3	O	3	1.0000
<p>Space group P n m a                      The lattice is centric primitive orthorhombic Laue symmetry mmm                      Multiplicity of a general site is 8</p> <p>Lattice constants are                      a = 5.5254(8) b = 7.8273(14) c = 5.5459(7)                      Alpha = 90 Beta = 90 Gamma = 90                      Cell volume = 239.86(6)</p>									
Name	X	Y	Z	Ui/Ui*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Sr	.0009(14)	.250000	.0024(16)	.10(9)	M(010)	4	SR	1	1.0000
Ru	.000000	.000000	.500000	1.72(9)	-1	4	RU	2	1.0000
O1	.187(6)	-.070(5)	.801(8)	3.4(10)	1	8	O	3	.86(3)
O2	.494(10)	.250000	.053(9)	1.5(13)	M(010)	4	O	4	1.0000
O12	-.064(159)	.619(67)	.452(169)	40.(18)	1	8	O	5	.13(3)
<p>Rwp = 12.62 %                      Rp = 8.66 %                      R(F**2) = 8.05 %</p>									

A análise realizada para o SrTi<sub>0.67</sub>Ru<sub>0.33</sub>O<sub>3</sub> permitiu dispor de um modelo de partida mais adequado para a composição com x = 0.40, que também pode ser refinada como duas soluções sólidas com simetria tetragonal I4/mcm e Pnma. Os resultados dos refinamentos para as composições com x = 0.33 e x = 0.40 estão na Tabela 4.3.4 (b).

A comparação entre as coletas de ambos os grupos de amostras indica que em alguns casos não se consegue sintetizar uma solução sólida única e pura, como está ilustrado na Figura 4.3.6. O exemplo claro disto é a composição com  $x = 0.20$ , que na primeira coleta (tubo selado) não apresenta indícios da presença da fase Pnma, já que não aparece a reflexão (111), que, no entanto, aparece muito ligeiramente na segunda coleta (gerador de ânodo rotatório).

Outra característica das flutuações no processo de síntese é a permanência residual de óxidos de titânio, cujas reflexões foram identificadas e expostas na Tabela 4.3.6. Apesar destas variações no processo de síntese, a segunda coleta evidencia uma regularidade bastante clara na evolução do sistema, que pode resumir-se nos seguintes pontos:

1. Há uma transição suave e continuada do sistema: da simetria cúbica à ortorrômbica, com o incremento da quantidade de Ru.
2. Esta continuidade pode ser claramente descrita por meio da simetria tetragonal intermédia, e pela presença de certa quantidade da fase ortorrômbica, que aumenta continuamente com o incremento da quantidade de Ru.
3. A análise quantitativa realizada para as composições com  $x = 0.33$  e  $x = 0.40$  demonstra que o método conduz à síntese de soluções sólidas e não uma mistura de  $\text{SrRuO}_3$  e  $\text{SrTiO}_3$ , como foi apresentado na Tabela 4.3.5.

Tabela 4.3.6: Oxidos de Titânio

$\text{Ti}_4\text{O}_7$		observada	$\text{TiO}_2$		observada
d/Å	I/I <sub>max</sub>		d/Å	I/I <sub>max</sub>	
3.38	100		3.52	100	$x = 0.20$
3.02	100	$x = 0.10$	1.89	40	
2.816	100		2.378	20	$x = 0.20$



#### 4.4 Compostos com $0.50 \leq x \leq 1$

A partir da composição com  $x = 0.50$ , a estrutura já pode ser refinada com o grupo espacial  $Pnma$ , que apresenta inclinações dos octaedros em torno dos três eixos, como indica seu sistema de inclinação de Glazer  $a^+b^-b^-$ . Nossos resultados corroboram a conclusão de Woodward sobre a estrutura  $GdFeO_3$ , de que dois dos ângulos tendem a ser muito semelhantes em magnitude e opostos em direção. Os parâmetros da cela, o volume e as distâncias interatômicas crescem a medida que aumenta a substituição do íon  $Ti^{4+}$  pelo íon  $Ru^{4+}$ , como acontece nas celas cúbicas. A figura 4.4.1. e as tabelas 4.2.2. e 4.2.3 mostram este crescimento.

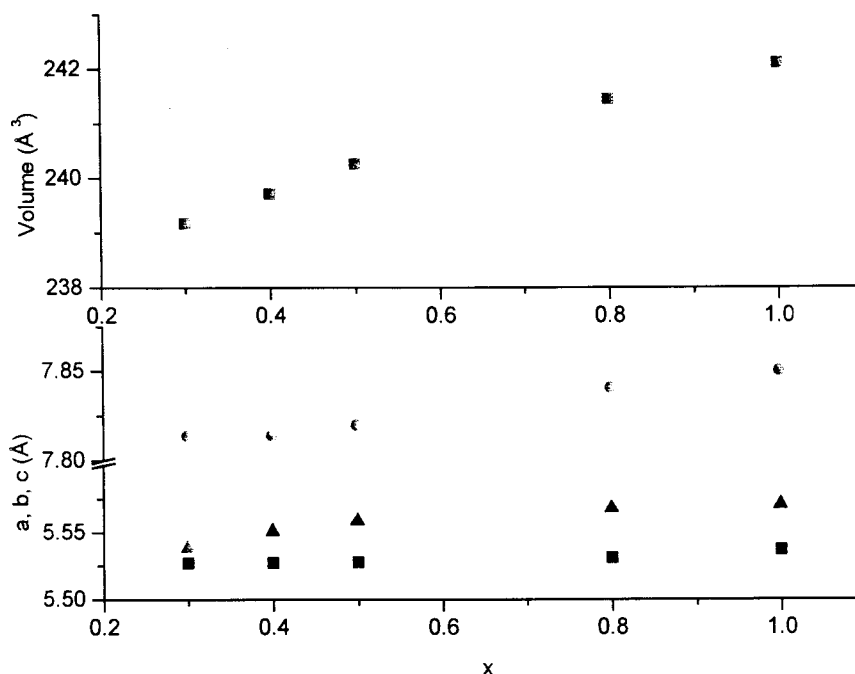


Figura 4.4.1: Variação dos parâmetros de rede e do volume das celas ortorrômbicas e tetragonais ( $0.30 \leq x \leq 1$ ), com o incremento da substituição de Ti por Ru, nas amostras da primeira coleta.

Os ângulos  $Ti/Ru - O - Ti/Ru$  decrescem com o aumento de  $x$ , desde aproximadamente  $180^\circ$  para as celas cúbicas até  $165.8(7)^\circ$  para o  $SrRuO_3$

ortorrômbico (tabela 4.2.3). Este último valor está em concordância com Kobayashi et al. [11], [12] (veja-se Figura 4.4.2 ) e o comportamento é similar ao de outras soluções sólidas de perovskitas cúbicas, nas quais é substituído o primeiro íon e não o segundo, como neste trabalho. Em ambos casos, os octaedros  $\text{RuO}_6$  estão inclinados e o ângulo das cadeias de octaedros em forma de zig-zag cresce com o incremento da substituição do íon, desde uma simetria ortorrômbica “cúbica” “menos distorcida” até uma “mais distorcida”. Os ângulos Ti/Ru - O - Ti/Ru não apresentam desvio significativo de  $90^\circ$  e  $180^\circ$ , o qual indica que os octaedros  $\text{RuO}_6$  não apresentam distorções consideráveis dentro do intervalo do erro angular, que pode chegar até os décimos de grau, se são refinados, simultaneamente, todas as coordenadas atômicas e os parâmetros de rede. Isto também concorda com os resultados de Kobayashi et al. para outros compostos [11].

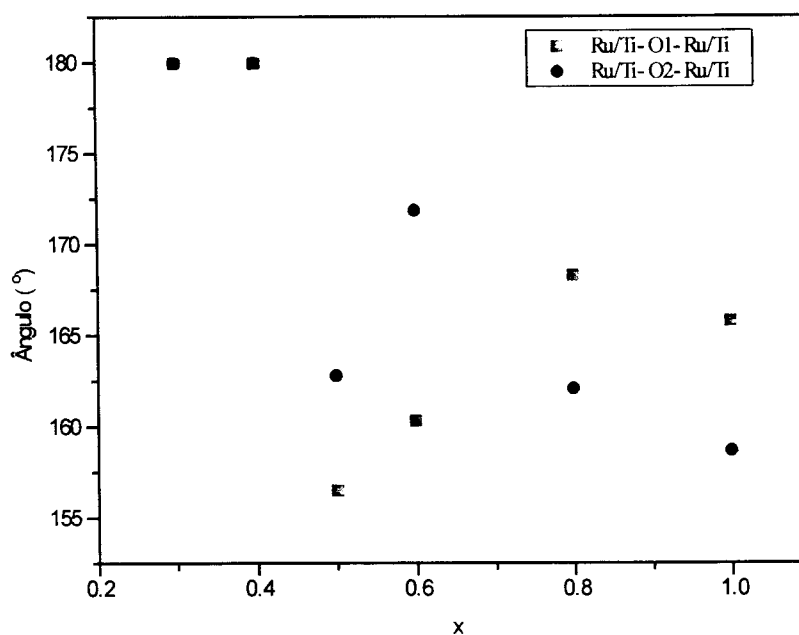


Figura 4.4.2: Ângulos interatômicos das celas tetragonais e ortorrômbicas ( $0.30 \leq x \leq 1$ )

## 4.5 Estudo da estrutura eletrônica das soluções sólidas $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$

Com o propósito de estudar as mudanças, na estrutura eletrônica, causadas pela substituição de Ti por Ru, foram coletados espectros de foto-emissão (PES) e absorção de raios X (XAS) com resoluções de energia de 0,3 eV e 0,5 eV, respectivamente. As coletas foram realizadas utilizando radiação síncrotron na linha de feixe PGM do laboratório CAMD/LSV, em colaboração com o grupo de espectroscopia XAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em particular do Dr. Miguel Abbate.

Os espectros coletados são mostrados nas Figuras 4.5.1 e 4.5.2. Em ambas figuras pode-se observar, claramente, o “band gap” característico de um isolante diamagnético para o  $\text{SrTiO}_3$ , situado entre os níveis de energia 2p do Oxigênio e 3d do Titânio, e com uma energia de aproximadamente 3,2 eV. Com o incremento da concentração de Ru aparece a banda correspondente a seu nível de energia 4d, crescendo monotonicamente dentro do “band gap” do  $\text{SrTiO}_3$ .

Se comparar-mos este resultado com os obtidos a partir da análise estrutural por difração de raios X, pode-se observar que existe correspondência entre ambos, especialmente, a partir da composição  $x = 0,20$ , onde começa a apresentar-se o crescimento monotônico das reflexões da distorção ortorrômbica, causadas por ligeiras inclinações dos octaedros Ru-O<sub>6</sub>. Para ilustrar esta correspondência podem-se comparar as Figuras 4.3.6, 4.5.1 e 4.5.2. O aparecimento desta distorção, devida somente à presença do Ru, e a diferença de energia potencial entre os sítios octaédricos ocupados pelo  $\text{Ru}^{4+}$  e os ocupados pelo  $\text{Ti}^{4+}$ , são as condições que permitem a existência de uma densidade finita de estados energéticos no nível de Fermi.

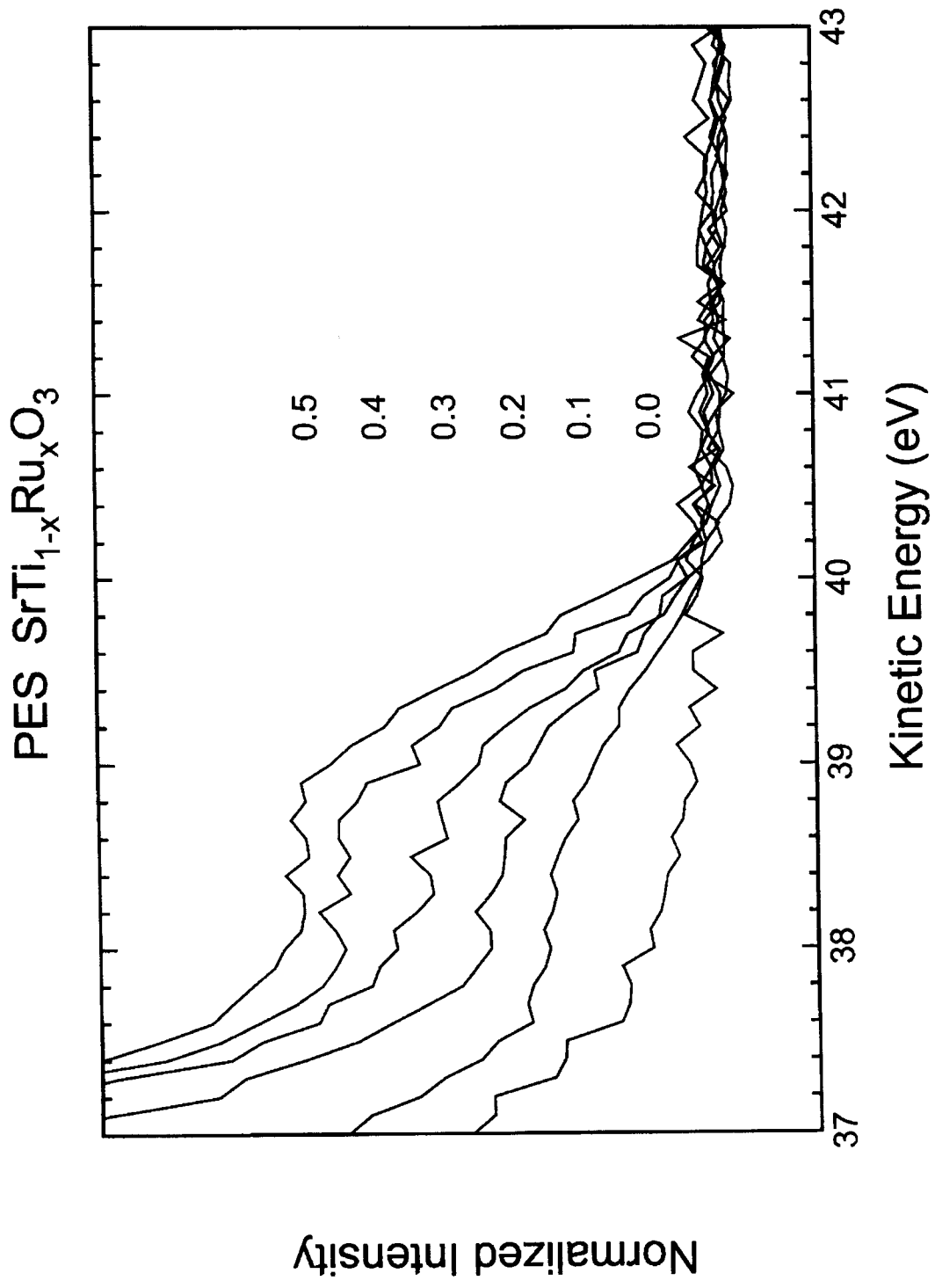


Figura 4.5.1: Espectro de foto-emissão

O 1s XAS  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$

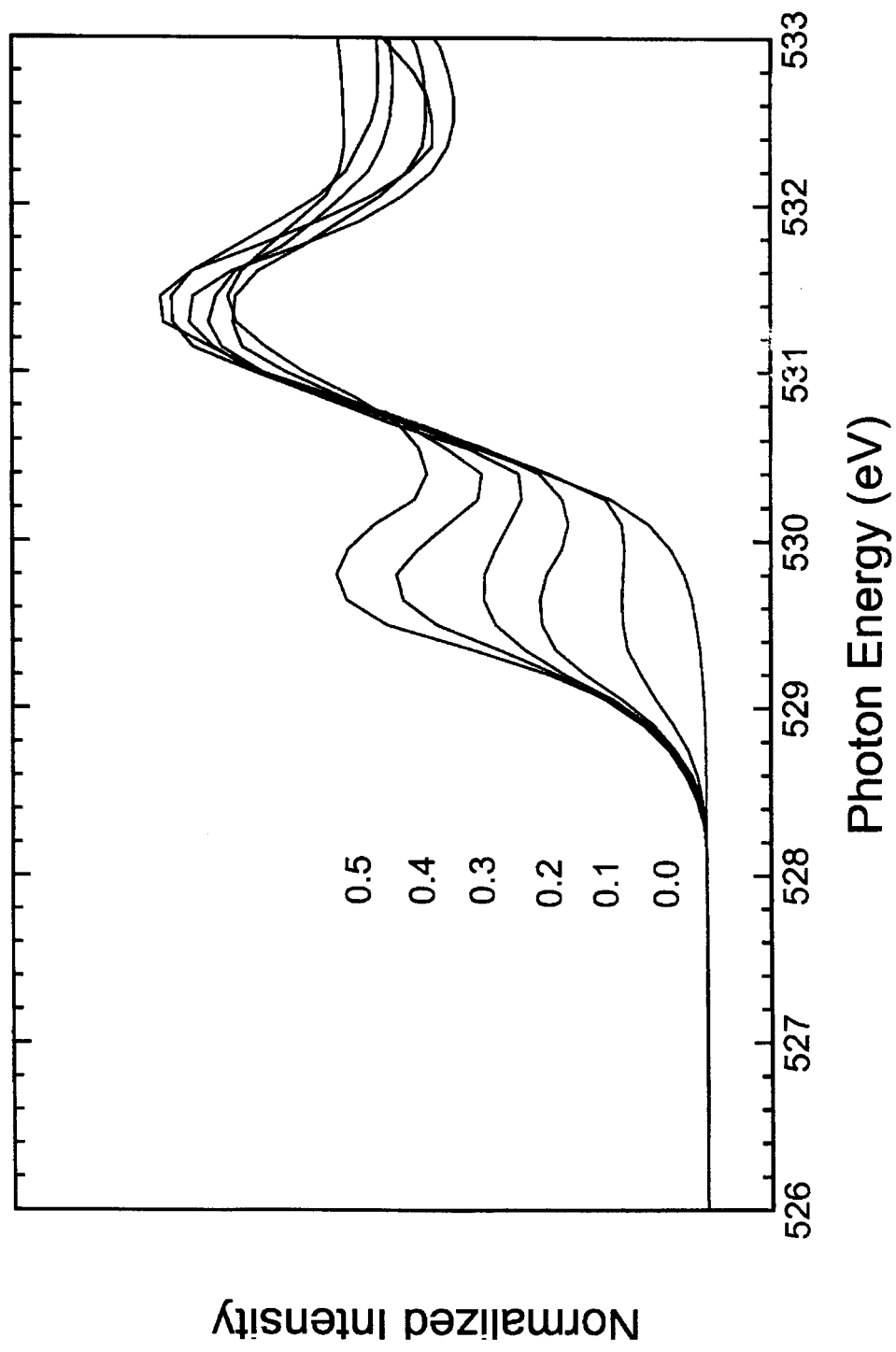


Figura 4.5.2: Espectro de absorção de raios X

#### 4.6 Estudo da condutividade elétrica

Um detalhado estudo das propriedades elétricas do sistema foi realizado em colaboração com o Laboratório de Polímeros do IFSC. Este estudo permitiu descrever e explicar a correlação entre ditas propriedades e a estrutura cristalina destas cerâmicas, a partir dos resultados deste trabalho e de um modelo de mecanismo de condutividade proposto por Bianchi, R. [58].

Para as medidas de condutividade elétrica complexa utilizou-se um impedanciômetro Solartron, Modelo 1260 Impedance/ Gain Phase Analyser, ligado a um estabilizador de voltagem 1kV e a um filtro de linha. O aparelho é controlado digitalmente por um microprocessador e funciona com técnicas analógicas que permitem a obtenção da impedância, capacitância e admitância de um amostra em função da frequência de um potencial elétrico oscilante, onde as grandezas em fase e fora de fase com o campo são obtidas através da defasagem entre o potencial aplicado e a corrente que flui pelo material. As especificações do aparelho permitem amplitude máxima de potencial igual a 3V e intervalo de frequência entre 10  $\mu$ Hz e 10 MHz. O equipamento também é conectado a um microcomputador através de uma placa de comunicação, com protocolo IEE 488, GPIB, facilitando a aquisição dos dados experimentais [58].

Nas medidas elétricas variou-se a frequência da diferença de potencial aplicada, com amplitude 500 mV, e obtiveram-se os valores das componentes da impedância complexa  $Z^*(\omega)$  das amostras. A partir destes dados, calcularam-se as componentes da condutividade através das expressões

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{A} Y'(\omega) \quad (32)$$

$$\sigma'(\omega) = \frac{l}{A} Y''(\omega) \quad (33)$$

onde  $l$  é a espessura e  $A$  a área de metalização de uma amostra de faces planas paralelas,  $\omega$  é a frequência angular de um campo oscilante aplicado e  $Y'$  e  $Y''$  são as componentes real e imaginária da admitância respectivamente, obtidas a partir das componentes da impedância complexa através de

$$Y'(\omega) = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (34)$$

$$Y''(\omega) = \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (35)$$

As Figuras 4.6.1 e 4.6.2 mostram os resultados das medidas de condutividade AC e DC. Em ambos os casos, observa-se um aumento contínuo e monotônico da condutividade, nas composições desde  $x = 0.05$  até  $x = 0.33$ , a partir da qual, as amostras possuem condutividades características de um condutor metálico. Observa-se no gráfico da Figura 4.6.2 que a condutividade  $\sigma_{DC}$  varia linearmente em escala mono-log, desde um valor mínimo de  $6.2 \times 10^{-6} (\Omega m)^{-1}$  até um máximo de  $40 (\Omega m)^{-1}$  para  $x \geq 0.33$ . Para  $x$  intermediários entre estes dois valores, o mecanismo da condutividade foi descrito como uma combinação de um sistema condutivo com um sistema dielétrico [58]. A transição entre ambos comportamentos acontece, justamente, em  $x = 0.33$ , a composição em que começa a transição de simetria cúbica a tetragonal. No entanto, os resultados em DC apresentam uma verdadeira estabilidade do sistema somente a partir de  $x = 0.50$ , a primeira composição caracterizada com simetria puramente ortorrômbica.

Isto permite estabelecer uma correlação entre a condutividade e a estrutura cristalina do sistema. Em primeiro lugar, o aumento monótono da condutividade

desde as baixas concentrações de rutênio se relaciona com o aumento da desordem na localização dos átomos de oxigênio, caracterizada pelos altos valores do fator de vibração térmica deste e pelo aumento da quantidade sítios octaédricos com diferentes potenciais elétricos. As análises estruturais realizadas para as composições com  $x = 0.33$  e  $x = 0.40$  e para o  $\text{SrRuO}_3$  a baixa temperatura indicam que esta desordem de oxigênio é característica na presença de Ru no sítio M e por conseguinte, incrementa-se com o aumento da concentração de Ru.

Em segundo lugar, tem-se a mudança no aumento da condutividade e sua ulterior estabilização, causadas pela presença das fases tetragonal e ortorrômbica, a partir de  $x = 0.33$  e  $x = 0.40$ . Os compostos com simetria ortorrômbica  $\text{Pnma}$  são predominantemente condutores, o que indica que neles predomina o mecanismo de condutividade atribuído à presença do íon  $\text{Ru}^{4+}$ .

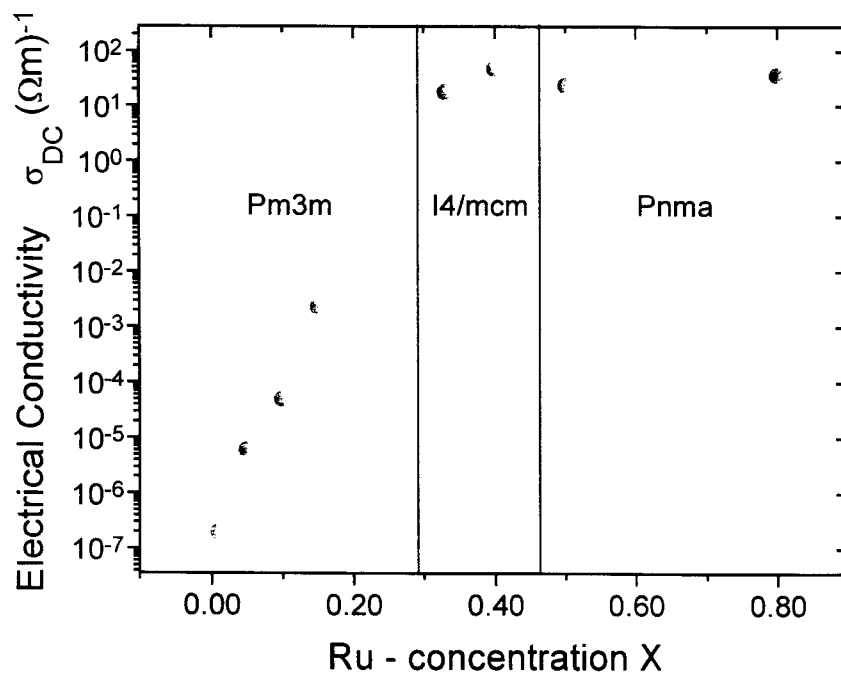


Figura 4.6.1: Medidas de condutividade DC.



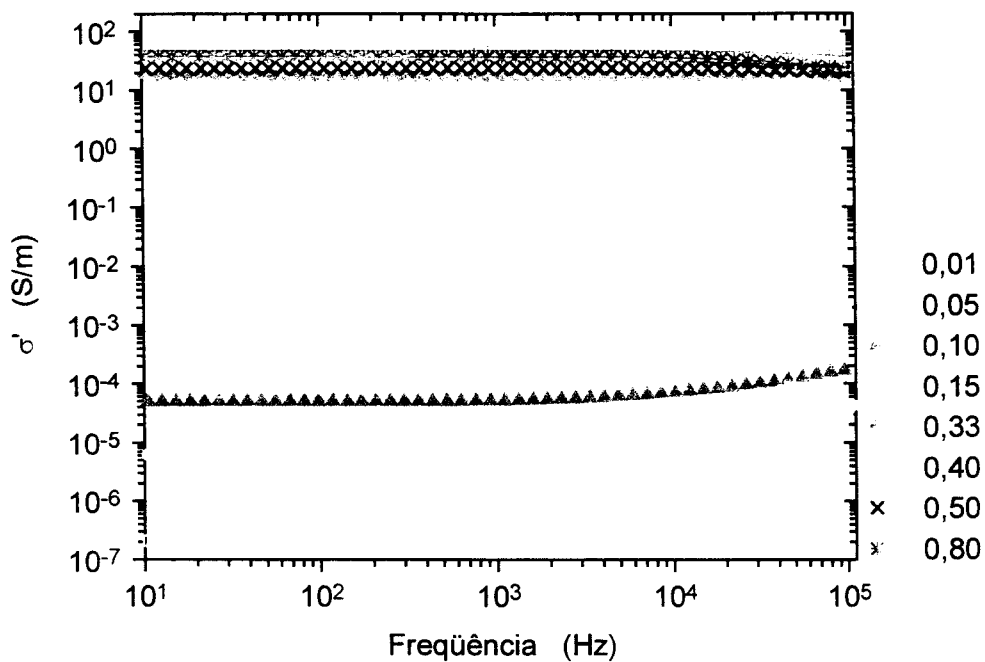


Figura 4.6.2: Medidas de condutividade AC

#### 4.7 Discussão

A Figura 4.7.1 mostra as estruturas dos compostos  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  desenhadas com o programa ATOMS a partir dos resultados obtidos com os refinamentos pelo método de Rietveld. Esta figura ilustra o aumento do número de inclinações, partindo do sistema sem inclinação  $a^0a^0a^0$  para os compostos com  $0 \leq x \leq 0.20$ , passando pelo sistema de uma inclinação  $a^0a^0c^-$  para  $0.30 \leq x \leq 0.40$  e chegando ao sistema de três inclinações  $a^-b^-b^-$  para  $0.50 \leq x \leq 1$ .

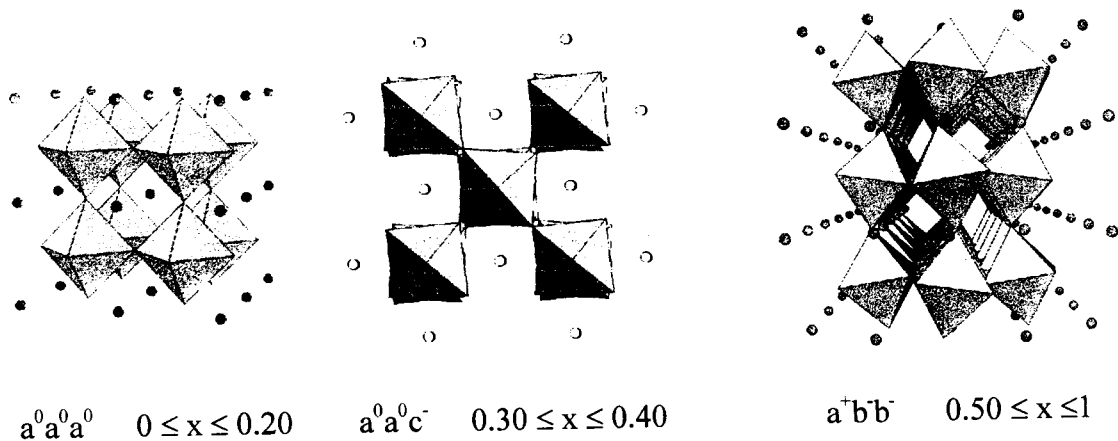


Figura 4.7.1: Estruturas dos compostos  $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$  desenhadas a partir dos resultados obtidos com os refinamentos pelo Método de Rietveld.

Uma característica comum em todos os refinamentos foi o fato de que as posições dos oxigênios puderam ser refinadas só depois de ajustada a posição e o fator de vibração térmica do átomo de Sr. Isto está associado com o fato mencionado por Woodward [1], de que a mudança estrutural mais significativa, causada pela inclinação dos octaedros é a distorção da esfera de coordenação em torno do cátion na posição A, neste caso o Sr, cuja grande diferença em eletronegatividade com o oxigênio, faz com que o enlace entre ambos seja fortemente iônico.

Geralmente, o cátion na posição M é mais electronegativo que o cátion A, o que faz com que as interações M-O sejam ainda mais fortes que as A-O, e portanto a esfera de coordenação em torno do cátion M seja mais estável. No nosso caso temos o  $\text{Ru}^{4+}$  e o  $\text{Ti}^{4+}$  na posição M e, com isto, dois tipos diferentes de esfera de coordenação M-O. Uma das conseqüências são os diferentes valores obtidos para os fatores de vibração térmica do Ti e o Ru, e as flutuações nas distâncias interatômicas M - O.

# Capítulo 5

## ANÁLISE ESTRUTURAL DOS COMPOSTOS $AHfO_3$ (A = Sr, Ca, Ba)

### 5.1 Estrutura do $SrHfO_3$

#### 5.1.1 Refinamento com dados de difração de raios X e nêutrons usando o programa DBWS

O padrão de difração de raios X do  $SrHfO_3$  à temperatura ambiente é mostrado na Figura 5.1.1.1 (a). Ele apresenta uma pequena divergência em relação ao que seria o padrão de uma perovskita cúbica, pois as intensidades das chamadas reflexões de superrede são muito fracas e não se observa nenhum desdobramento. Não obstante, essas reflexões são facilmente observáveis no padrão de difração nêutrons, mostrado na Figura 5.1.1.1 (b). Um exemplo de comparação entre ambos os padrões é mostrado na Figura 5.1.1.2, onde as reflexões (201), (211), (220), (131) e (221) são muito mais intensas no padrão de difração de nêutrons. Os dados de difração de nêutrons para o SH são listados no Anexo 5A. Embora tenha sido possível realizar o refinamento com dados de difração de raios X, este forneceu coordenadas atômicas para os átomos de oxigênio que resultaram em octaedros Hf-O<sub>6</sub> irregulares. A relativamente pequena contribuição dos átomos de oxigênio para as intensidades dos feixes difratados aliada aos altos valores dos fatores de temperatura

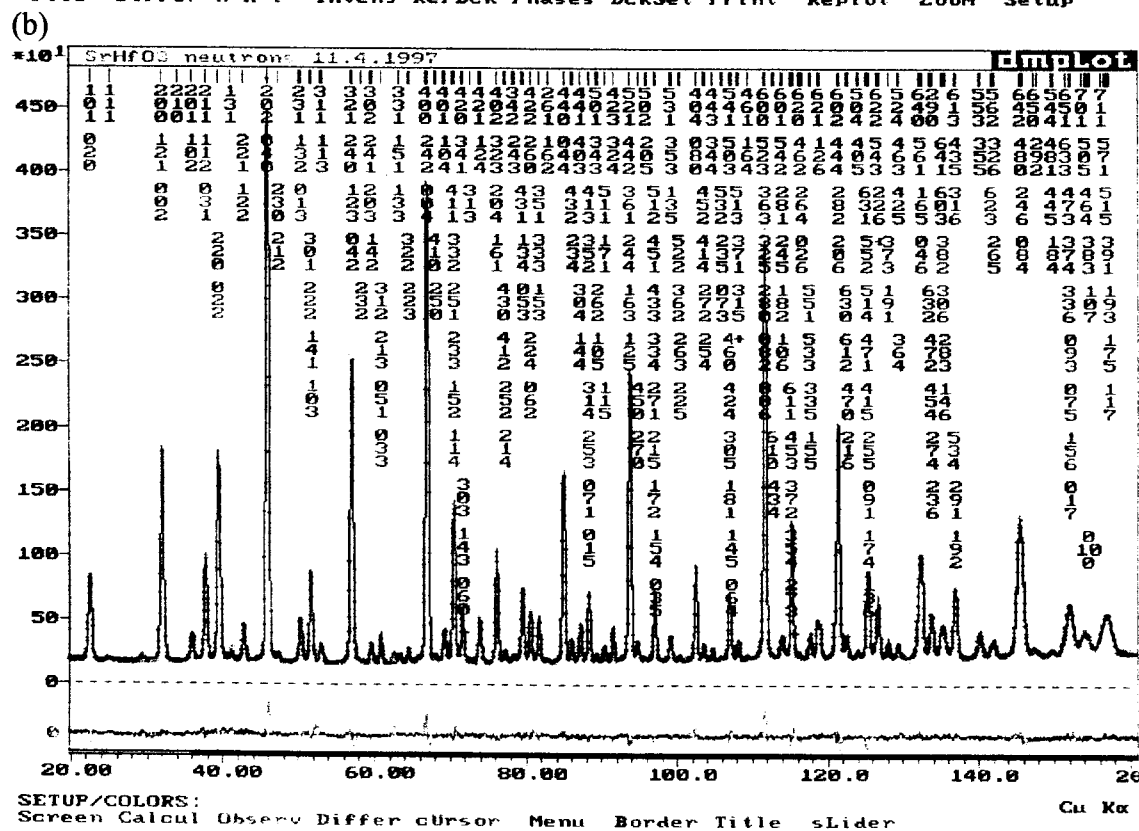
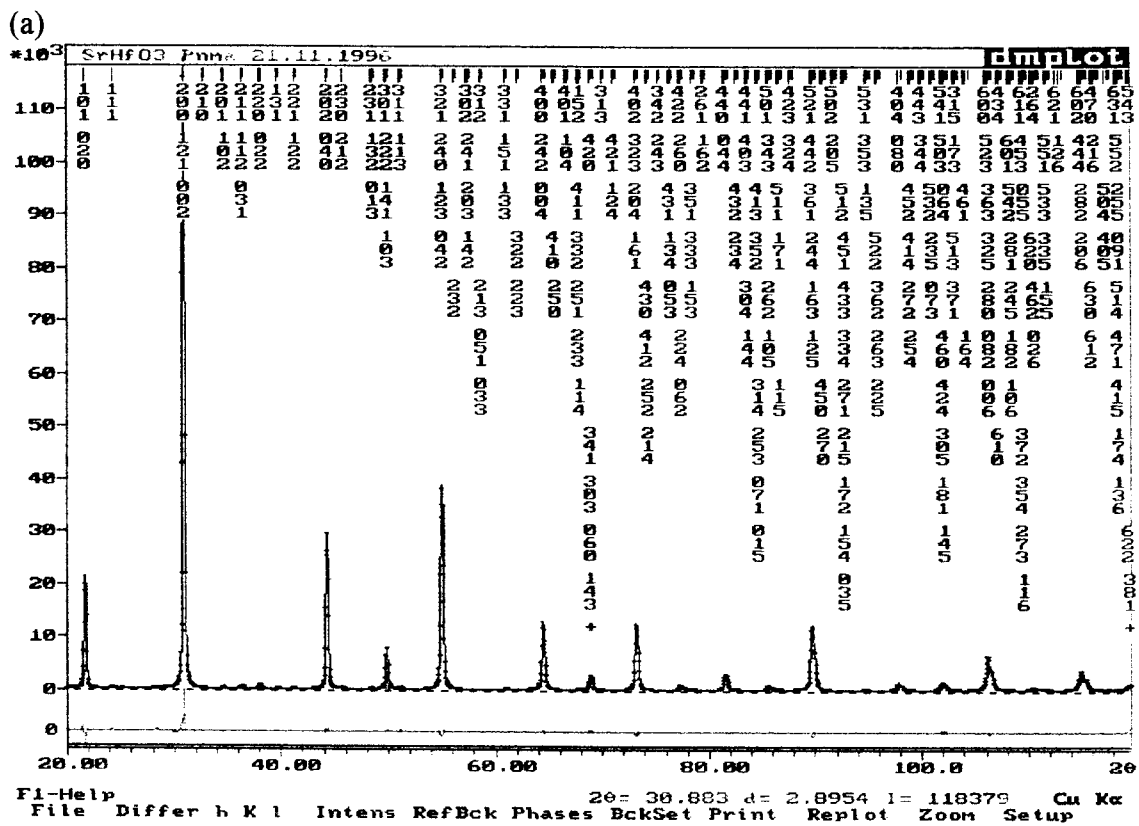


Figura 5.1.1.1: Refinamento da estrutura do SrHfO<sub>3</sub> com DBWS  
 (a) Difratoograma de raios X, (b) Difratoograma de nêutrons



indicam ainda a impossibilidade de estes serem localizados corretamente por meio da difração de raios X (veja-se a Tabela 5.1.1.2).

Para localizar as posições dos átomos de oxigênio foi executada a difração de nêutrons. A estrutura pode ser refinada, em ambos os casos (raios X e nêutrons), com o grupo espacial Pnma. Os detalhes dos refinamentos com o programa DBWS e os parâmetros estruturais estão listados, nas Tabelas 5.1.1.1 e 5.1.1.2, respectivamente.

Tabela 5.1.1.1 Detalhes dos refinamentos de Rietveld com DBWS para SrHfO<sub>3</sub>: nêutrons (e raios X)

grupo espacial	Pnma
Z	4
comprimento de onda (Å)	1.594 (1.5405)
incremento (°)	0.05 (0.05)
intervalo em 2θ (°)	1 - 161 (20 - 119.6)
quantidade de reflexões	290 (219)
quantidade de parâmetros estruturais	16 (16)
quantidade de parâmetros de perfil	6 (6)
quantidade de átomos	4 (4)
R <sub>F</sub>	2.8 (4.5)
R <sub>B</sub>	4.3 (3.8)
R <sub>p</sub>	4.6 (4.9)
R <sub>wp</sub>	6.0 (7.0)

Considerando que as amostras foram obtidas através de reação em estado sólido a altas temperaturas, pode-se aceitar a hipótese de ter-se produzido uma pequena quantidade de vacâncias de oxigênio durante aquele processo, como o indica o refinamento dos fatores de ocupação (SOF) para O1 e O2 (Tabela 5.1.1.2).

O programa POTATO [43] foi usado como auxiliar para classificar o SrHfO<sub>3</sub> como um dos 23 tipos de Glazer que descrevem a inclinação octaédrica nas perovskitas. Obteve-se  $a^-a^-a^-$ , um dos sistemas de inclinação mais comuns. A Tabela 5.1.1.2 revela a concordância entre as coordenadas atômicas e parâmetros de cela calculados com POTATO e os obtidos nos refinamentos. A melhor ilustração de que

não se trata de uma perovskita cúbica são os principais ângulos e distâncias interatômicas, listados na Tabela 5.1.1.3, e uma representação da estrutura do SH, mostrada na Figura 5.1.1.3. A representação foi realizada com o programa Atoms, usando os resultados obtidos a partir da difração de nêutrons.

Tabela 5.1.1.2: Parâmetros estruturais do SrHfO<sub>3</sub> a partir dos refinamentos com dados de raios X e nêutrons e calculados com o programa POTATO.

Par. atômicos.	nêutrons	raios X	calculados
Sr			
x	0.0193(3)	0.0207(6)	0
y	0.25	0.25	0.25
z	-0.0057(8)	-0.0090(9)	0
s.o.f.	0.5	0.5	
B(Å <sup>2</sup> )	0.55(2)	0.45(2)	
Hf			
x	0	0	0
y	0	0	0
z	0.5	0.5	0.5
s.o.f.	0.5	0.5	
B(Å <sup>2</sup> )	0.09(2)	0.208(9)	
O1			
x	0.2808(4)	0.30(1)	0.2164
y	0.0335(2)	0.030(7)	-0.0332
z	0.7168(4)	0.70(1)	0.7825
s.o.f.	0.99(1)	1	
B(Å <sup>2</sup> )	0.55(5)	1.8(1)	
O2			
x	0.4864(4)	0.496(5)	0.4335
y	0.25	0.25	0.25
z	0.0659(7)	0.060(8)	-0.0086
s.o.f.	0.49(1)	0.5	
B(Å <sup>2</sup> )	0.50(8)	1.8(1)	
Pars. de cela			
a	5.7889(2)	5.7870(1)	5.8325
b	8.1716(3)	8.1768(1)	8.1769
c	5.7772(2)	5.7736(8)	5.7321
V (Å <sup>3</sup> )	273.3(3)	272.7(8)	

Tabela 5.1.1.3: Principais distâncias e ângulos interatômicos do SrHfO<sub>3</sub> a partir dos refinamentos de nêutrons (e raios X)

Sr_Sr	4.0427(2)	(4.1037(6))
Sr_Hf	3.4523(1)	(3.4717(9))
Sr_O1	2.8264(1)	
Sr_O1	2.5540(1)	(2.4722(2))
Sr_O2	2.7356(1)	(2.6020(4))
Sr_O2	2.5481(2)	
O1_Hf	2.07027(7)	(2.0901(3))
O1_Hf	2.08853(8)	(2.1359(3))
O2_Hf	2.0796(1)	(2.0533(3))
O1_Hf_O1	179.972(0)	(180.00(2))
O1_Hf_O2	89.402(1)	(90.754(1))
O1_Hf_O2	90.598(1)	(90.844(2))
O2_Hf_O2	180.000(0)	(179.980(1))
Hf_O1_Hf	159.011(1)	(154.228(1))
Hf_O2_Hf	158.448(2)	(160.685(4))

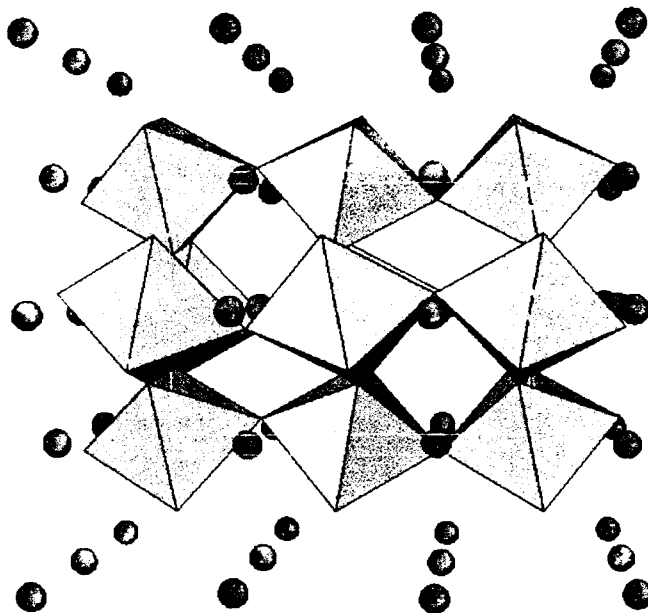


Figura 5.1.1.3: Representação poliédrica do SrHfO<sub>3</sub> a partir do refinamento de Rietveld com dados difração de nêutrons.



### 5.1.2 Refinamento com GSAS

O refinamento da estrutura do  $\text{SrHfO}_3$  foi realizado também, usando as possibilidades do pacote GSAS, de refinar simultaneamente com dois diferentes conjuntos de dados de difração. Considerando que o principal objetivo deste novo refinamento foi observar o melhoramento dos resultados devido à combinação, os ajustes foram realizados, primeiramente, por separado e depois, simultaneamente. Os resultados mostraram claramente a vantagem de combinar diferentes dados, pois o processo foi mais rápido e eficiente, já que, como esperado, os dados de difração de nêutrons permitiram o ajuste das posições e parâmetros de vibração térmica dos oxigênios com muita mais facilidade.

Por sua vez, o refinamento com dados de difração de raios X passou de um falso mínimo, que tinha sido obtido por separado, a valores aceitáveis dos parâmetros de discordância, que se mostram na Tabela 5.1.2.1. Os ajustes simultâneos dos difratogramas de nêutrons e de raios X são mostrados na Figura 5.1.2.1 e na Tabela 5.1.2.2 resumem-se os resultados obtidos com o esse refinamento simultâneo.

Tabela 5.1.2.1: Comparação dos parâmetros de discordância obtidos com ajustes realizados, separada e simultaneamente, com dados de difração de nêutrons e de raios X.

	Refinamento por separado			Refinamento simultâneo		
	Rwp	Rp	R-Bragg	Rwp	Rp	R-Bragg
Nêutrons	13,13	9,74	10,63	12,61	9,08	8,07
Raios X	30,45	22,75	26,8	9,09	5,82	5,48

É importante ressaltar o fato de que este foi o único refinamento, entre todos os apresentados neste trabalho, em que foi possível refinar todas as posições atômicas

e parâmetros de temperatura sem fixar parâmetros, nem colocar restrições nas distâncias interatômicas; obtendo-se, além disso, resultados aceitáveis imediatos quanto a distâncias e ângulos, como pode ver-se no caso dos ângulos inter-octaédricos O1-Hf-O2, que descrevem octaedros Hf-O6 regulares (veja-se Tabela 5.1.2.2 (b)).

Tabela 5.1.2.2: Resultados do refinamento combinando dados de raios X (considerando  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$ ) e nêutrons.

(a) Parâmetros de discordância e parâmetros estruturais

(a)

Powder data statistics					Fitted		All		
	Bank	Ndata	Sum		wRp	Rp	wRp	Rp	
			(w*d**2)						
Hstgm	1	PNC	1	2819	16241.	.1261	.0908	.1261	.0908
Hstgm	2	PXC	1	2000	21258.	.0909	.0582	.0909	.0582
Powder totals				4819	37499.	.1021	.0675	.1021	.0675

Reflection data statistics				
Histogram	1	Type	PNC	Nobs= 290 R(F**2) = .0807
Histogram	2	Type	PXC	Nobs= 450 R(F**2) = .0548

Lattice constants are  
a = 5.79123(17) b = 8.17427(27) c = 5.77920(20)  
Alpha = 90 Beta = 90 Gamma = 90  
Cell volume = 273.582(15)

Name	X	Y	Z	Ui/Ue*100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Sr	.0203(4)	.250000	-.0024(14)	.495(28)	M(010)	4	SR	1	1.0000
Hf	.000000	.000000	.500000	.140(13)	-1	4	HF	2	1.0000
O1	.2805(6)	.0338(5)	.7163(7)	.78(6)	1	8	O	3	1.0000
O2	.4897(9)	.250000	.0677(12)	.39(9)	M(010)	4	O	4	1.0000

Comparando os valores dos parâmetros de vibração térmica, contidos nesta última tabela, com os obtidos por difração de raios X (veja-se Tabela 5.1.1.2), observa-se que aqueles são muito altos e tiveram que ser fixados como iguais para poderem ser refinados. No entanto, no refinamento combinado, estes foram refinados independentemente e convergiram em valores razoáveis. Similarmente, as

coordenadas atômicas obtidas nesse refinamento resultaram, imediatamente, em valores razoáveis de distâncias e ângulos.

Tabela 5.1.2.2: Resultados do refinamento combinando dados de raios X e nêutrons.  
**(b)** Principais distâncias e ângulos (o primeiro número corresponde à operação de simetria e os três restantes à translação usada para obter a posição do átomo)

(b)

Angle	Degrees	atom 1 loc	atom 3 loc
O1_Hf_O1	180.000(0)	1 0 0 0	-1 0 0 1
O1_Hf_O1	89.19(4)	1 0 0 0	-4 0 0 2
O1_Hf_O2	89.72(24)	1 0 0 0	2 0-1 0
O1_Hf_O2	90.28(24)	1 0 0 0	-2 0 1 1
O1_Hf_O1	89.19(4)	4 0 0-1	-1 0 0 1
O1_Hf_O1	179.960(0)	4 0 0-1	-4 0 0 2
O1_Hf_O2	90.01(26)	4 0 0-1	2 0-1 0
O1_Hf_O2	89.99(26)	4 0 0-1	-2 0 1 1
O1_Hf_O1	90.81(4)	-1 0 0 1	-4 0 0 2
O1_Hf_O2	89.99(26)	-4 0 0 2	2 0-1 0
O1_Hf_O2	90.01(26)	-4 0 0 2	-2 0 1 1
O2_Hf_O2	179.960(0)	2 0-1 0	-2 0 1 1
Hf_O1_Hf	158.88(22)	1 0 0 0	4 0 0 0
Hf_O2_Hf	158.1(4)	2 0 0-1	4 0 0-1

Vector	Length	Optr Cell	Neighbor	atom coordinates	
Sr_Hf	3.530(7)	1 0 0-1	.00000	.00000	-.50000
Sr_Hf	3.553(7)	1 0 0 0	.00000	.00000	.50000
Sr_Hf	3.6409(17)	2-1 0-1	-.50000	.50000	.00000
Sr_Hf	3.4487(17)	2 0 0-1	.50000	.50000	.00000
Sr_O1	2.834(6)	1 0 0-1	.28044	.03385	-.28366
Sr_O1	2.883(6)	2 0 0-1	.21956	.53385	.21634
Sr_O1	3.339(5)	-1 0 0 1	-.28044	-.03385	.28366
Sr_O1	2.565(5)	-2 0 1 1	-.21956	.46615	-.21634
Sr_O2	3.099(5)	1-1 0 0	-.51029	.25000	.06777
Sr_O2	2.749(6)	1 0 0 0	.48971	.25000	.06777
Sr_O2	3.272(10)	-2 0 1 0	-.01029	.25000	-.56777
Sr_O2	2.518(10)	-2 0 1 1	-.01029	.25000	.43223
Hf_O1	2.068(4)	-1 0 0 1	-.28044	-.03385	.28366
Hf_O1	2.093(4)	-4 0 0 2	-.21956	.03385	.78366
Hf_O2	2.0816(13)	2 0-1 0	.01029	-.25000	.56777

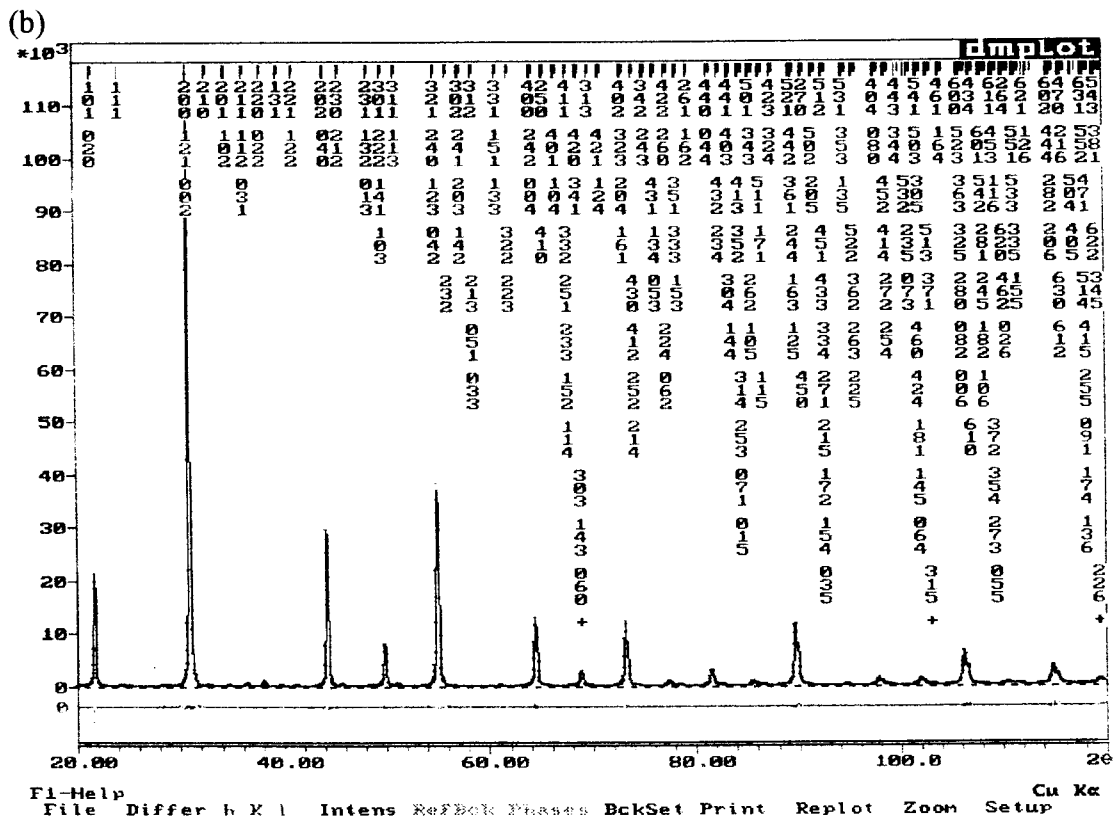
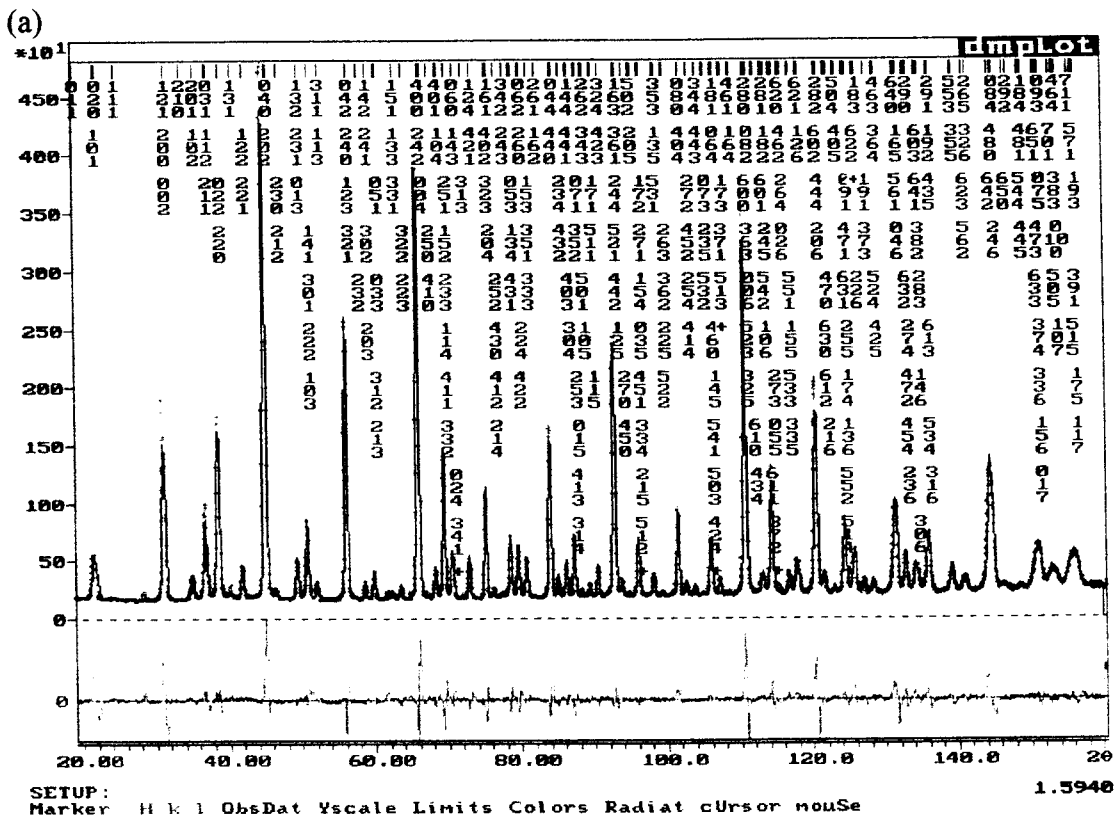


Figura 5.1.2.1: Refinamento da estrutura do  $\text{SrHfO}_3$  a partir de dados de difração de nêutrons (a) e de raios X (b) simultaneamente.

### 5.1.3 SrHfO<sub>3</sub> a altas temperaturas

A estrutura do SrHfO<sub>3</sub> a temperatura ambiente se mantém até 770 K. A variação dos parâmetros estruturais, em função da temperatura, é mostrada na Tabela 5.1.3.1. Neste composto não foi possível uma localização correta dos átomos de oxigênio a altas temperaturas, principalmente dos O1, fato já visto à temperatura ambiente na seção anterior. Isto provocou os altos valores nos  $R_{\text{Bragg}}$  que aparecem em dita tabela. Todos os refinamentos foram realizados a partir de dados de difração de raios X. Apesar disso, pode-se realizar o refinamento dos parâmetros de rede, cujo comportamento é apresentado na Figura 5.1.3.1, na qual pode-se observar como as inclinações diferentes para os parâmetros de cela indicam uma mudança para uma simetria mais alta, aproximadamente a 770 K.

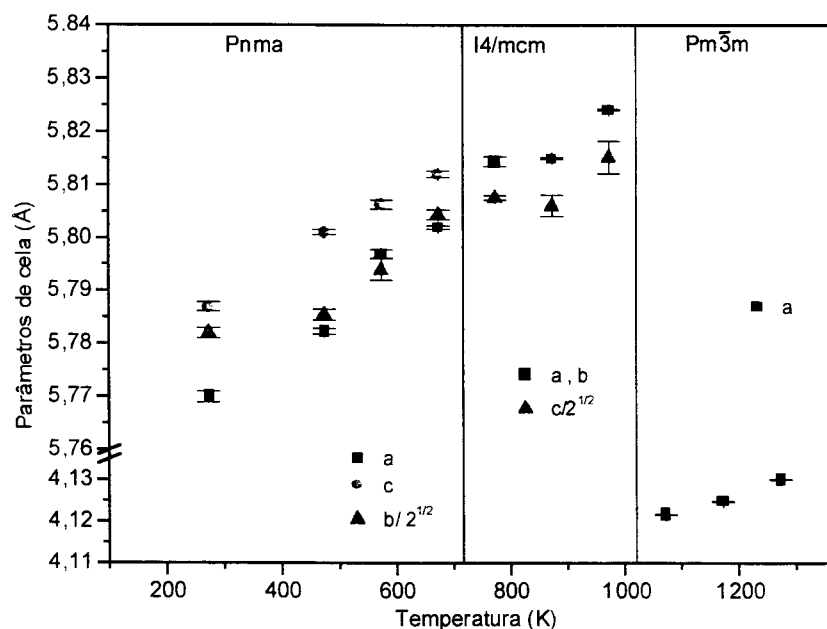


Figura 5.1.3.1: Parâmetros de rede do SrHfO<sub>3</sub> em função da temperatura.

Tabela 5.1.3.1: Resultados dos refinamentos da estrutura do SrHfO<sub>3</sub> a altas temperaturas (\*U(Å<sup>2</sup>), \*\*não refinado)

At. Par.	470 K	570 K	670 K	770 K	870 K	970 K	1070 K	1170 K	1270 K
<b>Sr</b>									
x	0.018(1)	0.012(1)	0.008(2)	0	0	0	0	0	0
y	0.25	0.25	0.25	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0
z	-0.007(3)	-0.006(2)	-0.009(2)	0.25	0.25	0.25	0.25	0	0
B(Å <sup>2</sup> )	0.01(6)	0.01(8)	0.15(6)	0.37(5)	1.5(4)*	1.9(3)*	1.9(3)*	0.77(6)	0.7(2)
<b>Hf</b>									
x	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0.5
y	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0.5
z	0.5	0.5	0.5	0	0	0	0	0.5	0.5
B(Å <sup>2</sup> )	0.01(4)	0.01(4)	0.01(3)	0.10(3)	0.2(2)*	0.4(2)*	0.4(2)*	0.20(2)	0.2(1)
<b>O1</b>									
x	0.327(9)	0.290(7)	0.287(8)	0	0	0	0	0	0
y	0.055(5)	0.105(3)	0.099(2)	0	0	0	0	0.5	0.5
z	0.694(8)	0.715(6)	0.707(7)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.5	0.5
B(Å <sup>2</sup> )	23.9(7)	17.3(8)	17.3(5)	1.5(3)	2(3)*	4(3)*	4(3)*	1.9(3)	0.3(7)
<b>O2</b>									
x	0.500(8)	0.513(8)	0.502(9)	0.371(4)	0.383(8)	0.357(9)	0.357(9)		
y	0.25	0.25	0.25	0.871(4)	0.883(8)	0.857(9)	0.857(9)		
z	-0.02(1)	-0.013(9)	-0.009(7)	0	0	0	0		
B(Å <sup>2</sup> )	0.1(3)	0.1(8)	0.1(4)	0.1(8)	2(2)*	0.01**	0.01**		

Tabela 5.1.3.1: Resultados dos refinamentos da estrutura do SrHfO<sub>3</sub> a altas temperaturas (continuação)

		Parâmetros de cela									
		470 K	570 K	670 K	770 K	870 K	970 K	1070 K	1170 K	1270 K	
		Pnma	Pnma	Pnma	I4/mcm	I4/mcm	I4/mcm	I4/mcm	Pm $\bar{3}$ m	Pm $\bar{3}$ m	
a (Å)	5.7823(6)	5.797(1)	5.8020(4)	5.8144(1)	5.8150(6)	5.8241(9)	5.830(3)	5.830(3)	4.1248(1)	4.1301(1)	
b (Å)	8.182(1)	8.194(2)	8.2088(9)	8.2132(4)	8.211(2)	8.224(3)	8.224(5)				
c (Å)	5.8010(5)	5.8063(9)	5.8120(6)	5.8144(1)	5.8150(6)	5.8241(9)	5.830(3)				
<b>Fatores de discordância</b>											
R-wp	14.24	13.95	12.02	11.47	14.22	13.55	11.68	13.28	11.59		
R-p	10.27	10.08	8.69	8.46	9.26	9.45	8.46	10.29	8.55		
R-Bragg	18.49	19.11	21.44	10.08	13.47	15.36	15.35	15.02	11.98		

Como no caso do  $\text{SrRuO}_3$ , esta simetria foi caracterizada através do grupo espacial tetragonal  $I4/mcm$ . Aproximadamente a 1170 K, a simetria pode ser considerada como cúbica, pois as reflexões, já muito fracas, da simetria tetragonal desaparecem como se ilustra na Figura 5.1.3.2, no exemplo da reflexão (112).

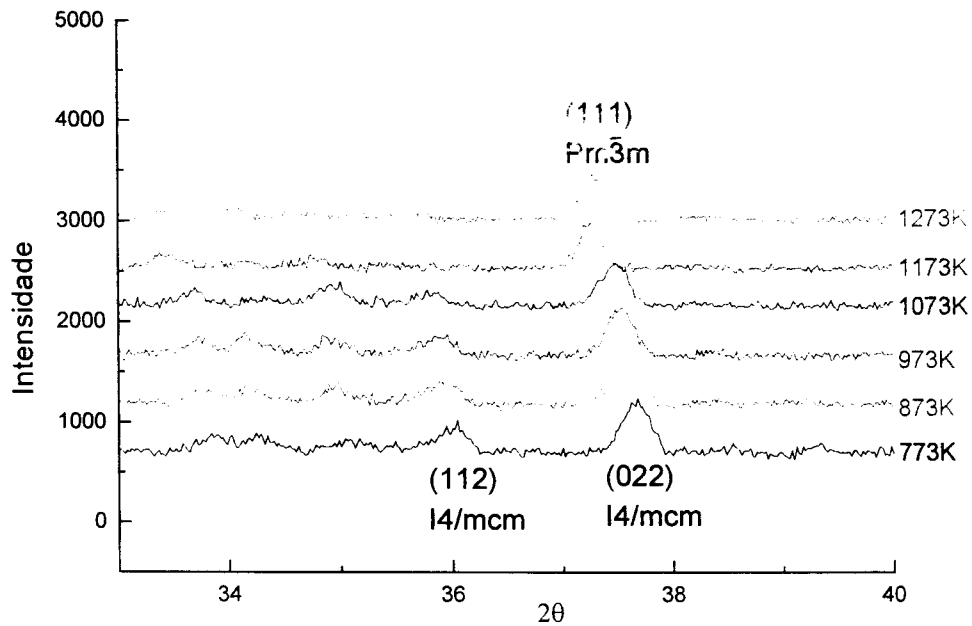


Figura 5.1.3.2. Região dos difratogramas a altas temperaturas do  $\text{SrHfO}_3$  onde a evolução da reflexão (112) mostra a transição à fase cúbica.



## 5.2 Estrutura do CaHfO<sub>3</sub>

### 5.2.1 CaHfO<sub>3</sub> a temperatura ambiente

Nos modelos de partida para CaHfO<sub>3</sub> (CH), foram tomadas as posições atômicas dos oxigênios obtidas do refinamento da estrutura do SH com os dados de difração de nêutrons. Para manter as distâncias e ângulos interatômicos em valores razoáveis, foram fixadas algumas coordenadas dos oxigênios. CH apresenta, claramente, uma simetria ortorrômbica, como pode-se observar no desdobramento da reflexão (011) cúbica nas ortorrômbicas (200), (121) e (002), na Figura 5.2.1.1. Sua estrutura foi refinada com o grupo espacial Pnma e classificada como sistema de inclinação a<sup>+</sup>b<sup>-</sup>b<sup>-</sup>. Como foi mencionado na Seção 2.1, as fases de Hafnio e cálcio como CaHf<sub>4</sub>O<sub>9</sub> e Ca<sub>6</sub>Hf<sub>19</sub>O<sub>14</sub> se estabilizam facilmente. Neste caso, foi possível conseguir um refinamento aceitável colocando o composto CaHf<sub>4</sub>O<sub>9</sub> como segunda fase, sendo sua estrutura de simetria monoclinica com grupo espacial C 2/c. Os resultados do refinamento para CH apresentam-se na Tabela 5.2.1.1 e o ajuste na Figura 5.2.1.2.

Tabela 5.2.1.1: Resultados dos refinamentos para CaHfO<sub>3</sub>, grupo espacial Pnma

Átomo	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )	SO <sup>F</sup>
Ca	0.0508(7)	0.25	-0.009(1)	0.79(9)	0.5
Hf	0	0	0.5	0.02(2)	0.5
O1	0.301(2)	0.053(2)	0.700(2)	0.1(2)	0.92(1)
O2	0.462(3)	0.25	0.098(3)	0.5(2)	0.5

Parâmetros de cela (Å): a = 5.7318(1), b = 7.9807(1), c = 5.5700(1)

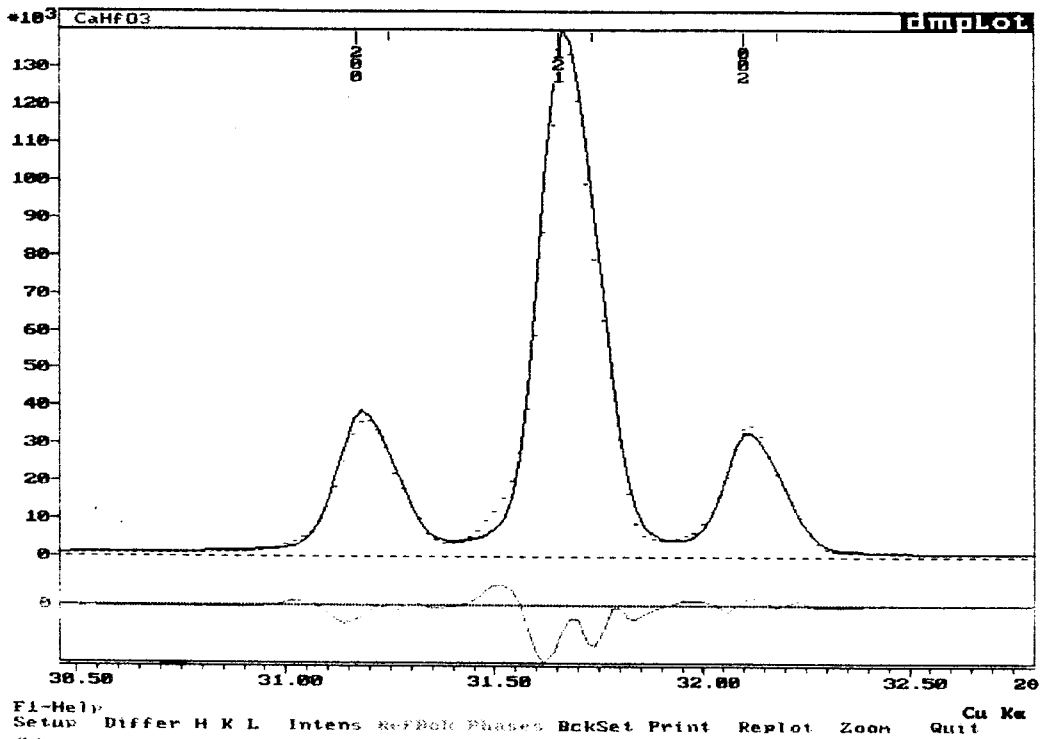
R-wp = 14.14

R-p = 10.17

R- Bragg = 8.17

R-F = 5.44

(a)



(b)

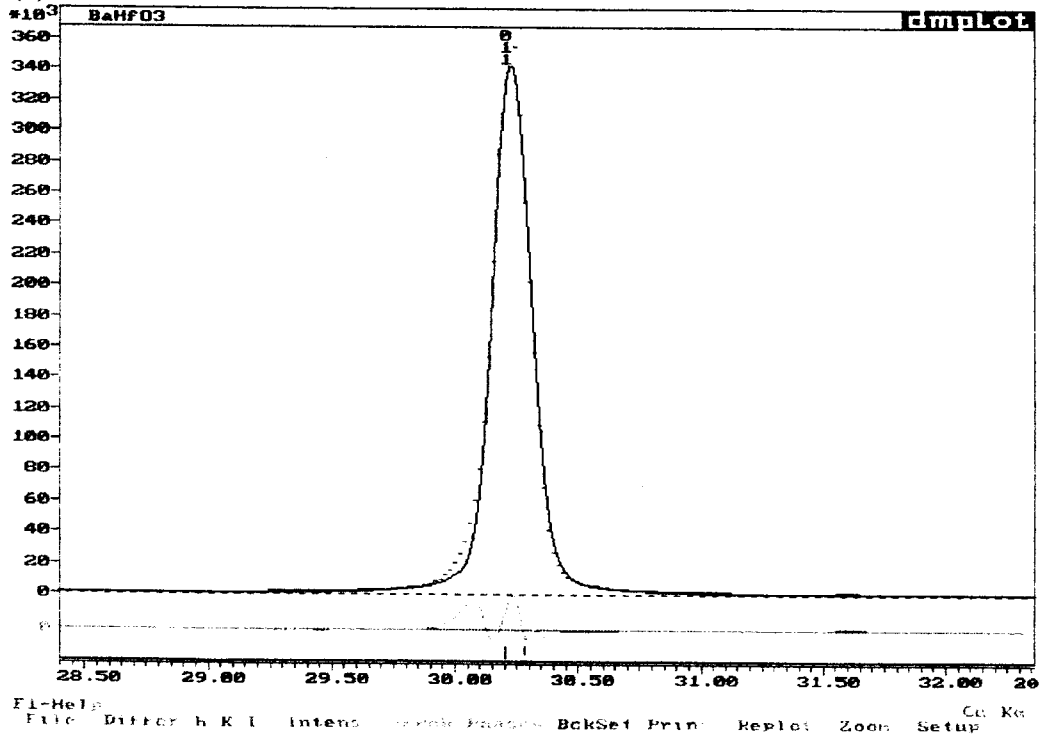


Figura 5.2.1.1: (a) Desdobramento da reflexão cúbica (011) em três reflexões ortorrômbicas: (220), (121) e (002) do  $\text{CaHfO}_3$   
(b) Parte do difratograma de raios X do  $\text{BaHfO}_3$

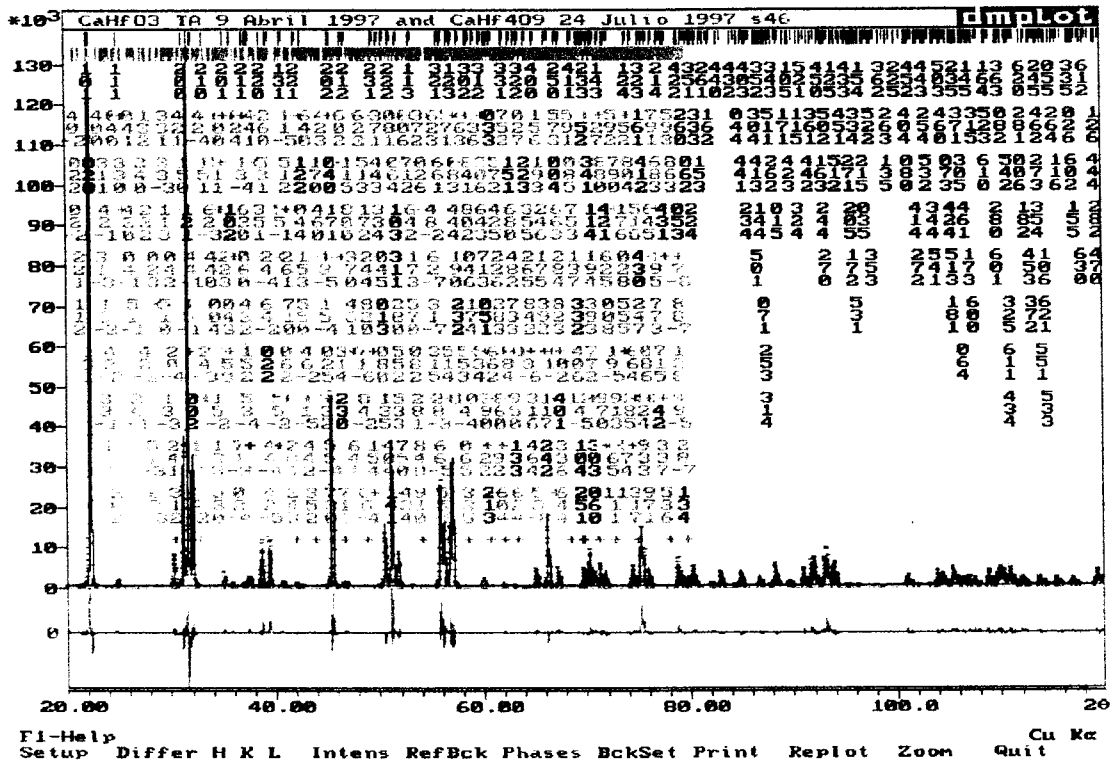


Figura 5.2.1.2: Difratoograma de raios X do CaHfO<sub>3</sub> com fase espúria de CaHf<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (ajuste com DBWS)

### 5.2.2 Refinamento da estrutura do CaHfO<sub>3</sub> a altas temperaturas

Os difratogramas de raios X do CH a altas temperaturas são mostrados na Figura 5.2.2.1. Eles indicam que até 970 K mantém-se a mesma estrutura do composto a temperatura ambiente. Apesar da presença da impureza CaHf<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, pode-se realizar o refinamento dos parâmetros de rede do CH, cujos resultados se mostram na Tabela 5.2.2.1 e na Figura 5.2.2.2. O aumento quase linear do volume da cela com a temperatura indica uma simples expansão térmica sem mudanças de fase.

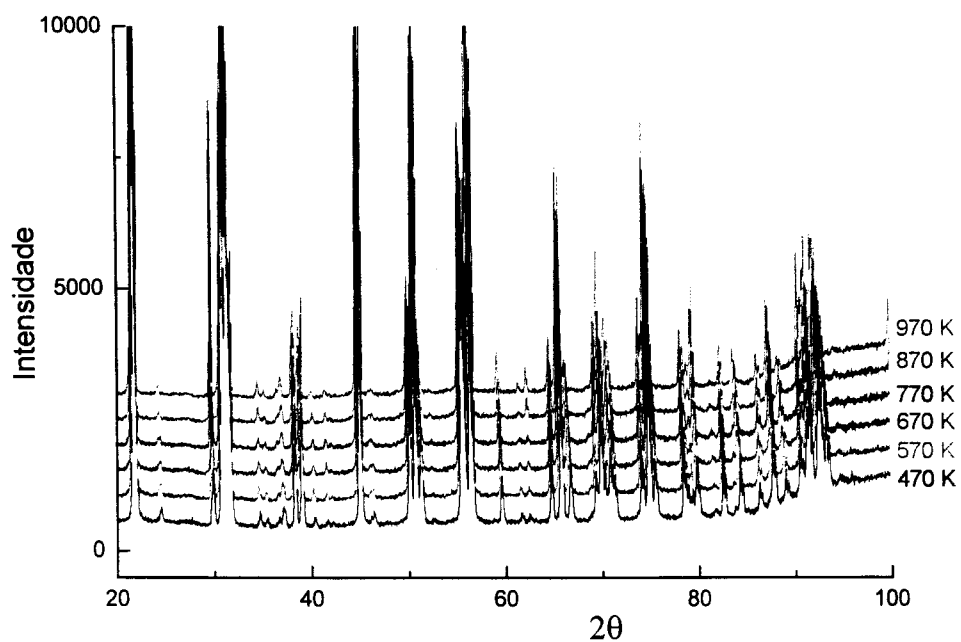


Figura 5.2.2.1 Difratogramas do  $\text{CaHfO}_3$  a altas temperaturas

Tabela 5.2.2.1: Parâmetros de rede do  $\text{CaHfO}_3$  a altas temperaturas

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
298	5.7318(1)	7.9807(1)	5.5700(1)	254.79(3)
473	5.7379(4)	8.0003(6)	5.5878(4)	256.51(3)
573	5.7363(2)	8.0028(3)	5.5915(2)	256.69(3)
673	5.7414(2)	8.0169(2)	5.6024(2)	257.87(1)
773	5.7445(2)	8.0265(3)	5.6119(2)	258.75(2)
873	5.7458(2)	8.0351(3)	5.6195(2)	259.45(2)
973	5.743(2)	8.036(3)	5.625(2)	259.7(1)

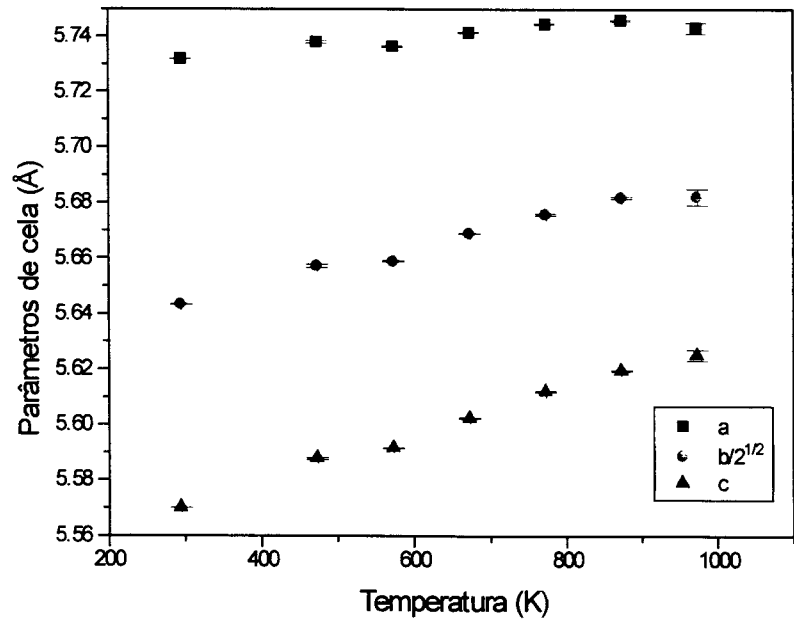
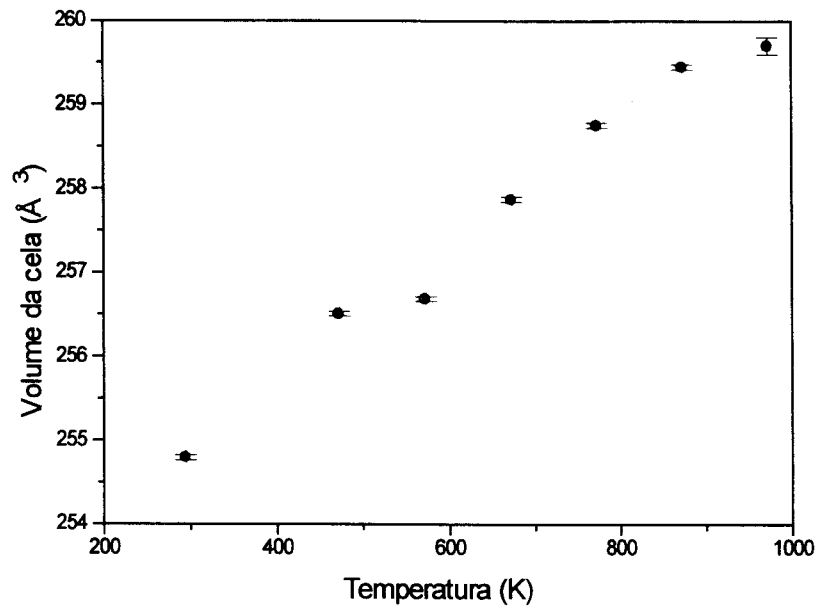


Figura 5.2.2.2: Parâmetros e volumes de cela do CaHfO<sub>3</sub>, fase ortorrômbica, Pnma, em função da temperatura

### 5.3 Refinamento da estrutura do BaHfO<sub>3</sub> a altas temperaturas

Para BaHfO<sub>3</sub>, os difratogramas de raios X indicam uma simetria cúbica clara, pois não foram observados desdobramentos dos picos ou reflexões “de superrede”. A estrutura foi refinada com o grupo espacial Pm $\bar{3}$ m, perovskita cúbica ideal a<sup>0</sup>a<sup>0</sup>a<sup>0</sup> com octaedros alinhados. A Figura 5.3.1 mostra o ajuste do difratograma para esse composto e a Tabela 5.3.1 os resultados do refinamento.

Tabela 5.3.1: Resultados do refinamento da fase cúbica, Pm $\bar{3}$ m, do BaHfO<sub>3</sub> a temperatura ambiente

Átomo	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )	SOF
Ba	0	0	0	0.67(2)	1/48
Hf	0.5	0.5	0.5	0.24(2)	1/48
O	0	0	0.5	2.4(2)	6/48

Parâmetro de cela (Å): a = 4.1722(1)

R-wp = 11.51  
R-p = 8.00  
R- Bragg = 4.34  
R-F = 3.85

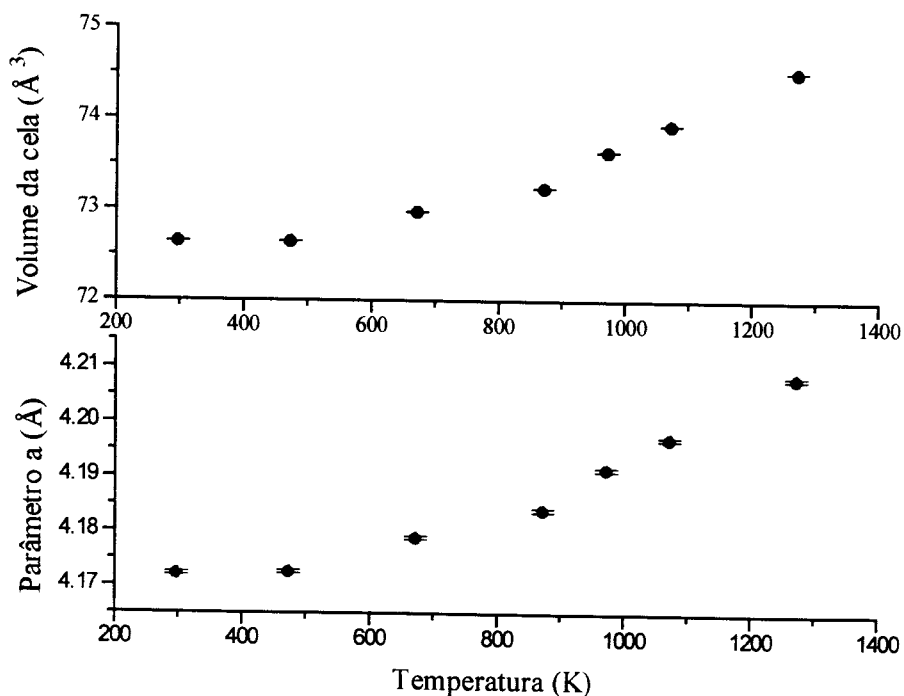


Figura 5.3.1: Parâmetros e volumes de cela do BaHfO<sub>3</sub> a altas temperaturas

Os refinamentos da estrutura do BaHfO<sub>3</sub> a altas temperaturas mostram um aumento quase linear do volume da cela cúbica até 1270 K. Os parâmetros de rede e os volumes de cela são apresentados na Tabela 5.3.2 e na Figura 5.3.1.

Tabela 5.3.2 Parâmetros e volumes de cela do BaHfO<sub>3</sub> a altas temperaturas

Temp (K)	298	473	673	873	973	1073	1273
a (Å)	4.1722(3)	4.1725(3)	4.1788(3)	4.1839(3)	4.1914(3)	4.1971(3)	4.2081(3)
V(Å <sup>3</sup> )	72.642(4)	72.644(4)	72.972(2)	73.236(3)	73.636(3)	73.932(3)	74.519(2)

## 5.4 Discussão

Um dos resultados fundamentais desta seção é a determinação da estrutura do SrHfO<sub>3</sub> a temperatura ambiente, que foi refinada com GSAS e DBWS. Se compararmos os resultados obtidos com os dois programas, observamos que quase não há diferença entre os parâmetros estruturais (veja-se Tabelas 5.1.1.2 e 5.1.2.2). Isto permite concluir, que não há preferências no uso de nenhum dos dois programas quanto a refinamento pelo método de Rietveld, pois o objetivo principal deste estudo é a análise estrutural. Todavia, devemos observar que a diferença fundamental consiste em que os valores de discordância obtidos com GSAS são maiores que os obtidos com DBWS. Isto deveu-se às diferenças no refinamento dos parâmetros do perfil. Este exemplo, mostra a importância de valorizar os fatores de discordância não apenas por si mesmos, mas em dependência dos objetivos fundamentais do trabalho.

Um fato importante a destacar é que o fator de temperatura do Sr é, aproximadamente, seis vezes maior que o do Hf e similar ao dos O. Isto indica, que a vizinhança do átomo de Sr permite-lhe vibrações térmicas mais amplas que a do Hf,

como o demonstram as distâncias Sr – O e Hf - O das tabelas 5.1.1.3 e 5.1.2.2 (b).

Este fato reforça o modelo de octaedros regulares tratados como corpos rígidos.

A inclinação dos octaedros no composto CH à temperatura ambiente é mais pronunciada que no SH. Como o átomo de Ca é menor que o de Sr, acontece uma maior “distorção” da vizinhança em torno do sítio A. Essa “distorção” em relação à estrutura cúbica ideal afeta, principalmente, os ângulos de Hf-O-Hf e as distâncias Ca-O (veja-se Tabela 5.4.1), mas nenhuma divergência significativa de 90° foi observada nos ângulos intra-octaédricos O1-Hf-O2. A Tabela 5.4.1 apresenta uma comparação de algumas distâncias e ângulos para os três compostos.

Tabela 5.4.1: Distâncias e ângulos interatômicos do CaHfO<sub>3</sub> (ortorrômbico), SrHfO<sub>3</sub> (ortorrômbico) e BaHfO<sub>3</sub> (cúbico) a temperatura ambiente

	CaHfO <sub>3</sub>	SrHfO <sub>3</sub>	BaHfO <sub>3</sub>
Hf - O1 1	2.0738(2)	2.0901(3)	2.0861(3)
Hf - O1 2	2.1177(3)	2.1359(3)	---
Hf - O2	2.0736(3)	2.0533(3)	---
O1 - Hf - O2 1	92.7(2)	90.754(1)	180
O1 - Hf - O2 2	94.2(1)	90.844(2)	---
O1 - Hf - O1	90.0(0)	90.00(2)	---
O2 - Hf - O2	180.0(0)	179.980(0)	---
Hf - O1 - Hf	150.424(0)	154.228(1)	180
Hf - O2 - Hf	169.248(2)	160.685(4)	---
A - O1	2.3141(2)	2.4722(2)	2.9502(4)
A - O2	2.4591(5)	2.6020(4)	---



A altas temperaturas, apesar das dificuldades nos refinamentos pode-se observar uma expansão térmica linear em SH e em CH. No caso do SH encontraram-se duas transições de fase estrutural: ortorrômbico - tetragonal e tetragonal - cúbico. Para o BaHfO<sub>3</sub> encontrou-se um leve desvio da linearidade na expansão térmica, que poderia ser explicado pela presença de vacâncias de oxigênio neste composto. A. López García et al. [61] encontraram, usando a técnica de Espectroscopia Angular Perturbada (PAC), efeitos dinâmicos de “hopping” dos íons de oxigênio entre sítios vacantes a altas temperaturas. O alto valor do fator de vibração térmica obtido para este átomo (veja-se Tabela 5.3.1) pode ser um indicador da presença dessas vacâncias.

Então, como conclusão, observa-se que SH, CH e BH apresentam uma estrutura de octaedros regulares, estando estes inclinados no caso de SH e CH. A vizinhança do cátion A para os sistemas  $A^+A^-$  tem sido caracterizada como um antiprisma distorcido de Arquimedes, cuja geometria depende da posição exacta do cátion A [41]. Quanto maior forem os ângulos de inclinação, tanto mais “distorção” haverá no entorno do cátion e, conseqüentemente, menores serão as distâncias A-O, como pode-se ver na Tabela 5.4.1.

Listas contendo intensidades e fatores de estrutura deduzidos dos difratogramas de raios X em pó para SrHfO<sub>3</sub>, CaHfO<sub>3</sub> e BaHfO<sub>3</sub> a temperatura ambiente estão listados nos Anexos 5B, 5C e 5D, respectivamente.

# Capítulo 6

## CONCLUSÕES

Foi realizada uma análise estrutural de vários compostos de fórmula  $AMO_3$  ( $A = Sr, Ca, Ba; M = Ru, Ti, Hf$ ), com estrutura de perovskita, usando-se diferentes tipos de radiação e o software internacionalmente mais utilizado para a análise dos dados de difração em material policristalino. Todas as estruturas analisadas foram classificadas segundo o sistema de inclinação dos octaedros de Glazer. Foi estudada a dependência da estrutura desses compostos com a temperatura e com a composição, no caso de soluções sólidas. Nestas últimas, foi estudada a correlação da estrutura com as propriedades elétricas e com a estrutura eletrônica.

No caso da mudança do cátion no sítio A, pode-se ver claramente que o  $Ca^{2+}$  tende mais que o  $Sr^{2+}$  a estabilizar a estrutura ortorrômbica  $Pnma$ , como indica o comportamento similar, a altas temperaturas, do  $CaRuO_3$  e o  $CaHfO_3$  (veja-se Figuras 3.3.1 e 5.2.2.2). À relação de compostos com o íon  $Ca^{2+}$  apresentada por Woodward [41], podemos acrescentar o composto  $CaHfO_3$ , cujas posições atômicas não tinham sido reportadas. Os resultados obtidos para ambos os compostos concordam com a idéia de que quanto menor seja o cátion no sítio A, tanto maior é a possibilidade dos octaedros se inclinarem. Um exemplo ilustrativo disso é o desdobramento do pico mostrado nas Figuras 3.4.1 e 5.2.1.1. Além disso, eles permitem confirmar a

explicação mencionada por Woodward [1] para os compostos  $\text{CaM}^{4+}\text{O}_3$ : eles apresentam a estrutura  $\text{GdFeO}_3$ , e não uma estrutura cúbica ou romboédrica, devido ao alto grau de covalência das ligações Ca - O. Não foi observada nenhuma transição de fase em  $\text{CaRuO}_3$  e  $\text{CaHfO}_3$  no intervalo de temperatura estudado.

Muito interessante, por outro lado, é observar como a presença do Sr no sítio A permite a transição à estrutura cúbica a altas temperaturas, sendo o sítio M ocupado tanto pelo  $\text{Ru}^{4+}$  como pelo  $\text{Hf}^{4+}$ , apesar de ter sido tratado o  $\text{Ru}^{4+}$  como um caso especial por vários autores. O composto  $\text{SrHfO}_3$ , cuja estrutura à temperatura ambiente foi determinada por difração em pó neste trabalho, também pode ser acrescentado à relação das perovskitas apresentada por Woodward [1]

Os compostos  $\text{SrRuO}_3$  e  $\text{SrHfO}_3$  foram estudados por Espectroscopia de Correlação Angular Perturbada no Departamento de Física da Universidad Nacional de La Plata, na Argentina, como parte de um trabalho de colaboração com os Drs. P. de la Presa, A. Ayala e A. López Garcia [60]. Este estudo, desde a temperatura ambiente até 1270 K, mostra que ambos os compostos apresentam uma simetria ortorrômbica  $\text{Pnma}$  à temperatura ambiente e indica uma transição de fase à simetria cúbica  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  aproximadamente a 970K. Além disso, chega-se à conclusão de que ambos os compostos apresentam octaedros regulares. Esses resultados concordam com a análise estrutural apresentada neste trabalho e, com a idéia de que, para estes compostos, a esfera de coordenação em torno ao íon no sítio A tende a mudar, enquanto a do sítio B permanece invariável.

Em colaboração com o Dr. Antonio Carlos Hernández e o mestrando Marcelo Andreetta, do Laboratório de Crescimento de Cristais do IFSC, foram crescidas fibras monocristalinas de  $\text{SrHfO}_3$  pelo método LHPG. Uma análise preliminar dos dados de

difração de raios X permite afirmar que esses cristais possuem estrutura ortorrômbica, com parâmetros de rede quase iguais aos encontrados por difração de nêutrons e raios X no material policristalino. [64]

As soluções sólidas  $\text{SrTiRuO}_3$  resultaram ser mais um exemplo de compostos com estrutura de perovskita com propriedades físicas altamente interessantes. Os resultados estruturais apresentados neste trabalho permitiram estabelecer uma correlação entre a estrutura, as propriedades elétricas e a estrutura eletrônica desses compostos. Além disso, estes resultados poderão servir de precedente para trabalhos futuros com estas soluções sólidas ou outras similares, especialmente quanto à análise quantitativa da composição.

## Anexo 3A

Dados de difração de pó do SrRuO<sub>3</sub> a T = 30 K,  
estrutura refinada com GSAS (radiação síncrotron)

Iref	H	K	L	Mul	D-space	Fosq	Fcsq	FoTsq	FcTsq	Phas	I100
1	0	1	1	4	4.53497	0.000E+00	4.840E+02	-8.092E-08	2.481E+00	.0	.0000
2	0	2	0	2	3.91908	1.308E+05	1.299E+05	6.707E+02	6.660E+02	.0	2.3465
3	1	0	1	4	3.92022	9.176E+04	9.045E+04	4.703E+02	4.636E+02	180.0	3.2931
4	1	1	1	8	3.50615	1.369E+04	1.087E+04	7.017E+01	5.569E+01	180.0	.7820
5	0	0	2	2	2.78005	2.846E+06	2.750E+06	1.459E+04	1.410E+04	.0	25.1806
6	1	2	1	8	2.77161	2.843E+06	2.900E+06	1.457E+04	1.487E+04	180.0	100.0000
7	2	0	0	2	2.76406	2.590E+06	2.771E+06	1.327E+04	1.421E+04	.0	22.6417
8	2	1	0	4	2.60672	3.407E+04	3.106E+04	1.747E+02	1.592E+02	180.0	.5274
9	1	0	2	4	2.48367	1.008E+04	1.617E+04	5.169E+01	8.288E+01	180.0	.1411
10	2	0	1	4	2.47509	8.991E+03	1.083E+04	4.609E+01	5.553E+01	180.0	.1249
11	1	1	2	8	2.36765	1.250E+04	1.477E+04	6.407E+01	7.569E+01	.0	.3163
12	0	3	1	4	2.36466	3.696E+04	4.361E+04	1.895E+02	2.235E+02	.0	.4664
13	2	1	1	8	2.36021	8.222E+03	9.799E+03	4.214E+01	5.023E+01	180.0	.2067
14	0	2	2	4	2.26749	5.209E+04	7.210E+04	2.670E+02	3.696E+02	180.0	.6017
15	2	2	0	4	2.25878	6.284E+04	7.991E+04	3.221E+02	4.096E+02	180.0	.7199
16	1	3	1	8	2.17411	1.511E+04	1.754E+04	7.746E+01	8.992E+01	.0	.3194
17	1	2	2	8	2.09787	2.164E+04	9.979E+03	1.109E+02	5.115E+01	180.0	.4239
18	2	2	1	8	2.09269	2.602E+04	8.887E+03	1.334E+02	4.555E+01	180.0	.5071
19	2	0	2	4	1.96011	4.199E+06	4.208E+06	2.152E+04	2.157E+04	.0	35.5749
20	0	4	0	2	1.95954	4.364E+06	4.311E+06	2.237E+04	2.210E+04	.0	18.4755
21	2	1	2	8	1.90156	3.766E+04	3.804E+04	1.930E+02	1.950E+02	180.0	.5980
22	2	3	0	4	1.89872	5.630E+04	4.901E+04	2.886E+02	2.512E+02	.0	.4455
23	0	1	3	4	1.80363	1.291E+04	1.630E+04	6.617E+01	8.353E+01	180.0	.0915
24	1	3	2	8	1.80011	7.703E+03	8.604E+03	3.948E+01	4.410E+01	180.0	.1087
25	2	3	1	8	1.79684	5.599E+03	6.141E+03	2.870E+01	3.147E+01	180.0	.0787
26	1	0	3	4	1.75724	4.583E+04	5.323E+04	2.349E+02	2.728E+02	180.0	.3068
27	2	2	2	8	1.75308	6.687E+04	6.945E+04	3.427E+02	3.559E+02	.0	.8908
28	1	4	1	8	1.75277	6.563E+04	6.761E+04	3.364E+02	3.465E+02	180.0	.8739
29	3	0	1	4	1.74915	1.036E+05	1.091E+05	5.310E+02	5.591E+02	180.0	.6867
30	1	1	3	8	1.71467	1.206E+04	1.320E+04	6.181E+01	6.765E+01	180.0	.1531
31	3	1	1	8	1.70715	8.995E+04	8.306E+04	4.610E+02	4.257E+02	180.0	1.1311
32	1	2	3	8	1.60343	2.530E+06	2.420E+06	1.297E+04	1.240E+04	180.0	27.7489
33	0	4	2	4	1.60165	2.524E+06	2.382E+06	1.294E+04	1.221E+04	.0	13.8076
34	2	4	0	4	1.59858	2.414E+06	2.390E+06	1.237E+04	1.225E+04	.0	13.1525
35	3	2	1	8	1.59728	2.094E+06	2.130E+06	1.073E+04	1.091E+04	180.0	22.7731
36	2	3	2	8	1.56793	1.594E+04	1.924E+04	8.170E+01	9.861E+01	.0	.1665
37	2	0	3	4	1.53935	3.885E+03	4.530E+03	1.991E+01	2.321E+01	.0	.0195
38	1	4	2	8	1.53839	2.653E+03	3.201E+03	1.360E+01	1.641E+01	180.0	.0266
39	2	4	1	8	1.53634	1.179E+03	1.962E+03	6.043E+00	1.005E+01	180.0	.0118
40	3	0	2	4	1.53594	2.019E+03	3.808E+03	1.035E+01	1.951E+01	.0	.0101
41	0	3	3	4	1.51166	0.000E+00	2.296E+01	-4.865E-10	1.177E-01	180.0	1.0000
42	2	1	3	8	1.51049	6.819E+01	2.584E+03	3.494E-01	1.324E+01	180.0	.0007
43	0	5	1	4	1.50881	3.942E+03	1.300E+04	2.020E+01	6.660E+01	.0	.0189
44	3	1	2	8	1.50727	2.109E+03	6.564E+03	1.081E+01	3.364E+01	.0	.0202
45	1	3	3	8	1.45812	8.872E+02	1.641E+03	4.546E+00	8.409E+00	.0	.0079
46	1	5	1	8	1.45557	2.925E+03	4.132E+03	1.499E+01	2.118E+01	180.0	.0259
47	3	3	1	8	1.45349	4.970E+04	6.199E+04	2.547E+02	3.177E+02	.0	.4392
48	2	2	3	8	1.43279	1.920E+03	1.160E+03	9.839E+00	5.944E+00	.0	.0164
49	3	2	2	8	1.43003	7.654E+03	3.173E+03	3.922E+01	1.626E+01	.0	.0653
50	0	0	4	2	1.39002	3.023E+06	2.783E+06	1.549E+04	1.426E+04	.0	6.0524
51	2	4	2	8	1.38581	3.053E+06	2.886E+06	1.565E+04	1.479E+04	.0	24.2872
52	4	0	0	2	1.38203	2.847E+06	2.820E+06	1.459E+04	1.445E+04	.0	5.6266
53	2	5	0	4	1.36359	1.141E+04	1.411E+04	5.848E+01	7.229E+01	180.0	.0438
54	4	1	0	4	1.36103	9.487E+04	1.052E+05	4.862E+02	5.391E+02	180.0	.3626
55	1	0	4	4	1.34806	8.230E+03	1.155E+04	4.218E+01	5.917E+01	.0	.0308
56	4	0	1	4	1.34122	7.324E+03	1.074E+04	3.753E+01	5.503E+01	.0	.0271
57	1	1	4	8	1.32855	1.319E+04	1.595E+04	6.761E+01	8.174E+01	.0	.0956
58	2	3	3	8	1.32627	1.600E+04	1.719E+04	8.197E+01	8.809E+01	.0	.1155
59	1	5	2	8	1.32566	7.257E+03	7.503E+03	3.719E+01	3.845E+01	.0	.0523
60	2	5	1	8	1.32435	1.957E+04	1.927E+04	1.003E+02	9.874E+01	180.0	.1408
61	3	3	2	8	1.32409	8.514E+03	8.376E+03	4.363E+01	4.292E+01	180.0	.0612
62	4	1	1	8	1.32200	4.912E+01	5.781E+01	2.517E-01	2.962E-01	180.0	.0004
63	0	2	4	4	1.31006	4.728E+04	4.942E+04	2.423E+02	2.533E+02	.0	.1661
64	1	4	3	8	1.30825	3.855E+04	4.047E+04	1.976E+02	2.074E+02	180.0	.2700
65	3	0	3	4	1.30674	3.616E+04	3.715E+04	1.853E+02	1.903E+02	180.0	.1263
66	0	6	0	2	1.30636	1.193E+04	1.218E+04	6.111E+01	6.242E+01	.0	.0208

## Anexo 3A

Dados de difração de pó do SrRuO<sub>3</sub> a T = 30 K,  
estrutura refinada com GSAS (radiação síncrotron)

67	3	4	1	8	1.30490	8.303E+04	8.073E+04	4.255E+02	4.137E+02	180.0	.5781
68	4	2	0	4	1.30336	5.681E+04	5.100E+04	2.911E+02	2.613E+02	.0	.1973
69	3	1	3	8	1.28895	6.918E+04	5.479E+04	3.545E+02	2.808E+02	180.0	.4687
70	1	2	4	8	1.27476	1.541E+04	8.402E+03	7.896E+01	4.306E+01	.0	.1019
71	4	2	1	8	1.26896	8.112E+03	5.340E+03	4.157E+01	2.737E+01	.0	.0531
72	2	0	4	4	1.24183	1.874E+06	1.847E+06	9.604E+03	9.465E+03	.0	5.8483
73	3	2	3	8	1.23965	1.819E+06	1.774E+06	9.319E+03	9.088E+03	180.0	11.3057
74	1	6	1	8	1.23936	1.887E+06	1.845E+06	9.667E+03	9.453E+03	180.0	11.7217
75	4	0	2	4	1.23754	1.837E+06	1.826E+06	9.414E+03	9.355E+03	.0	5.6892
76	2	1	4	8	1.22654	2.519E+04	2.319E+04	1.291E+02	1.189E+02	180.0	.1529
77	2	5	2	8	1.22426	3.576E+04	3.391E+04	1.832E+02	1.738E+02	180.0	.2162
78	4	1	2	8	1.22240	7.958E+04	8.118E+04	4.078E+02	4.160E+02	180.0	.4797
79	4	3	0	4	1.22165	6.274E+04	6.486E+04	3.215E+02	3.324E+02	.0	.1888
80	2	4	3	8	1.21050	5.672E+02	1.474E+03	2.906E+00	7.552E+00	.0	.0033
81	3	4	2	8	1.20884	1.320E+02	9.506E+02	6.762E-01	4.871E+00	.0	.0008
82	1	3	4	8	1.19800	1.367E+04	1.607E+04	7.006E+01	8.232E+01	180.0	.0788
83	0	5	3	4	1.19690	1.738E+04	2.105E+04	8.904E+01	1.079E+02	180.0	.0500
84	4	3	1	8	1.19319	4.360E+03	5.699E+03	2.234E+01	2.920E+01	.0	.0249
85	2	6	0	4	1.18109	0.000E+00	1.308E+01	-3.436E-09	6.705E-02	180.0	.0000
86	2	2	4	8	1.18382	0.000E+00	2.636E+03	-2.801E-07	1.351E+01	.0	.0000
87	0	6	2	4	1.18233	0.000E+00	2.204E-01	2.689E-11	1.129E-03	180.0	.0000
88	4	2	2	8	1.18011	4.696E+01	2.366E+03	2.406E-01	1.213E+01	.0	.0003
89	1	5	3	8	1.16980	1.891E+04	1.659E+04	9.692E+01	8.501E+01	180.0	.1035
90	3	3	3	8	1.16872	7.416E+04	6.987E+04	3.800E+02	3.580E+02	.0	.4051
91	3	5	1	8	1.16740	7.095E+04	6.527E+04	3.636E+02	3.344E+02	180.0	.3866
92	1	6	2	8	1.15618	2.555E+02	4.667E+02	1.309E+00	2.391E+00	180.0	.0014
93	2	6	1	8	1.15531	3.585E+02	5.382E+02	1.837E+00	2.758E+00	180.0	.0019
94	0	4	4	4	1.13374	2.524E+06	2.225E+06	1.293E+04	1.140E+04	.0	6.4509
95	4	4	0	4	1.12939	2.282E+06	2.230E+06	1.169E+04	1.143E+04	.0	5.7862
96	2	3	4	8	1.12159	2.489E+04	2.730E+04	1.275E+02	1.399E+02	.0	.1243
97	4	3	2	8	1.11843	1.039E+05	1.016E+05	5.326E+02	5.207E+02	.0	.5160
98	1	4	4	8	1.11063	2.209E+03	3.240E+03	1.132E+01	1.660E+01	.0	.0108
99	3	0	4	4	1.10970	3.025E+03	4.348E+03	1.550E+01	2.228E+01	180.0	.0074
100	4	0	3	4	1.10791	7.243E+02	1.341E+03	3.711E+00	6.870E+00	180.0	.0018
101	4	4	1	8	1.10679	1.703E+03	3.338E+03	8.727E+00	1.710E+01	.0	.0083
102	0	1	5	4	1.10099	4.859E+02	2.009E+03	2.490E+00	1.029E+01	180.0	.0012
103	3	1	4	8	1.09875	1.205E+04	1.364E+04	6.176E+01	6.991E+01	.0	.0576
104	2	5	3	8	1.09835	5.951E+01	6.470E+01	3.049E-01	3.315E-01	.0	.0003
105	0	7	1	4	1.09770	1.321E+04	1.506E+04	6.770E+01	7.714E+01	.0	.0315
106	3	5	2	8	1.09711	2.224E+03	2.984E+03	1.140E+01	1.529E+01	.0	.0106
107	4	1	3	8	1.09701	3.640E+03	5.090E+03	1.865E+01	2.608E+01	180.0	.0173
108	1	0	5	4	1.09018	7.899E+03	1.210E+04	4.047E+01	6.200E+01	180.0	.0186
109	3	4	3	8	1.08718	3.708E+04	3.943E+04	1.900E+02	2.021E+02	180.0	.1733
110	2	6	2	8	1.08706	1.626E+04	1.719E+04	8.330E+01	8.809E+01	.0	.0759
111	5	0	1	4	1.08439	9.835E+04	9.792E+04	5.039E+02	5.017E+02	180.0	.2285
112	1	1	5	8	1.07979	6.718E+03	3.781E+03	3.442E+01	1.937E+01	180.0	.0309
113	1	7	1	8	1.07668	1.566E+04	9.301E+03	8.025E+01	4.765E+01	.0	.0717
114	5	1	1	8	1.07416	1.663E+05	1.367E+05	8.520E+02	7.006E+02	180.0	.7574
115	3	2	4	8	1.06773	4.264E+03	3.242E+03	2.184E+01	1.661E+01	180.0	.0192
116	4	2	3	8	1.06613	5.834E+03	4.694E+03	2.989E+01	2.405E+01	180.0	.0262
117	1	2	5	8	1.05030	2.057E+06	1.867E+06	1.054E+04	9.568E+03	180.0	8.9371
118	2	4	4	8	1.04893	1.813E+06	1.726E+06	9.289E+03	8.844E+03	.0	7.8554
119	1	6	3	8	1.04839	1.830E+06	1.755E+06	9.375E+03	8.993E+03	180.0	7.9195
120	3	6	1	8	1.04667	1.589E+06	1.566E+06	8.141E+03	8.022E+03	180.0	6.8538
121	4	4	2	8	1.04634	1.704E+06	1.706E+06	8.728E+03	8.740E+03	.0	7.3436
122	5	2	1	8	1.04512	1.297E+06	1.356E+06	6.647E+03	6.950E+03	180.0	5.5791
123	2	7	0	4	1.03781	2.682E+04	2.921E+04	1.374E+02	1.497E+02	.0	.0568
124	4	5	0	4	1.03668	9.202E+04	1.022E+05	4.715E+02	5.238E+02	180.0	.1946
125	2	0	5	4	1.03166	8.697E+00	2.080E+01	4.456E-02	1.065E-01	180.0	.0000
126	5	0	2	4	1.02736	8.692E+01	6.561E+02	4.453E-01	3.362E+00	180.0	.0002
127	0	3	5	4	1.02320	3.805E+03	6.414E+03	1.950E+01	3.286E+01	.0	.0078
128	2	1	5	8	1.02284	2.502E+03	3.892E+03	1.282E+01	1.994E+01	180.0	.0103
129	1	5	4	8	1.02211	7.560E+03	1.009E+04	3.873E+01	5.168E+01	.0	.0311
130	3	3	4	8	1.02139	7.507E+03	8.430E+03	3.846E+01	4.319E+01	180.0	.0308
131	1	7	2	8	1.02079	3.915E+03	3.770E+03	2.006E+01	1.932E+01	180.0	.0160
132	2	7	1	8	1.02019	3.800E+03	3.257E+03	1.947E+01	1.669E+01	180.0	.0156
133	4	3	3	8	1.02000	7.614E+02	6.342E+02	3.901E+00	3.249E+00	.0	.0031
134	4	5	1	8	1.01912	1.051E+03	9.788E+02	5.385E+00	5.015E+00	.0	.0043

## Anexo 3A

Dados de difração de pó do SrRuO<sub>3</sub> a T = 30 K,  
estrutura refinada com GSAS (radiação síncrotron)

135	5	1	2	8	1.01864	3.941E+03	4.551E+03	2.019E+01	2.331E+01	.0	.0161
136	1	3	5	8	1.00611	1.096E+04	1.162E+04	5.615E+01	5.956E+01	.0	.0436
137	3	5	3	8	1.00375	3.378E+04	3.627E+04	1.731E+02	1.858E+02	180.0	.1338
138	5	3	1	8	1.00155	1.307E+05	1.344E+05	6.698E+02	6.887E+02	.0	.5154
139	2	2	5	8	.99767	1.033E+03	8.434E+02	5.294E+00	4.321E+00	180.0	.0040
140	2	6	3	8	.99603	4.857E+00	6.517E+00	2.488E-02	3.339E-02	.0	.0000
141	3	6	2	8	.99511	9.744E+01	2.398E+02	4.992E-01	1.229E+00	.0	.0004
142	5	2	2	8	.99378	1.142E+02	3.199E+02	5.851E-01	1.639E+00	180.0	.0004
143	0	8	0	2	.97977	1.987E+06	2.062E+06	1.018E+04	1.057E+04	.0	1.8750
144	4	0	4	4	.98006	1.756E+06	1.772E+06	8.999E+03	9.076E+03	.0	3.3172
145	2	7	2	8	.97227	1.300E+04	1.377E+04	6.662E+01	7.057E+01	.0	.0484
146	4	5	2	8	.97135	4.843E+04	5.601E+04	2.481E+02	2.870E+02	180.0	.1798
147	2	5	4	8	.97342	1.779E+04	1.600E+04	9.117E+01	8.504E+01	180.0	.0663
148	4	1	4	8	.97248	7.841E+04	8.100E+04	4.017E+02	4.150E+02	180.0	.2917
149	4	4	3	8	.96443	0.000E+00	1.806E+02	2.376E-08	9.253E-01	180.0	.0000
150	3	4	4	8	.96562	0.000E+00	1.371E+03	2.013E-07	7.024E+00	180.0	.0000
151	2	3	5	8	.95956	0.000E+00	8.323E+02	1.492E-07	4.264E+00	.0	.0000
152	0	7	3	4	.95840	0.000E+00	1.115E+02	-2.686E-08	5.713E-01	180.0	.0000
153	5	3	2	8	.95610	0.000E+00	2.607E+03	-2.696E-08	1.336E+01	180.0	.0000
154	1	4	5	8	.95267	1.253E+04	1.455E+04	6.421E+01	7.455E+01	180.0	.0448
155	3	0	5	4	.95209	3.548E+04	3.705E+04	1.817E+02	1.898E+02	180.0	.0634
156	0	6	4	4	.95194	2.228E+04	2.285E+04	1.141E+02	1.171E+02	.0	.0398
157	4	2	4	8	.95078	5.672E+04	5.473E+04	2.906E+02	2.804E+02	.0	.2022
158	1	8	1	8	.95053	4.812E+04	4.702E+04	2.465E+02	2.409E+02	180.0	.1715
159	5	0	3	4	.94951	9.548E+04	9.840E+04	4.892E+02	5.041E+02	180.0	.1698
160	4	6	0	4	.94936	2.355E+04	2.453E+04	1.206E+02	1.257E+02	.0	.0419
161	5	4	1	8	.94880	8.942E+04	9.645E+04	4.581E+02	4.941E+02	180.0	.3175
162	3	1	5	8	.94514	4.937E+04	4.810E+04	2.529E+02	2.464E+02	180.0	.1741
163	1	7	3	8	.94432	1.336E+03	1.319E+03	6.847E+00	6.760E+00	.0	.0047
164	3	7	1	8	.94305	4.304E+04	4.329E+04	2.205E+02	2.218E+02	.0	.1511
165	5	1	3	8	.94261	1.191E+05	1.228E+05	6.102E+02	6.289E+02	180.0	.4179
166	1	6	4	8	.93813	3.985E+02	6.583E+02	2.041E+00	3.372E+00	.0	.0014
167	4	6	1	8	.93582	1.775E+02	2.622E+02	9.094E-01	1.343E+00	.0	.0006
168	0	0	6	2	.92668	1.672E+06	1.536E+06	8.567E+03	7.870E+03	.0	1.4223
169	3	2	5	8	.92518	1.815E+06	1.716E+06	9.296E+03	8.792E+03	180.0	6.1556
170	0	8	2	4	.92406	1.896E+06	1.848E+06	9.711E+03	9.465E+03	.0	3.2084
171	3	6	3	8	.92387	1.516E+06	1.493E+06	7.767E+03	7.648E+03	180.0	5.1299
172	2	8	0	4	.92347	1.825E+06	1.849E+06	9.352E+03	9.473E+03	.0	3.0861
173	5	2	3	8	.92281	1.343E+06	1.417E+06	6.881E+03	7.257E+03	180.0	4.5361
174	6	0	0	2	.92135	1.388E+06	1.435E+06	7.110E+03	7.349E+03	.0	1.1684
175	4	3	4	8	.91762	6.534E+04	6.548E+04	3.347E+02	3.354E+02	.0	.2185
176	6	1	0	4	.91505	1.314E+05	1.318E+05	6.730E+02	6.754E+02	180.0	.2186
177	1	0	6	4	.91393	3.426E+03	3.661E+03	1.755E+01	1.875E+01	180.0	.0057
178	2	4	5	8	.91287	4.563E+00	5.315E+00	2.338E-02	2.723E-02	.0	.0000
179	1	8	2	8	.91142	2.050E+01	2.769E+01	1.050E-01	1.418E-01	180.0	.0001
180	2	8	1	8	.91099	6.747E-01	8.997E-01	3.456E-03	4.609E-03	180.0	.0000
181	5	4	2	8	.90989	1.941E+02	2.441E+02	9.946E-01	1.250E+00	180.0	.0006
182	6	0	1	4	.90896	1.970E+03	2.201E+03	1.009E+01	1.128E+01	180.0	.0032
183	1	1	6	8	.90778	1.099E+04	1.140E+04	5.631E+01	5.839E+01	.0	.0361
184	0	5	5	4	.90699	2.859E+02	3.103E+02	1.464E+00	1.590E+00	180.0	.0005
185	3	5	4	8	.90574	1.531E+04	1.356E+04	7.841E+01	6.948E+01	.0	.0500
186	2	7	3	8	.90551	1.206E+04	1.063E+04	6.179E+01	5.444E+01	.0	.0394
187	3	7	2	8	.90482	5.728E+03	5.250E+03	2.934E+01	2.690E+01	180.0	.0187
188	4	5	3	8	.90476	8.329E+03	7.664E+03	4.267E+01	3.926E+01	180.0	.0272
189	6	1	1	8	.90291	6.757E+02	8.099E+02	3.461E+00	4.149E+00	180.0	.0022
190	0	2	6	4	.90181	1.734E+04	2.275E+04	8.881E+01	1.165E+02	.0	.0281
191	2	6	4	8	.90006	1.123E+04	1.402E+04	5.753E+01	7.181E+01	.0	.0363
192	4	6	2	8	.89842	1.255E+04	1.473E+04	6.430E+01	7.544E+01	.0	.0405
193	6	2	0	4	.89690	3.078E+04	3.066E+04	1.577E+02	1.570E+02	.0	.0495
194	1	5	5	8	.89503	8.501E+02	8.919E+02	4.355E+00	4.569E+00	180.0	.0027
195	3	3	5	8	.89454	3.068E+04	3.310E+04	1.572E+02	1.696E+02	.0	.0983
196	5	3	3	8	.89240	1.002E+05	1.061E+05	5.133E+02	5.435E+02	.0	.3198
197	5	5	1	8	.89182	1.066E+05	1.138E+05	5.461E+02	5.829E+02	180.0	.3398
198	1	2	6	8	.89005	2.999E+03	3.221E+03	1.536E+01	1.650E+01	180.0	.0095
199	6	2	1	8	.88545	3.181E+03	3.534E+03	1.630E+01	1.810E+01	180.0	.0100
200	2	0	6	4	.87862	1.494E+06	1.589E+06	7.655E+03	8.138E+03	.0	2.3263
201	4	4	4	8	.87654	1.604E+06	1.599E+06	8.219E+03	8.193E+03	.0	4.9775
202	2	8	2	8	.87638	1.957E+06	1.803E+06	1.002E+04	9.238E+03	.0	6.0697

## Anexo 3B

Dados de difração de pó do SrRuO<sub>3</sub> a T = 770 K,  
estrutura refinada com GSAS (radiação síncrotron)

Iref	H	K	L	Mul	Icod	D-space	Fosq	Fcsq	FoTsq	FcTsq	Phas
1	0	0	2	2	1021	3.94600	3.013E+05	2.704E+05	1.491E+03	1.330E+03	.0
2	0	0	2	2	1121	3.94600	3.061E+05	2.704E+05	1.516E+03	1.330E+03	.0
3	1	1	0	4	1021	3.94751	2.557E+04	2.349E+04	1.366E+02	1.258E+02	180.0
4	1	1	0	4	1121	3.94751	2.557E+04	2.349E+04	1.366E+02	1.258E+02	180.0
5	2	0	0	4	1021	2.79131	5.095E+06	5.140E+06	2.665E+04	2.688E+04	.0
6	2	0	0	4	1121	2.79131	5.095E+06	5.140E+06	2.665E+04	2.688E+04	.0
7	1	1	2	8	1021	2.79078	1.550E+06	1.565E+06	8.214E+03	8.290E+03	.0
8	1	1	2	8	1121	2.79078	1.554E+06	1.565E+06	8.234E+03	8.290E+03	.0
9	2	1	1	16	1021	2.38035	3.709E+03	9.219E+03	1.846E+01	4.710E+01	180.0
10	2	1	1	16	1121	2.38035	3.470E+03	9.220E+03	1.721E+01	4.710E+01	180.0
11	2	0	2	8	1021	2.27880	3.172E+04	7.373E+04	1.274E+02	3.457E+02	.0
12	2	0	2	8	1121	2.27880	2.568E+04	7.373E+04	9.606E+01	3.457E+02	.0
13	2	2	0	4	1021	1.97375	3.526E+06	3.404E+06	1.845E+04	1.782E+04	.0
14	0	0	4	2	1021	1.97300	4.070E+06	3.909E+06	2.126E+04	2.043E+04	.0
15	2	2	0	4	1121	1.97375	3.599E+06	3.404E+06	1.883E+04	1.782E+04	.0
16	0	0	4	2	1121	1.97300	4.137E+06	3.909E+06	2.161E+04	2.043E+04	.0
17	2	1	3	16	1021	1.81091	0.000E+00	3.707E+03	-4.042E-01	1.886E+01	180.0
18	2	1	3	16	1121	1.81091	0.000E+00	3.707E+03	-4.042E-01	1.886E+01	180.0
19	3	1	0	8	1021	1.76538	1.105E+05	5.328E+04	5.424E+02	2.452E+02	.0
20	3	1	0	8	1121	1.76538	1.189E+05	5.328E+04	5.861E+02	2.452E+02	.0
21	2	2	2	8	1021	1.76524	6.899E+04	3.280E+04	3.328E+02	1.448E+02	.0
22	1	1	4	8	1021	1.76484	3.474E+04	1.626E+04	1.608E+02	6.477E+01	.0
23	2	2	2	8	1121	1.76524	7.661E+04	3.280E+04	3.724E+02	1.448E+02	.0
24	1	1	4	8	1121	1.76484	3.807E+04	1.626E+04	1.781E+02	6.477E+01	.0
25	3	1	2	16	1021	1.61146	1.463E+06	1.536E+06	7.719E+03	8.095E+03	.0
26	2	0	4	8	1021	1.61115	2.594E+06	2.724E+06	1.357E+04	1.425E+04	.0
27	3	1	2	16	1121	1.61146	1.449E+06	1.536E+06	7.642E+03	8.095E+03	.0
28	2	0	4	8	1121	1.61115	2.568E+06	2.724E+06	1.344E+04	1.425E+04	.0
29	3	2	1	16	1021	1.51937	1.496E+03	9.523E+03	6.543E+00	4.823E+01	.0
30	3	2	1	16	1121	1.51937	0.000E+00	9.523E+03	-1.228E+00	4.823E+01	.0
31	4	0	0	4	1021	1.39565	1.963E+06	1.927E+06	1.028E+04	1.009E+04	.0
32	4	0	0	4	1121	1.39565	1.965E+06	1.927E+06	1.029E+04	1.009E+04	.0
33	2	2	4	8	1021	1.39539	2.118E+06	2.091E+06	1.108E+04	1.094E+04	.0
34	2	2	4	8	1121	1.39539	2.118E+06	2.091E+06	1.108E+04	1.094E+04	.0
35	4	1	1	16	1021	1.33449	0.000E+00	1.523E+03	-2.255E-01	7.683E+00	180.0
36	3	2	3	16	1021	1.33437	0.000E+00	4.401E+03	-6.515E-01	2.220E+01	.0
37	2	1	5	16	1021	1.33414	0.000E+00	7.455E+02	-1.104E-01	3.760E+00	180.0
38	4	1	1	16	1121	1.33449	8.299E+00	1.523E+03	-1.824E-01	7.683E+00	180.0
39	3	2	3	16	1121	1.33437	8.379E+01	4.401E+03	-2.165E-01	2.220E+01	.0
40	2	1	5	16	1121	1.33414	1.908E+01	7.455E+02	-1.134E-02	3.760E+00	180.0
41	4	0	2	8	1021	1.31578	1.214E+04	1.426E+04	4.468E+01	5.572E+01	.0
42	4	0	2	8	1121	1.31578	1.022E+03	1.426E+04	-1.303E+01	5.572E+01	.0
43	3	3	0	4	1021	1.31584	6.679E+04	7.624E+04	3.102E+02	3.593E+02	.0
44	3	1	4	16	1021	1.31561	5.808E+04	6.541E+04	2.678E+02	3.058E+02	.0
45	0	0	6	2	1021	1.31533	4.083E+04	4.493E+04	1.837E+02	2.050E+02	.0
46	3	3	0	4	1121	1.31584	6.482E+04	7.624E+04	3.000E+02	3.593E+02	.0
47	3	1	4	16	1121	1.31561	5.551E+04	6.541E+04	2.545E+02	3.058E+02	.0
48	0	0	6	2	1121	1.31533	3.835E+04	4.493E+04	1.709E+02	2.050E+02	.0
49	4	2	0	8	1021	1.24831	1.515E+06	1.629E+06	7.933E+03	8.527E+03	.0
50	4	2	0	8	1121	1.24831	1.529E+06	1.629E+06	8.008E+03	8.527E+03	.0
51	3	3	2	8	1021	1.24826	1.103E+06	1.197E+06	5.809E+03	6.296E+03	.0
52	1	1	6	8	1021	1.24788	9.907E+05	1.075E+06	5.226E+03	5.664E+03	.0
53	3	3	2	8	1121	1.24826	1.096E+06	1.197E+06	5.772E+03	6.296E+03	.0
54	1	1	6	8	1121	1.24788	9.788E+05	1.075E+06	5.164E+03	5.664E+03	.0
55	4	1	3	16	1021	1.20388	1.410E+04	7.383E+02	7.304E+01	3.709E+00	180.0
56	4	1	3	16	1121	1.20388	3.766E+03	7.383E+02	1.942E+01	3.709E+00	180.0
57	4	2	2	16	1021	1.19018	6.257E+02	1.739E+04	-1.597E+01	7.103E+01	.0
58	2	0	6	8	1021	1.18985	9.387E+02	3.161E+04	-1.899E+01	1.402E+02	.0
59	4	2	2	16	1121	1.19018	0.000E+00	1.739E+04	-1.922E+01	7.103E+01	.0
60	2	0	6	8	1121	1.18985	0.000E+00	3.161E+04	-2.386E+01	1.402E+02	.0
61	4	0	4	8	1021	1.13940	1.525E+06	1.406E+06	7.969E+03	7.349E+03	.0
62	4	0	4	8	1121	1.13940	1.455E+06	1.406E+06	7.608E+03	7.349E+03	.0
63	4	3	1	16	1021	1.10552	9.940E+03	2.195E+03	5.117E+01	1.099E+01	180.0
64	4	3	1	16	1121	1.10552	4.230E+03	2.195E+03	2.155E+01	1.099E+01	180.0
65	3	2	5	16	1021	1.10532	2.505E+03	1.074E+03	1.280E+01	5.378E+00	.0
66	3	2	5	16	1121	1.10532	1.700E+03	1.074E+03	8.625E+00	5.378E+00	.0



### Anexo 3B

Dados de difração de pó do SrRuO<sub>3</sub> a T = 770 K,  
estrutura refinada com GSAS (radiação síncrotron)

67	5	1	0	8	1021	1.09484	6.960E+04	9.004E+04	3.220E+02	4.281E+02	.0
68	5	1	0	8	1121	1.09484	8.033E+04	9.004E+04	3.777E+02	4.281E+02	.0
69	3	3	4	8	1021	1.09471	5.743E+04	7.640E+04	2.624E+02	3.608E+02	.0
70	2	2	6	8	1021	1.09455	2.053E+04	2.753E+04	8.435E+01	1.206E+02	.0
71	3	3	4	8	1121	1.09471	5.693E+04	7.640E+04	2.598E+02	3.608E+02	.0
72	2	2	6	8	1121	1.09455	2.035E+04	2.753E+04	8.341E+01	1.206E+02	.0
73	5	1	2	16	1021	1.05499	1.011E+06	9.656E+05	5.300E+03	5.065E+03	.0
74	4	2	4	16	1021	1.05490	1.278E+06	1.229E+06	6.675E+03	6.421E+03	.0
75	3	1	6	16	1021	1.05476	9.408E+05	9.093E+05	4.939E+03	4.775E+03	.0
76	5	1	2	16	1121	1.05499	9.802E+05	9.656E+05	5.141E+03	5.065E+03	.0
77	4	2	4	16	1121	1.05490	1.244E+06	1.229E+06	6.496E+03	6.421E+03	.0
78	3	1	6	16	1121	1.05476	9.213E+05	9.093E+05	4.837E+03	4.775E+03	.0
79	5	2	1	16	1021	1.02784	2.612E+03	5.780E+02	1.343E+01	2.884E+00	.0
80	4	3	3	16	1021	1.02778	5.212E+03	1.141E+03	2.681E+01	5.691E+00	180.0
81	5	2	1	16	1121	1.02784	0.000E+00	5.780E+02	-1.142E-01	2.884E+00	.0
82	4	1	5	16	1021	1.02768	7.441E+02	1.933E+02	3.821E+00	9.643E-01	180.0
83	2	1	7	16	1021	1.02752	3.577E+02	9.461E+01	1.837E+00	4.720E-01	180.0
84	4	3	3	16	1121	1.02778	0.000E+00	1.141E+03	-2.253E-01	5.691E+00	180.0
85	4	1	5	16	1121	1.02768	0.000E+00	1.933E+02	-3.818E-02	9.643E-01	180.0
86	2	1	7	16	1121	1.02752	0.000E+00	9.461E+01	-1.869E-02	4.720E-01	180.0
87	4	4	0	4	1021	.98688	1.092E+06	1.087E+06	5.697E+03	5.672E+03	.0
88	4	4	0	4	1121	.98688	9.960E+05	1.087E+06	5.200E+03	5.672E+03	.0
89	0	0	8	2	1021	.98650	1.188E+06	1.150E+06	6.194E+03	5.993E+03	.0
90	0	0	8	2	1121	.98650	1.071E+06	1.150E+06	5.585E+03	5.993E+03	.0
91	5	2	3	16	1021	.96448	0.000E+00	3.081E+02	-6.505E-02	1.533E+00	.0
92	5	2	3	16	1121	.96448	0.000E+00	3.081E+02	-6.505E-02	1.533E+00	.0
93	5	3	0	8	1021	.95741	2.402E+04	8.255E+04	8.852E+01	3.920E+02	.0
94	4	4	2	8	1021	.95739	1.281E+04	2.583E+04	4.565E+01	1.131E+02	.0
95	5	1	4	16	1021	.95733	4.390E+04	8.537E+04	1.909E+02	4.059E+02	.0
96	4	0	6	8	1021	.95722	1.427E+04	2.599E+04	5.318E+01	1.139E+02	.0
97	5	3	0	8	1121	.95741	4.841E+04	8.256E+04	2.150E+02	3.920E+02	.0
98	1	1	8	8	1021	.95707	4.391E+04	6.860E+04	1.953E+02	3.233E+02	.0
99	4	4	2	8	1121	.95739	1.619E+04	2.583E+04	6.313E+01	1.131E+02	.0
100	5	1	4	16	1121	.95733	5.408E+04	8.537E+04	2.437E+02	4.059E+02	.0
101	4	0	6	8	1121	.95722	1.651E+04	2.599E+04	6.475E+01	1.139E+02	.0
102	1	1	8	8	1121	.95707	4.502E+04	6.860E+04	2.010E+02	3.233E+02	.0
103	6	0	0	4	1021	.93044	1.150E+06	9.412E+05	5.990E+03	4.909E+03	.0
104	5	3	2	16	1021	.93042	9.225E+05	7.509E+05	4.822E+03	3.933E+03	.0
105	6	0	0	4	1121	.93044	1.164E+06	9.412E+05	6.063E+03	4.909E+03	.0
106	3	3	6	8	1021	.93026	9.110E+05	7.393E+05	4.763E+03	3.873E+03	.0
107	2	0	8	8	1021	.93012	1.239E+06	1.001E+06	6.447E+03	5.217E+03	.0
108	5	3	2	16	1121	.93042	9.292E+05	7.510E+05	4.857E+03	3.933E+03	.0
109	3	3	6	8	1121	.93026	9.125E+05	7.393E+05	4.771E+03	3.873E+03	.0
110	2	0	8	8	1121	.93012	1.231E+06	1.001E+06	6.407E+03	5.217E+03	.0
111	6	1	1	16	1021	.91163	1.346E+02	2.979E+01	6.908E-01	1.478E-01	180.0
112	4	3	5	16	1021	.91152	1.463E+03	3.310E+02	7.512E+00	1.642E+00	180.0
113	3	2	7	16	1021	.91141	6.941E+02	1.620E+02	3.562E+00	8.037E-01	.0
114	6	1	1	16	1121	.91163	5.329E+01	2.979E+01	2.696E-01	1.478E-01	180.0
115	4	3	5	16	1121	.91152	5.468E+02	3.310E+02	2.760E+00	1.642E+00	180.0
116	3	2	7	16	1121	.91141	2.488E+02	1.620E+02	1.253E+00	8.037E-01	.0
117	6	0	2	8	1021	.90560	9.035E+03	2.439E+04	2.689E+01	1.065E+02	.0
118	4	2	6	16	1021	.90546	1.008E+04	2.854E+04	3.113E+01	1.268E+02	.0
119	6	0	2	8	1121	.90560	2.412E+02	2.439E+04	-1.869E+01	1.065E+02	.0
120	4	2	6	16	1121	.90546	0.000E+00	2.854E+04	-2.110E+01	1.268E+02	.0

## Anexo 3C

Dados de difração de pó do CaRuO<sub>3</sub> a T = 30 K,  
estrutura refinada com GSAS (radiação síncrotron)

lref	H	K	L	Mul	lcod	D-space	Fosq	Fcsq	FoTsq	FcTsq	Phas
1	0	1	1	4	1021	4.38737	2.310E+03	4.912E+03	7.519E+00	1.665E+01	180.0
2	1	0	1	4	1021	3.84780	7.742E+05	7.703E+05	2.782E+03	2.768E+03	180.0
3	0	2	0	2	1021	3.82990	8.574E+05	8.286E+05	3.080E+03	2.978E+03	.0
4	1	1	1	8	1021	3.43836	3.285E+04	3.222E+04	1.097E+02	1.074E+02	.0
5	2	0	0	2	1021	2.76775	2.044E+06	1.940E+06	7.065E+03	6.701E+03	.0
6	1	2	1	8	1021	2.71446	2.257E+06	2.173E+06	7.783E+03	7.488E+03	180.0
7	0	0	2	2	1021	2.67617	1.869E+06	1.902E+06	6.429E+03	6.544E+03	.0
8	2	1	0	4	1021	2.60304	4.263E+04	3.637E+04	1.387E+02	1.168E+02	.0
9	2	0	1	4	1021	2.45850	1.923E+04	2.410E+04	6.650E+01	8.359E+01	180.0
10	1	0	2	4	1021	2.40937	4.787E+04	4.709E+04	1.658E+02	1.631E+02	180.0
11	2	1	1	8	1021	2.34088	2.201E+04	2.676E+04	7.616E+01	9.281E+01	.0
12	0	3	1	4	1021	2.30449	1.326E+05	1.308E+05	4.590E+02	4.525E+02	180.0
13	1	1	2	8	1021	2.29836	6.593E+04	6.763E+04	2.250E+02	2.310E+02	180.0
14	2	2	0	4	1021	2.24328	1.131E+05	1.165E+05	4.153E+02	4.271E+02	.0
15	0	2	2	4	1021	2.19369	1.148E+05	1.170E+05	4.301E+02	4.378E+02	.0
16	1	3	1	8	1021	2.12749	7.034E+04	6.917E+04	2.371E+02	2.329E+02	180.0
17	2	2	1	8	1021	2.06892	4.497E+04	4.484E+04	1.543E+02	1.538E+02	180.0
18	1	2	2	8	1021	2.03938	2.637E+04	2.230E+04	9.061E+01	7.631E+01	180.0
19	2	0	2	4	1021	1.92390	2.788E+06	2.786E+06	9.620E+03	9.616E+03	.0
20	0	4	0	2	1021	1.91495	3.212E+06	3.134E+06	1.106E+04	1.078E+04	.0
21	2	3	0	4	1021	1.87668	1.389E+05	1.348E+05	4.635E+02	4.492E+02	180.0
22	2	1	2	8	1021	1.86594	9.531E+04	9.196E+04	3.160E+02	3.042E+02	.0
23	2	3	1	8	1021	1.77098	1.793E+04	1.788E+04	6.115E+01	6.097E+01	.0
24	3	0	1	4	1021	1.74442	9.707E+05	9.758E+05	3.428E+03	3.446E+03	180.0
25	1	3	2	8	1021	1.75235	2.606E+04	2.624E+04	8.810E+01	8.873E+01	.0
26	0	1	3	4	1021	1.73760	1.056E+04	8.286E+03	3.723E+01	2.924E+01	.0
27	2	2	2	8	1021	1.71918	6.828E+05	6.876E+05	2.437E+03	2.453E+03	.0
28	1	4	1	8	1021	1.71438	5.650E+05	5.441E+05	2.033E+03	1.959E+03	180.0
29	3	1	1	8	1021	1.70087	1.861E+05	1.833E+05	6.164E+02	6.066E+02	.0
30	1	0	3	4	1021	1.69809	4.466E+05	4.421E+05	1.613E+03	1.597E+03	180.0
31	1	1	3	8	1021	1.65785	5.080E+04	3.514E+04	1.718E+02	1.168E+02	.0
32	3	2	1	8	1021	1.58751	1.238E+06	1.263E+06	4.273E+03	4.361E+03	180.0
33	2	4	0	4	1021	1.57477	1.891E+06	1.740E+06	6.512E+03	5.983E+03	.0
34	0	4	2	4	1021	1.55732	1.940E+06	1.746E+06	6.660E+03	5.981E+03	.0
35	1	2	3	8	1021	1.55235	1.924E+06	1.956E+06	6.598E+03	6.711E+03	180.0
36	2	3	2	8	1021	1.53653	1.498E+04	2.070E+04	4.428E+01	6.435E+01	180.0
37	3	0	2	4	1021	1.51909	1.698E+04	6.259E+03	5.838E+01	2.076E+01	.0
38	2	4	1	8	1021	1.51074	2.874E+01	6.792E+00	8.121E-02	4.191E-03	.0
39	2	0	3	4	1021	1.49956	4.623E+04	3.385E+04	1.577E+02	1.142E+02	.0
40	1	4	2	8	1021	1.49913	2.367E+03	1.735E+03	8.250E+00	6.033E+00	180.0
41	3	1	2	8	1021	1.49007	1.309E+04	1.006E+04	4.461E+01	3.401E+01	180.0
42	0	5	1	4	1021	1.47282	4.394E+04	3.160E+04	1.506E+02	1.073E+02	180.0
43	2	1	3	8	1021	1.47163	8.625E+01	6.223E+01	1.413E-01	5.702E-02	.0
44	0	3	3	4	1021	1.46246	9.404E+03	8.230E+03	3.088E+01	2.676E+01	.0
45	3	3	1	8	1021	1.44035	1.218E+05	1.121E+05	3.994E+02	3.655E+02	180.0
46	1	5	1	8	1021	1.42330	7.650E+03	7.006E+03	2.424E+01	2.197E+01	.0
47	1	3	3	8	1021	1.41394	3.338E+02	2.301E+02	6.927E-01	3.289E-01	.0
48	3	2	2	8	1021	1.41207	5.326E+03	4.077E+03	1.864E+01	1.425E+01	.0
49	2	2	3	8	1021	1.39635	1.264E+03	1.218E+03	3.929E+00	3.767E+00	180.0
50	4	0	0	2	1021	1.38388	1.259E+06	1.282E+06	4.367E+03	4.447E+03	.0
51	4	1	0	4	1021	1.36183	1.140E+05	1.090E+05	3.695E+02	3.518E+02	.0
52	2	4	2	8	1021	1.35723	1.683E+06	1.558E+06	5.784E+03	5.344E+03	.0
53	2	5	0	4	1021	1.34034	7.201E+03	7.170E+03	1.998E+01	1.987E+01	.0
54	4	0	1	4	1021	1.33982	5.606E+04	5.729E+04	1.901E+02	1.944E+02	.0
55	0	0	4	2	1021	1.33809	1.380E+06	1.482E+06	4.704E+03	5.062E+03	.0
56	4	1	1	8	1021	1.31978	2.615E+02	4.656E+02	8.824E-01	1.599E+00	.0
57	3	3	2	8	1021	1.30550	3.063E+04	3.032E+04	1.037E+02	1.026E+02	.0
58	4	2	0	4	1021	1.30152	6.522E+05	6.602E+05	2.283E+03	2.311E+03	.0
59	1	0	4	4	1021	1.30063	3.498E+04	3.532E+04	1.181E+02	1.193E+02	.0
60	2	5	1	8	1021	1.30019	3.284E+04	3.295E+04	1.124E+02	1.128E+02	.0
61	2	3	3	8	1021	1.29305	1.220E+04	1.156E+04	4.238E+01	4.010E+01	180.0
62	1	5	2	8	1021	1.29277	3.315E+04	3.146E+04	1.117E+02	1.058E+02	180.0
63	3	4	1	8	1021	1.28957	6.809E+05	6.445E+05	2.404E+03	2.276E+03	180.0
64	3	0	3	4	1021	1.28260	3.681E+05	3.486E+05	1.309E+03	1.240E+03	180.0

## Anexo 3C

Dados de difração de pó do  $\text{CaRuO}_3$  a  $T = 30 \text{ K}$ ,  
estrutura refinada com GSAS (radiação síncrotron)

65	1	1	4	8	1021	1.28227	2.429E+04	2.300E+04	8.025E+01	7.572E+01	180.0
66	0	6	0	2	1021	1.27663	1.723E+05	1.562E+05	6.368E+02	5.803E+02	.0
67	1	4	3	8	1021	1.27052	3.244E+05	3.077E+05	1.175E+03	1.116E+03	180.0
68	3	1	3	8	1021	1.26499	5.509E+04	5.876E+04	1.743E+02	1.872E+02	.0
69	4	2	1	8	1021	1.26466	3.457E+03	3.717E+03	1.193E+01	1.284E+01	.0
70	0	2	4	4	1021	1.26321	4.362E+05	4.768E+05	1.571E+03	1.714E+03	.0
71	1	2	4	8	1021	1.23155	8.082E+03	8.696E+03	2.782E+01	2.998E+01	.0
72	4	0	2	4	1021	1.22925	7.319E+05	7.645E+05	2.536E+03	2.650E+03	.0
73	4	3	0	4	1021	1.21666	1.957E+04	2.029E+04	5.552E+01	5.805E+01	180.0
74	3	2	3	8	1021	1.21621	8.725E+05	8.975E+05	2.998E+03	3.086E+03	180.0
75	4	1	2	8	1021	1.21372	6.799E+04	6.630E+04	2.154E+02	2.095E+02	.0
76	1	6	1	8	1021	1.21168	1.260E+06	1.158E+06	4.301E+03	3.943E+03	180.0
77	2	0	4	4	1021	1.20469	8.770E+05	9.087E+05	2.994E+03	3.105E+03	.0
78	2	5	2	8	1021	1.19843	6.830E+04	7.109E+04	2.221E+02	2.318E+02	.0
79	3	4	2	8	1021	1.19010	3.888E+02	4.372E+02	1.081E+00	1.251E+00	.0
80	2	1	4	8	1021	1.19006	3.965E+04	4.450E+04	1.265E+02	1.435E+02	.0
81	4	3	1	8	1021	1.18640	5.936E+03	6.869E+03	2.009E+01	2.337E+01	180.0
82	2	4	3	8	1021	1.18064	8.558E+03	1.014E+04	2.802E+01	3.358E+01	.0
83	4	2	2	8	1021	1.17044	5.118E+05	5.207E+05	1.790E+03	1.822E+03	.0
84	0	5	3	4	1021	1.16228	1.246E+04	1.130E+04	4.328E+01	3.918E+01	.0
85	1	3	4	8	1021	1.15893	3.680E+04	3.303E+04	1.224E+02	1.091E+02	.0
86	2	6	0	4	1021	1.15926	3.166E+05	2.860E+05	1.139E+03	1.031E+03	.0
87	0	6	2	4	1021	1.15224	2.809E+05	2.674E+05	1.023E+03	9.750E+02	.0
88	3	5	1	8	1021	1.15109	1.165E+05	1.113E+05	3.793E+02	3.612E+02	.0
89	3	3	3	8	1021	1.14612	9.945E+04	9.280E+04	3.233E+02	2.999E+02	180.0
90	2	2	4	8	1021	1.14918	4.136E+05	3.924E+05	1.478E+03	1.404E+03	.0
91	1	5	3	8	1021	1.13747	4.183E+04	4.089E+04	1.384E+02	1.351E+02	.0
92	2	6	1	8	1021	1.13299	1.756E+02	2.607E+02	5.328E-01	8.311E-01	180.0
93	1	6	2	8	1021	1.12806	1.403E+02	2.307E+02	4.864E-01	8.036E-01	.0
94	4	4	0	4	1021	1.12164	8.993E+05	8.841E+05	3.111E+03	3.058E+03	.0
95	4	3	2	8	1021	1.10757	1.470E+05	1.272E+05	4.807E+02	4.112E+02	180.0
96	4	4	1	8	1021	1.09780	9.928E+03	9.439E+03	3.329E+01	3.157E+01	.0
97	0	4	4	4	1021	1.09684	1.109E+06	1.068E+06	3.773E+03	3.629E+03	.0
98	4	0	3	4	1021	1.09348	2.459E+03	2.412E+03	7.531E+00	7.366E+00	.0
99	2	3	4	8	1021	1.08950	4.830E+04	5.227E+04	1.551E+02	1.691E+02	180.0
100	5	0	1	4	1021	1.08415	6.924E+05	7.398E+05	2.388E+03	2.555E+03	180.0
101	3	0	4	4	1021	1.08323	3.804E+02	4.002E+02	1.097E+00	1.166E+00	180.0
102	4	1	3	8	1021	1.08251	3.566E+03	3.598E+03	1.215E+01	1.226E+01	.0
103	3	5	2	8	1021	1.07868	1.969E+03	1.489E+03	6.557E+00	4.872E+00	180.0
104	1	4	4	8	1021	1.07592	4.686E+03	3.994E+03	1.557E+01	1.314E+01	.0
105	5	1	1	8	1021	1.07345	1.192E+05	1.146E+05	3.852E+02	3.690E+02	.0
106	3	1	4	8	1021	1.07256	1.410E+04	1.377E+04	4.682E+01	4.566E+01	180.0
107	0	7	1	4	1021	1.07208	1.613E+04	1.578E+04	5.500E+01	5.378E+01	180.0
108	2	5	3	8	1021	1.07162	2.330E+03	2.282E+03	7.336E+00	7.169E+00	180.0
109	3	4	3	8	1021	1.06565	3.665E+05	3.622E+05	1.299E+03	1.284E+03	180.0
110	2	6	2	8	1021	1.06374	2.815E+05	2.687E+05	1.013E+03	9.682E+02	.0
111	0	1	5	4	1021	1.06017	1.371E+04	1.408E+04	4.349E+01	4.479E+01	180.0
112	1	7	1	8	1021	1.05252	1.822E+04	1.963E+04	5.877E+01	6.373E+01	180.0
113	4	2	3	8	1021	1.05147	3.042E+04	3.227E+04	1.004E+02	1.069E+02	180.0
114	1	0	5	4	1021	1.05100	1.643E+05	1.730E+05	6.030E+02	6.333E+02	180.0
115	5	2	1	8	1026	1.04316	3.992E+05	4.187E+05	1.398E+03	1.466E+03	180.0
116	3	2	4	8	1026	1.04234	1.234E+04	1.304E+04	3.983E+01	4.229E+01	180.0
117	1	1	5	8	1026	1.04124	1.934E+03	2.048E+03	5.456E+00	5.854E+00	.0
118	4	4	2	8	1026	1.03446	6.459E+05	6.708E+05	2.230E+03	2.318E+03	.0

## Anexo 5A

Lista de reflexões observadas de difração de nêutrons do SrHfO<sub>3</sub>

NO.	H	K	L	POSN	ICALC	IOBS	FCALC	FOBS
1	0	1	1	19.476	21.	-81.	1.	1.
2	1	0	1	22.500	4943.	5220.	10.	11.
3	0	2	0	22.519	2406.	2529.	10.	10.
4	1	1	1	25.198	149.	280.	1.	2.
5	2	0	0	31.988	3408.	3288.	17.	17.
6	1	2	1	32.035	12183.	11834.	16.	16.
7	0	0	2	32.054	2444.	2378.	14.	14.
8	2	1	0	33.991	3.	-33.	0.	1.
9	2	0	1	35.897	838.	776.	7.	6.
10	1	0	2	35.942	1380.	1283.	8.	8.
11	2	1	1	37.717	1886.	1953.	7.	7.
12	1	1	2	37.760	2540.	2607.	9.	9.
13	0	3	1	37.770	4016.	4116.	15.	15.
14	2	2	0	39.465	9702.	9763.	25.	25.
15	0	2	2	39.520	7467.	7598.	22.	22.
16	1	3	1	41.189	637.	1113.	5.	6.
17	2	2	1	42.783	1563.	1875.	7.	8.
18	1	2	2	42.821	1248.	1514.	7.	7.
19	2	0	2	45.906	29297.	30750.	49.	50.
20	0	4	0	45.947	14675.	15456.	49.	50.
21	2	3	0	47.402	363.	409.	6.	6.
22	2	1	2	47.406	229.	258.	3.	3.
23	2	3	1	50.300	1051.	1023.	7.	7.
24	1	3	2	50.334	1086.	1066.	7.	7.
25	0	1	3	50.349	1368.	1351.	11.	11.
26	3	0	1	51.651	1902.	2003.	14.	14.
27	2	2	2	51.705	2448.	2602.	11.	11.
28	1	4	1	51.734	2243.	2410.	11.	11.
29	1	0	3	51.741	571.	616.	8.	8.
30	3	1	1	53.028	997.	1405.	7.	9.
31	1	1	3	53.117	316.	409.	4.	5.
32	3	2	1	57.021	5635.	5357.	18.	18.
33	2	4	0	57.069	4454.	4188.	23.	22.
34	1	2	3	57.105	10062.	9366.	24.	23.
35	0	4	2	57.111	3506.	3258.	20.	19.
36	2	3	2	58.362	87.	64.	2.	2.
37	3	0	2	59.587	206.	168.	5.	5.
38	2	4	1	59.632	257.	216.	4.	4.
39	2	0	3	59.638	489.	411.	8.	7.
40	1	4	2	59.662	511.	435.	6.	5.
41	3	1	2	60.843	722.	607.	7.	6.
42	2	1	3	60.894	358.	310.	5.	4.
43	0	5	1	60.924	1313.	1156.	13.	12.
44	0	3	3	60.931	14.	13.	1.	1.
45	3	3	1	63.309	283.	527.	4.	6.
46	1	5	1	63.382	23.	38.	1.	2.
47	1	3	3	63.388	351.	578.	5.	6.
48	3	2	2	64.526	795.	849.	7.	8.

## Anexo 5A

Lista de reflexões observadas de difração de nêutrons do SrHfO<sub>3</sub>

49	2	2	3	64.574	177.	195.	4.	4.
50	4	0	0	66.853	7423.	7648.	47.	47.
51	2	4	2	66.962	24062.	24243.	42.	42.
52	0	0	4	67.006	4692.	4668.	37.	37.
53	4	1	0	68.034	162.	131.	5.	4.
54	2	5	0	68.138	175.	153.	5.	5.
55	4	0	1	69.205	1371.	1314.	15.	14.
56	1	0	4	69.347	1137.	1099.	13.	13.
57	4	1	1	70.367	3.	3.	0.	0.
58	3	3	2	70.430	1289.	1281.	10.	10.
59	2	5	1	70.470	4291.	4330.	18.	18.
60	2	3	3	70.476	3316.	3355.	16.	16.
61	1	5	2	70.498	1054.	1077.	9.	9.
62	1	1	4	70.507	1411.	1447.	11.	11.
63	4	2	0	71.520	309.	304.	7.	7.
64	3	4	1	71.580	2081.	2052.	13.	13.
65	3	0	3	71.586	0.	0.	0.	0.
66	1	4	3	71.655	598.	597.	7.	7.
67	0	6	0	71.656	7.	7.	2.	1.
68	0	2	4	71.668	1377.	1379.	15.	15.
69	3	1	3	72.732	100.	152.	3.	4.
70	4	2	1	73.805	1276.	1300.	10.	10.
71	1	2	4	73.943	2065.	2165.	13.	13.
72	4	0	2	76.065	1740.	1592.	17.	17.
73	3	2	3	76.128	2852.	2620.	16.	15.
74	2	0	4	76.174	833.	764.	12.	11.
75	1	6	1	76.188	2967.	2717.	16.	15.
76	4	3	0	77.183	182.	173.	6.	6.
77	4	1	2	77.186	4.	4.	1.	1.
78	2	5	2	77.286	596.	559.	7.	7.
79	2	1	4	77.294	38.	35.	2.	2.
80	3	4	2	78.360	85.	83.	3.	3.
81	2	4	3	78.405	352.	349.	6.	6.
82	4	3	1	79.411	1319.	1358.	11.	11.
83	1	3	4	79.545	1718.	1770.	12.	13.
84	0	5	3	79.548	2392.	2466.	21.	21.
85	4	2	2	80.520	1935.	2039.	13.	14.
86	2	6	0	80.616	739.	824.	12.	12.
87	2	2	4	80.627	519.	585.	7.	7.
88	0	6	2	80.651	439.	506.	9.	10.
89	3	5	1	81.679	856.	895.	9.	9.
90	3	3	3	81.684	1091.	1142.	10.	10.
91	1	5	3	81.750	1267.	1339.	11.	11.
92	2	6	1	82.820	83.	103.	3.	3.
93	1	6	2	82.846	32.	38.	2.	2.
94	4	4	0	84.914	8659.	8750.	41.	41.
95	0	4	4	85.056	5289.	5260.	32.	32.
96	4	3	2	86.011	1020.	1015.	10.	10.
97	2	3	4	86.117	311.	321.	6.	6.

## Anexo 5A

Lista de reflexões observadas de difração de nêutrons do SrHfO<sub>3</sub>

98	4	4	1	87.101	967.	936.	10.	10.
99	4	0	3	87.106	242.	234.	7.	7.
100	3	0	4	87.168	873.	852.	13.	13.
101	1	4	4	87.233	692.	686.	8.	8.
102	4	1	3	88.197	884.	800.	9.	9.
103	3	5	2	88.251	143.	132.	4.	4.
104	3	1	4	88.259	1422.	1315.	12.	12.
105	2	5	3	88.295	204.	191.	5.	4.
106	0	7	1	88.321	2237.	2112.	21.	21.
107	0	1	5	88.338	88.	83.	4.	4.
108	5	0	1	89.209	411.	340.	9.	8.
109	3	4	3	89.344	54.	42.	2.	2.
110	2	6	2	89.381	21.	16.	1.	1.
111	1	0	5	89.421	104.	74.	5.	4.
112	5	1	1	90.299	844.	770.	9.	9.
113	1	7	1	90.494	322.	320.	6.	6.
114	1	1	5	90.511	52.	52.	2.	2.
115	4	2	3	91.468	1610.	1482.	13.	12.
116	3	2	4	91.530	707.	661.	9.	8.
117	5	2	1	93.572	1389.	1375.	12.	12.
118	4	4	2	93.647	4246.	4156.	21.	21.
119	3	6	1	93.702	2520.	2449.	16.	16.
120	2	4	4	93.753	2360.	2277.	16.	15.
121	1	6	3	93.772	4606.	4429.	22.	22.
122	1	2	5	93.784	6352.	6094.	26.	25.
123	4	5	0	94.737	801.	834.	13.	13.
124	2	7	0	94.835	292.	315.	8.	8.
125	5	0	2	95.762	198.	146.	7.	6.
126	2	0	5	95.948	12.	9.	2.	1.
127	5	1	2	96.858	598.	550.	8.	8.
128	4	5	1	96.930	580.	532.	8.	8.
129	4	3	3	96.935	7.	7.	1.	1.
130	3	3	4	96.997	325.	301.	6.	6.
131	2	7	1	97.027	1589.	1485.	13.	13.
132	2	1	5	97.045	560.	526.	8.	8.
133	1	7	2	97.054	342.	322.	6.	6.
134	1	5	4	97.063	650.	614.	8.	8.
135	0	3	5	97.077	609.	578.	11.	11.
136	5	3	1	99.058	1083.	1180.	11.	11.
137	3	5	3	99.195	88.	93.	3.	3.
138	1	3	5	99.272	906.	962.	10.	10.
139	5	2	2	100.165	19.	24.	1.	2.
140	3	6	2	100.297	97.	102.	3.	3.
141	2	6	3	100.342	0.	0.	0.	0.
142	2	2	5	100.353	223.	222.	5.	5.
143	4	0	4	102.472	4313.	4893.	31.	33.
144	0	8	0	102.593	2215.	2368.	31.	32.
145	4	5	2	103.582	439.	377.	7.	6.
146	4	1	4	103.591	438.	376.	7.	6.

## Anexo 5A

Lista de reflexões observadas de difração de nêutrons do SrHfO<sub>3</sub>

147	2	7	2	103.682	191.	165.	5.	4.
148	2	5	4	103.691	14.	12.	1.	1.
149	4	4	3	104.710	100.	76.	3.	3.
150	3	4	4	104.773	741.	568.	9.	8.
151	5	3	2	105.760	90.	50.	3.	2.
152	2	3	5	105.952	9.	6.	1.	1.
153	0	7	3	105.974	221.	142.	7.	6.
154	5	4	1	106.894	941.	957.	10.	10.
155	5	0	3	106.900	1150.	1170.	16.	16.
156	4	6	0	106.969	1.	1.	1.	1.
157	4	2	4	106.981	1451.	1513.	13.	13.
158	3	0	5	107.047	285.	308.	8.	8.
159	1	8	1	107.097	1129.	1257.	11.	12.
160	1	4	5	107.115	87.	98.	3.	3.
161	0	6	4	107.116	242.	274.	7.	8.
162	5	1	3	108.042	641.	613.	8.	8.
163	3	7	1	108.173	71.	69.	3.	3.
164	3	1	5	108.191	253.	248.	5.	5.
165	1	7	3	108.247	663.	653.	9.	9.
166	4	6	1	109.264	46.	50.	2.	2.
167	1	6	4	109.404	177.	173.	4.	4.
168	6	0	0	111.415	1098.	1147.	22.	23.
169	5	2	3	111.518	6671.	6940.	27.	28.
170	3	6	3	111.657	3188.	3303.	19.	19.
171	3	2	5	111.669	10958.	11342.	35.	35.
172	2	8	0	111.694	5312.	5487.	34.	35.
173	0	8	2	111.731	4569.	4703.	32.	32.
174	0	0	6	111.756	283.	291.	11.	11.
175	6	1	0	112.591	2.	2.	1.	1.
176	4	3	4	112.779	1.	0.	0.	0.
177	6	0	1	113.777	848.	836.	14.	14.
178	5	4	2	113.877	221.	220.	5.	5.
179	2	8	1	114.060	19.	19.	1.	1.
180	2	4	5	114.079	2.	2.	0.	0.
181	1	8	2	114.089	1.	1.	0.	0.
182	1	0	6	114.115	1227.	1295.	16.	17.
183	6	1	1	114.974	163.	172.	4.	4.
184	4	5	3	115.159	2229.	2266.	16.	16.
185	3	7	2	115.217	1068.	1105.	11.	11.
186	3	5	4	115.227	2342.	2433.	16.	16.
187	2	7	3	115.266	3695.	3911.	20.	21.
188	1	1	6	115.314	620.	676.	8.	9.
189	0	5	5	115.315	14.	16.	2.	2.
190	6	2	0	116.181	320.	233.	8.	7.
191	4	6	2	116.365	212.	132.	5.	4.
192	2	6	4	116.483	7.	4.	1.	1.
193	0	2	6	116.535	124.	78.	5.	4.
194	5	5	1	117.503	514.	505.	8.	7.
195	5	3	3	117.510	123.	121.	4.	4.

## Anexo 5A

### Lista de reflexões observadas de difração de nêutrons do SrHfO<sub>3</sub>

196	3	3	5	117.669	213.	217.	5.	5.
197	1	5	5	117.742	1298.	1361.	12.	12.
198	6	2	1	118.638	2403.	2494.	16.	16.
199	1	2	6	118.990	1946.	2174.	15.	15.
200	6	0	2	121.155	4951.	5042.	33.	33.
201	4	4	4	121.354	6958.	6936.	27.	27.
202	2	8	2	121.458	7106.	6935.	28.	27.
203	2	0	6	121.485	2150.	2082.	21.	21.
204	6	3	0	122.434	668.	676.	12.	12.
205	6	1	2	122.437	459.	464.	7.	7.
206	4	7	0	122.625	476.	492.	10.	10.
207	2	1	6	122.772	152.	156.	4.	4.
208	5	0	4	123.855	95.	92.	4.	4.
209	4	0	5	123.951	426.	420.	9.	9.
210	6	3	1	125.056	14.	12.	1.	1.
211	5	5	2	125.167	1243.	1120.	11.	11.
212	5	1	4	125.178	457.	413.	7.	7.
213	4	7	1	125.254	2131.	1986.	15.	14.
214	4	1	5	125.275	173.	163.	4.	4.
215	2	5	5	125.394	1542.	1538.	13.	13.
216	0	9	1	125.412	781.	787.	13.	13.
217	1	7	4	125.416	1502.	1515.	13.	13.
218	1	3	6	125.433	304.	310.	6.	6.
219	6	2	2	126.401	389.	399.	6.	6.
220	5	4	3	126.516	1644.	1655.	13.	13.
221	3	8	1	126.670	1229.	1241.	11.	11.
222	3	4	5	126.692	275.	278.	5.	5.
223	2	2	6	126.752	2176.	2230.	15.	15.
224	1	8	3	126.758	330.	338.	6.	-
225	3	7	3	128.048	1571.	1342.	13.	12.
226	1	9	1	128.123	18.	16.	1.	1.
227	5	2	4	129.285	852.	953.	9.	10.
228	4	6	3	129.372	377.	452.	6.	7.
229	4	2	5	129.387	43.	53.	2.	2.
230	3	6	4	129.452	23.	30.	2.	2.
231	6	4	0	132.025	2943.	3059.	24.	24.
232	5	6	1	132.146	1927.	1982.	14.	14.
233	1	6	5	132.432	7270.	7247.	27.	27.
234	0	4	6	132.454	865.	860.	13.	13.
235	6	3	2	133.514	210.	207.	4.	4.
236	4	7	2	133.737	1919.	1963.	14.	14.
237	4	5	4	133.749	1468.	1505.	12.	12.
238	2	9	0	133.868	134.	141.	5.	5.
239	2	7	4	133.884	486.	511.	7.	7.
240	2	3	6	133.904	58.	61.	2.	2.
241	6	4	1	135.033	707.	719.	8.	8.
242	6	0	3	135.041	1587.	1616.	17.	17.
243	3	8	2	135.346	43.	45.	2.	2.
244	3	0	6	135.378	884.	949.	13.	13.



## Anexo 5A

### Lista de reflexões observadas de difração de nêutrons do SrHfO<sub>3</sub>

245	2	8	3	135.408	12.	13.	1.	1.
246	1	4	6	135.471	1214.	1332.	11.	11.
247	6	1	3	136.605	283.	288.	5.	5.
248	5	3	4	136.741	2463.	2495.	15.	15.
249	4	3	5	136.857	898.	918.	9.	9.
250	3	1	6	136.952	302.	310.	5.	5.
251	2	9	1	136.974	3355.	3458.	18.	18.
252	1	9	2	137.013	744.	768.	8.	8.
253	5	5	3	140.015	1578.	1622.	12.	12.
254	3	5	5	140.235	1964.	2003.	13.	13.
255	6	2	3	141.599	532.	530.	7.	7.
256	5	6	2	141.736	12.	12.	1.	1.
257	3	2	6	141.983	1921.	1910.	13.	13.
258	2	6	5	142.036	85.	85.	3.	3.
259	6	4	2	145.250	11416.	11465.	30.	30.
260	4	8	0	145.530	5349.	5263.	29.	29.
261	2	4	6	145.747	4907.	4675.	19.	19.
262	0	8	4	145.779	2923.	2768.	21.	21.
263	6	5	0	147.205	777.	633.	11.	10.
264	2	9	2	147.691	639.	547.	7.	6.
265	5	4	4	149.471	56.	48.	2.	2.
266	4	8	1	149.594	0.	0.	0.	0.
267	4	4	5	149.628	743.	668.	7.	7.
268	1	8	4	149.856	54.	51.	2.	2.
269	6	5	1	151.480	1046.	1069.	8.	8.
270	6	3	3	151.492	1313.	1343.	9.	9.
271	4	7	3	151.832	139.	144.	3.	3.
272	3	7	4	151.963	117.	122.	3.	3.
273	3	3	6	151.994	2233.	2323.	12.	12.
274	0	9	3	152.108	2965.	3094.	20.	20.
275	1	5	6	152.132	1501.	1567.	10.	10.
276	0	7	5	152.132	1495.	1561.	14.	14.
277	0	1	7	152.169	0.	0.	0.	0.
278	7	0	1	153.614	2194.	2141.	16.	16.
279	5	0	5	154.094	844.	856.	10.	10.
280	4	6	4	154.246	979.	1001.	8.	8.
281	3	8	3	154.365	889.	913.	7.	7.
282	0	10	0	154.519	756.	778.	13.	14.
283	1	0	7	154.582	12.	12.	1.	1.
284	7	1	1	156.182	2504.	2438.	12.	12.
285	5	7	1	156.667	2073.	2127.	11.	11.
286	5	1	5	156.711	87.	89.	2.	2.
287	3	9	1	156.996	1210.	1269.	8.	8.
288	1	9	3	157.177	1968.	2090.	10.	11.
289	1	7	5	157.206	3964.	4218.	15.	15.
290	1	1	7	157.251	268.	286.	4.	4.

## Anexo 5B

Lista de reflexões observadas de difração de raios X do SrHfO<sub>3</sub>

h	k	l	d/Å	I <sub>calc.</sub>	I <sub>obs.</sub>	I/I <sub>0</sub>
1	0	1	4,101	45791	43740	16
0	2	0	4,098	23958	22709	8
1	1	1	3,666	457	1726	<1
2	0	0	2,899	71075	73788	27
1	2	1	2,896	262607	269827	100
0	0	2	2,894	67524	69477	25
3	1	1	1,787	908	1672	<1
3	2	1	1,671	57559	56302	20
2	4	0	1,670	30328	29710	11
1	2	3	1,669	62397	61225	22
0	4	2	1,669	29539	28988	10
4	0	0	1,448	10624	10930	4
2	4	2	1,446	44548	45272	16
0	0	4	1,445	10420	10538	4
1	4	3	1,363	4004	4320	1
3	2	3	1,293	22065	21352	8
1	6	1	1,293	23946	23074	8
4	0	2	1,291	6379	6138	2
2	0	4	1,290	6117	5975	2
4	2	2	1,234	2022	1950	1
2	6	0	1,233	749	719	<1
2	2	4	1,232	2030	1954	1
4	4	0	1,181	10425	10507	4
0	4	4	1,180	10305	10328	4
5	0	1	1,135	1233	1541	<1
3	4	3	1,134	1763	2139	1
2	6	2	1,134	1809	2173	1
1	0	5	1,133	725	862	<1
4	4	2	1,093	15456	14838	5
3	6	1	1,093	14517	13881	5
1	6	3	1,092	15467	14740	5
1	2	5	1,092	15371	14642	5
4	0	4	1,022	6599	6755	2
0	8	0	1,021	3680	3732	1
5	4	1	0,992	1873	2303	1
4	2	4	0,992	1625	1964	1
3	0	5	0,991	949	1136	<1
1	8	1	0,991	1630	1945	1
1	4	5	0,991	1165	1388	<1
6	0	0	0,965	3143	3036	1
5	2	3	0,964	12391	12022	4
6	0	2	0,915	5541	5566	2
4	4	4	0,914	11911	12137	4
2	8	2	0,914	12859	13075	5
2	0	6	0,914	5769	5860	2

## Anexo 5C

Lista de reflexões observadas de difração de raios X do  $\text{CaHfO}_3$

h	k	l	d/Å	Icalc.	Iobs.	I/I <sub>0</sub>
1	0	1	3,922	493363.	508211.	65
1	1	1	3,501	14498.	13534.	2
2	0	0	2,796	228515.	250959.	32
1	2	1	2,753	772194.	774248.	100
0	0	2	2,715	223222.	199361.	26
1	0	2	2,434	5777.	3634.	<1
2	1	1	2,356	40.	2293.	<1
0	3	1	2,329	37.	1939.	<1
2	2	0	2,256	56841.	63161.	8
0	2	2	2,211	44718.	67941.	9
1	3	1	2,141	2286.	6230.	1
2	2	1	2,074	3634.	2627.	<1
2	0	2	1,921	227421.	218563.	28
0	4	0	1,919	140564.	139439.	18
2	3	0	1,873	1036.	3487.	<1
2	1	2	1,861	2684.	8053.	1
3	0	1	1,728	85747.	90930.	12
2	2	2	1,706	110272.	135755.	17
1	4	1	1,705	113817.	146865.	19
1	0	3	1,686	69405.	54945.	7
3	2	1	1,562	171188.	190418.	24
2	4	0	1,553	90444.	91531.	12
0	4	2	1,537	92237.	98426.	13
1	2	3	1,530	180707.	197912.	25
1	4	2	1,474	1232.	882.	<1
3	3	1	1,405	5038.	3842.	<1
4	0	0	1,340	25810.	29312.	4
2	4	2	1,314	67153.	54965.	7
2	5	0	1,300	843.	934.	<1
0	0	4	1,298	30185.	32437.	4
4	2	0	1,251	25235.	29645.	4
3	4	1	1,241	60374.	64957.	8
3	2	3	1,160	54300.	76946.	10
1	6	1	1,159	73469.	109532.	14
4	2	2	1,106	39272.	51675.	7
4	4	2	0,951	43115.	49823.	6
3	6	1	0,948	44127.	41969.	5
1	6	3	0,938	48398.	58585.	7
2	4	4	0,936	48292.	61955.	8
1	2	5	0,929	40833.	52243.	7

## Anexo 5D

Lista de reflexões observadas de difração de raios X do BaHfO<sub>3</sub>

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>d/Å</b>	<b>Icalc</b>	<b>Iobs</b>	<b>Iobs/Io</b>
0	0	1	4,186	95644	85846	3
0	1	1	2,956	2277770	2440750	100
1	1	1	2,413	5769	7956	<1
0	0	2	2,089	671978	633055	26
0	1	2	1,868	48856	40155	2
1	1	2	1,705	938417	947864	39
0	2	2	1,477	401175	415444	17
0	0	3	1,391	4560	4679	<1
0	1	3	1,320	400748	407559	17
1	1	3	1,258	1221	2535	<1
2	2	2	1,205	128888	136446	5
0	2	3	1,157	9846	14387	<1
1	2	3	1,115	475174	509634	21
0	0	4	1,043	63142	68401	3
0	1	4	1,012	7123	7972	<1
0	3	3	0,983	91241	99316	4
1	3	3	0,957	1491	686	<1
0	2	4	0,933	213010	238563	10
1	2	4	0,910	13366	8967	<1
2	3	3	0,889	177481	183100	7
2	2	4	0,856	230365	258298	10
0	3	4	0,834	8213	2281	<1

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Woodward, P., (1997) *Acta Cryst. B* **53**, 44
- [2] Barth T., (1925) *Norsk Geologisk Tidsskrift*, **8**, 201-216
- [3] Hoffman, Z. A., (1935) *Phys. Chem.*, **28**, 74.
- [4] Naray-Szabo S., (1942) *Math. Term. Ert.*, **61**, 913-925
- [5] Wyckoff, Ralph W.G., (1951) CRYSTAL STRUCTURES, Interscience Publishers, Inc., New York, U.S.A.
- [6] Ahn, C.H., Tybell, T., Antognazza, L., Char, K., Hammond, R.H., Beasley, M.R., Fischer, O., Triscone, J.M., (1997) *SCIENCE*, v **276**, 1100-1103
- [7] Grupp, D.E. and Goldman, A.M., (1997) *SCIENCE*, v **276**, 392
- [8] Rao, R.A., Gan, Q., Eom, C.B., Cava, R.J., Suzuki, Y., Krajewski, J.J., Gausepohl, S.C., Lee, M. (1997) *Applied Physics Letters*, v **70**, 3035-3037
- [9] Kiyama, T., Yoshimura, K., Kosuge, K., Ikeda I. and Bando, Y. (1996). *Phys. Rev. B*, **54**, 756
- [10] Shepard, M., McCall, S., Cao, G., Crow, J.E. (1997) *Journal of Applied Physics*, v **81**, Part 2B, 4978-4980
- [11] Kobayashi, H., Nagata, M., Kanno, R. and Kawamoto, Y., *Mat. Res. Bull.* (1994), **29**, (12), 1271- 1280
- [12] Sunstrom IV, J.E., Kauzlarich, S.M., Klavins, P., *Chem. Mater.* (1992) **4**, 346-353
- [13] Bianchi, U., Dec, J., Kleemann, W. and Bednorz, J.G. *Phys. Rev. B* (1995), **51**, (14)
- [14] Shanti, N. and Sarma, D. D. *Phys. Rev. B* (1998) **57**, 2153
- [15] Bolzan, A.A., Fong, C., Kennedy, B.J. and Howard, C.J. (1997). *Acta Cryst.* **B53**, 373.
- [16] Rosenblum, S.S., Weber, W.H. and Chamberland, B.L. (1997). *Phys. Rev. B*, **56**, 529
- [17] Eom, C., Cava, R., Fleming, R., Phillips, J., van Dover, R., Marshall, J., Hsu, J., Krajewski, J., Peck Jr., W. (1992) *SCIENCE*, **258 Dec.**, 1766

- [18] Eom, C.B, Van Dover, R.B., Philips, J.M., Werder, D.J., Marshall, J.H., Chen, C.H., Cava, R.J., Fleming, R.M. and Fork, D.K. (1993). *Applied Physics Letters*, **63**, 2570
- [19] Antognazza, L., Char, K., Geballe, T.H., King, H. and Sleight, A.W. (1993) *Applied Physics Letters*, **63**, 7.
- [20] Maeno, Y., Hashimoto, H., Yoshida, K., Nishizaki, S., Fujita, T., Bednorz, J.G. and Lichtenberg, E. (1994) *Nature*, **372**, 532.
- [21] Ishida, K., Kitaoka, Y., Asayama, K., Ikeda, S., Nishizaki, S., Maeno, Y., Yoshida, K., Fujita, T. (1997) *Phys. Rev. B*, **56**, 505
- [22] Randall, J.J. and Ward, R. (1959) *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2629
- [23] Callaghan, A., Moeller, C.W. and Ward, R. (1966) *Inorg. Chem.*, **5**, 1572
- [24] Longo, J.M., Raccach, P.M. and Goodenough, J.B. (1968) *J. Appl. Phys.* **39**, 1327
- [25] R.J. Bouchard and J.L. Gillson (1972) *Mater. Res. Bull.* **7**, 873
- [26] A. Reller, B. Bunsenges, (1986) *Phys. Chem.*, **90**, 742
- [27] H.W. Zandbergen, D.J.W. Ildo, (1984) *Mater. Res. Bull.*, **19**, 1325
- [28] Char, K., Colclough, M.S., Geballe, T.H. and Myers, K.E. (1993) *Applied Physics Letters*, **62** (2),
- [29] Jia, C.L., Domel, R. and Urban, K. (1994) *Mag. Lett.*, **69** (5)
- [30] Red'ko, V.P., Shevchenko, A.V. and Lopato, L.M. (1988) *Neorganicheskie Materialy*, **24**, 2027
- [31] Andrade, P. da R., Forker, M., Rogers, J.D. and Kunzler, J.V. (1972) *Phys. Rev. B*, **6**, 2560
- [32] Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. **22** (1985)
- [33] Scholder, Rade and Schwartz, Z. (1968) *Anorg. Allgem. Chem.*, **362**, 149-68
- [34] Cox, D.E., Radaelli P.G., Marezio M. and Cheong S.W., (1997), *5<sup>th</sup> European Powder Diffraction Conference*, Parma, Italy
- [35] Rodriguez Martínez, L.M. and Attfield J.P., (1997), *5<sup>th</sup> European Powder Diffraction Conference*, Parma, Italy
- [36] Megaw, H.D. and Darlington, C.N.W (1975) *Acta Cryst.* **A31**, 161 -173
- [37] Aleksandrov, K.S. (1976) *Kristallografiya*, **21**, 249 - 255
- [38] Deblieck, R., Van Tendeloo, G., Van Landuyt, I. and Amelinckx, S. (1985) *Acta Cryst.* **B41**, 319 - 329

- [39] Glazer, A.M. (1972), *Acta Cryst.* **B28**, 3384
- [40] Leinenweber, K., Parise, J. (1995) *J. Solid State Chem.* **114**, 277
- [41] Woodward, P. (1997) *Acta Cryst.* **B 53**, 32
- [42] Glazer, A.M. (1975), *Acta Cryst.* **A31**, 756
- [43] Woodward, P. (1997) *J. Appl. Cryst.* **30**, 207
- [44] THE RIETVELD METHOD, edited by Young, R.A, IUCr, Oxford University Press, 1993
- [45] NEUTRON DIFFRACTION, Bacon, G.E, Oxford University Press, 2<sup>a</sup> ed., 1967
- [46] NEUTRON DIFFRACTION, Topics Current Physics, ed. by H. Dachs, 1978, Springer Verlag
- [47] Langford, J.I., (1978), *J. Appl. Cryst.*, **11**, 10-14
- [48] *User's guide to Program DBWS9411*, Young, R.A., Sakthivel, A., Moss, T.S., Paiva-Santos, C.O. (1994).
- [49] Young R. A and Wiles D.B., (1982), *J. Appl. Cryst.* **10**, 262-269
- [50] Larson, A.C. and Von Dreele, R.B. (1993) *GSAS, Generalized Structure Analysis System*, Document LAUR 86-748 (Los Alamos National Laboratory, Los Alamos).
- [51] ATOMS for Windows, Version 3.1, (1995), Shape Software
- [52] Cuffini, S.L., Guevara, J.A. and Mascarenhas, Y.P. (1996) *Mat. Sci. For.*, **789**, 228-231
- [53] Catchen, G. L., Rearick, T.M. and Schlom, D.G. (1994) *Phys. Rev. B* **49**, 318
- [54] Ahtee, M., Glazer, A.M. and Hewat, A.W. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 752
- [55] Redfern Simon, A .T., (1996), *J. Phys. Condens. Matter* **8**, 8267-8275
- [56] Unoki, J. and Sakudo, T. (1967). *J. Phys. Soc. Jpn.*, **23**, 546
- [57] Minkiewicz, V.J., Fujii, Y. and Yamada, Y. (1970). *J. Phys. Soc. Jpn.*, **28**, 443
- [58] Bianchi, Rodrigo, *Tese de Mestrado*, IFSC-USP, (1996), São Carlos
- [59] Cuffini, S.L., Guevara, J.A. and Mascarenhas, Y.P., de la Presa, P., Ayala, |A. and López Garcia, A , (1997), *Cerâmica*, **43 (280)**, 91-94
- [60] Guevara, J.A., Cuffini, S.L., Mascarenhas, Y.P, Carbonio, R.E., Alonso, J.A., Fernandez, M.T., de la Presa, P., Ayala, A. López Garcia, A. *Mat. Sci. For.* (aceito para publicação)

- [61] López Garcia, A.R., de la Presa, P. and Rodríguez, A.M. (1991) *Phys.Rev.B* **44**, 17, 9708
- [62] Guevara, J.A., Cuffini, S.L., Mascarenhas, Y.P., de la Presa, P., Ayala, A. López Garcia, A., (1996), *Acta Cryst.* **A52**, ps.10.01.17
- [63] INTERNATIONAL TABLES FOR CRYSTALLOGRAPHY, volume A: Space-Group Symmetry, Theo Hahn, 4 ver. ed., (1996), Kluwer Academic Publishers, London.
- [64] M.R.B. Andreetta, A.C.Hernandes, S.L.Cuffini, J.A. Guevara, Y.P. Mascarenhas *Laser heated pedestal growth of orthorhombic SrHfO<sub>3</sub> single crystal fiber*, submetido para publicação na revista *Journal of Crystal Growth*, em 15/01/1998



# APÊNDICE 1

## **Crítérios de ajustes por mínimos quadrados usados no Método de Rietveld**

Fatores de discordância:

$$\text{R de fator de estrutura: } R_F = \frac{\sum |I_K('obs')^{1/2} - I_K(calc)|^{1/2}}{\sum I_K('obs')^{1/2}}$$

$$\text{R de Bragg: } R_B = \frac{\sum |I_K('obs') - I_K(calc)|}{\sum I_K('obs')}$$

$$\text{R de perfil: } R_B = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)}$$

$$\text{R de perfil pesado } R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right\}^{1/2}$$

$I_K$  é a intensidade atribuída à K-esima reflexão de Bragg ao final do refinamento

Qualidade do ajuste ("goodness-of-fit"):

$$S = [S_v(N - P)]^{1/2} = R_{wp}/R_e$$

$$\text{onde } R_e = 'R_{esperado}' = [(N - P)/\sum w_i y_{oi}]^{1/2}$$

Estatística de Durbin-Watson:

$$'d' = \frac{\sum_{i=2}^N (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2}{\Delta \left( \prod_{i=1}^N y_i \right)^2}$$

onde

$$\Delta y_i = y_{oi} - y_{ci}$$

# APÊNDICE 2

***P n m a***

No. 62

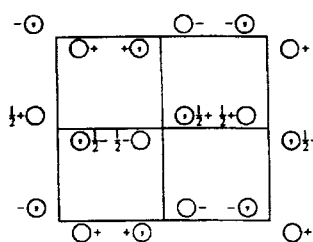
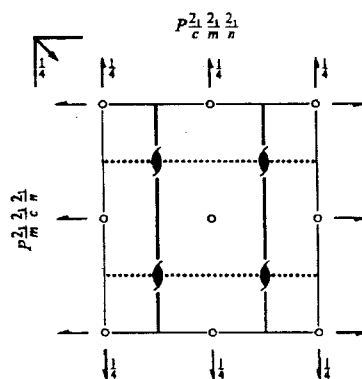
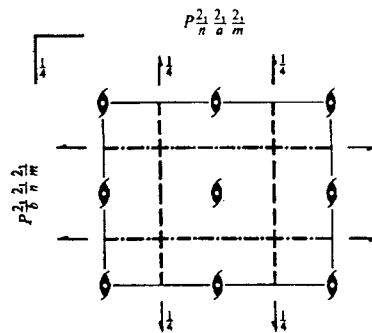
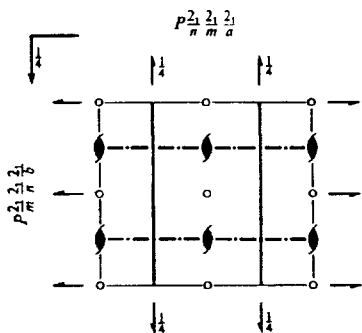
**$D_{2h}^{16}$**

**$P 2_1/n 2_1/m 2_1/a$**

***m m m***

**Orthorhombic**

**Patterson symmetry *P m m m***



Origin at  $\bar{1}$  on 12,1

Asymmetric unit  $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$ ;  $0 \leq y \leq \frac{1}{2}$ ;  $0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

- |                     |  |                                |  |
|---------------------|--|--------------------------------|--|
| (1) $1$             | (2) $2(0,0,\frac{1}{2}) \frac{1}{2},0,z$ | (3) $2(0,\frac{1}{2},0) 0,y,0$ | (4) $2(\frac{1}{2},0,0) x,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ |
| (5) $\bar{1} 0,0,0$ | (6) $a x,y,\frac{1}{2}$                  | (7) $m -x,\frac{1}{2},z$       | (8) $n(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \frac{1}{2},y,z$ |

# APÊNDICE 2

CONTINUED

No. 62

*Pnma*

**Generators selected** (1);  $t(1,0,0)$ ;  $t(0,1,0)$ ;  $t(0,0,1)$ ; (2); (3); (5)

**Positions**

Multiplicity,  
Wyckoff letter,  
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

8 *d* 1 (1)  $x, y, z$  (2)  $\bar{x}+\frac{1}{2}, \bar{y}, z+\frac{1}{2}$  (3)  $\bar{x}, y+\frac{1}{2}, \bar{z}$  (4)  $x+\frac{1}{2}, \bar{y}+\frac{1}{2}, \bar{z}+\frac{1}{2}$   
(5)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$  (6)  $x+\frac{1}{2}, y, \bar{z}+\frac{1}{2}$  (7)  $x, \bar{y}+\frac{1}{2}, z$  (8)  $\bar{x}+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$

General:

$0kl: k+l=2n$   
 $hk0: h=2n$   
 $h00: h=2n$   
 $0k0: k=2n$   
 $00l: l=2n$

Special: as above, plus

4 *c* .*m*.  $x, \frac{1}{2}, z$   $\bar{x}+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$   $\bar{x}, \frac{1}{2}, \bar{z}$   $x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}+\frac{1}{2}$

no extra conditions

4 *b*  $\bar{1}$   $0, 0, \frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}, 0, 0$   $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

$hkl: h+l, k=2n$

4 *a*  $\bar{1}$   $0, 0, 0$   $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$   $0, \frac{1}{2}, 0$   $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

$hkl: h+l, k=2n$

**Symmetry of special projections**

Along [001] *p2gm*

$a'= \frac{1}{2}a$   $b'= b$

Origin at  $0, 0, z$

Along [100] *c2mm*

$a'= b$   $b'= c$

Origin at  $x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

Along [010] *p2gg*

$a'= c$   $b'= a$

Origin at  $0, y, 0$

**Maximal non-isomorphic subgroups**

I [2]*P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> 1; 2; 3; 4  
[2]*P*112<sub>1/a</sub>(*P*2<sub>1/c</sub>) 1; 2; 5; 6  
[2]*P*12<sub>1/m</sub>1(*P*2<sub>1/m</sub>) 1; 3; 5; 7  
[2]*P*2<sub>1/n</sub>11(*P*2<sub>1/c</sub>) 1; 4; 5; 8  
[2]*Pnm*2<sub>1</sub>(*Pmn*2<sub>1</sub>) 1; 2; 7; 8  
[2]*Pn*2<sub>1a</sub>(*Pna*2<sub>1</sub>) 1; 3; 6; 8  
[2]*P*2<sub>1ma</sub>(*Pmc*2<sub>1</sub>) 1; 4; 6; 7

IIa none

IIb none

**Maximal isomorphic subgroups of lowest index**

IIc [3]*Pnma*( $a'= 3a$ ); [3]*Pnma*( $b'= 3b$ ); [3]*Pnma*( $c'= 3c$ )

**Minimal non-isomorphic supergroups**

I none

II [2]*Amma*(*Cmcm*); [2]*Bbmm*(*Cmcm*); [2]*Ccmb*(*Cmca*); [2]*Imma*; [2]*Pnmm*( $2a'= a$ )(*Pmnn*);  
[2]*Pcma*( $2b'= b$ )(*Pbam*); [2]*Pbma*( $2c'= c$ )(*Pbcm*)

# APÊNDICE 3

$I 4/m c m$

$D_{4h}^{18}$

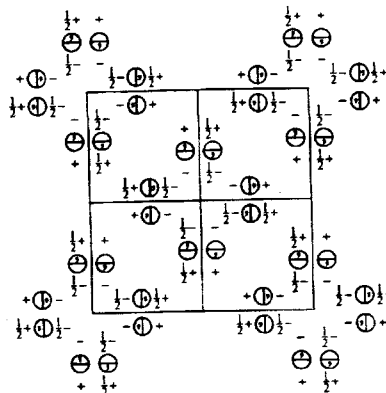
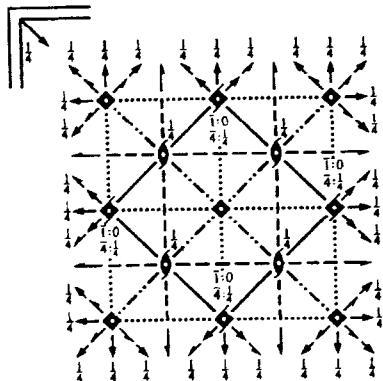
$4/m m m$

Tetragonal

No. 140

$I 4/m 2/c 2/m$

Patterson symmetry  $I 4/m m m$



Origin at centre ( $4/m$ ) at  $4/m c 2_1/e$

Asymmetric unit  $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}; y \leq \frac{1}{2} - x$

**Symmetry operations**

For  $(0,0,0)+$  set

- |                           |                           |                           |                           |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| (1) $1$                   | (2) $2 \ 0,0,z$           | (3) $4^+ \ 0,0,z$         | (4) $4^- \ 0,0,z$         |
| (5) $2 \ 0,y,\frac{1}{2}$ | (6) $2 \ x,0,\frac{1}{2}$ | (7) $2 \ x,x,\frac{1}{2}$ | (8) $2 \ x,x,\frac{1}{2}$ |
| (9) $\bar{1} \ 0,0,0$     | (10) $m \ x,y,0$          | (11) $4^+ \ 0,0,z; 0,0,0$ | (12) $4^- \ 0,0,z; 0,0,0$ |
| (13) $c \ x,0,z$          | (14) $c \ 0,y,z$          | (15) $c \ x,x,z$          | (16) $c \ x,x,z$          |

For  $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})+$  set

- |   |   |   |   |
|---|---|---|---|
| (1) $i(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$        | (2) $2(0,0,\frac{1}{2}) \ \frac{1}{2},\frac{1}{2},z$  | (3) $4^-(0,0,\frac{1}{2}) \ 0,\frac{1}{2},z$            | (4) $4^-(0,0,\frac{1}{2}) \ \frac{1}{2},0,z$            |
| (5) $2(0,\frac{1}{2},0) \ \frac{1}{2},y,0$          | (6) $2(\frac{1}{2},0,0) \ x,\frac{1}{2},0$            | (7) $2(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0) \ x,x,0$              | (8) $2 \ x,x+\frac{1}{2},0$                             |
| (9) $\bar{1} \ \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (10) $n(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0) \ x,y,\frac{1}{2}$ | (11) $4^+ \ \frac{1}{2},0,z; \frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ | (12) $4^- \ 0,\frac{1}{2},z; 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ |
| (13) $a \ x,\frac{1}{2},z$                          | (14) $b \ \frac{1}{2},y,z$                            | (15) $m \ x+\frac{1}{2},x,z$                            | (16) $g(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0) \ x,x,z$             |

**Maximal non-isomorphic subgroups (continued)**

- |            |               |  |
|------------|---------------|--|
| <b>IIa</b> | $[2]P4/mcc$   | 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 16  |
|            | $[2]P4/nbm$   | 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; (9; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 16)+ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ |
|            | $[2]P4/mbm$   | 1; 2; 3; 4; 9; 10; 11; 12; (5; 6; 7; 8; 13; 14; 15; 16)+ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ |
|            | $[2]P4/ncc$   | 1; 2; 3; 4; 13; 14; 15; 16; (5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12)+ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ |
|            | $[2]P4_2/nbc$ | 1; 2; 5; 6; 11; 12; 15; 16; (3; 4; 7; 8; 9; 10; 13; 14)+ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ |
|            | $[2]P4_2/ncm$ | 1; 2; 7; 8; 11; 12; 13; 14; (3; 4; 5; 6; 9; 10; 15; 16)+ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ |
|            | $[2]P4_2/mcm$ | 1; 2; 5; 6; 9; 10; 13; 14; (3; 4; 7; 8; 11; 12; 15; 16)+ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ |
|            | $[2]P4_2/mbc$ | 1; 2; 7; 8; 9; 10; 15; 16; (3; 4; 5; 6; 11; 12; 13; 14)+ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ |

**IIb** none

**Maximal isomorphic subgroups of lowest index**

**IIc**  $\{3\}I4/mcm(c'=3c); \{9\}I4/mcm(a'=3a, b'=3b)$

**Minimal non-isomorphic supergroups**

**I**  $\{3\}Fm\bar{3}c$

**II**  $[2]C4/mmm(2c'=c)(P4/mmm)$

# APÊNDICE 3

CONTINUED

No. 140

*I4/mcm*

Generators selected (1);  $t(1,0,0)$ ;  $t(0,1,0)$ ;  $t(0,0,1)$ ;  $t(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ ; (2); (3); (5); (9)

**Positions**

Multiplicity,  
Wyckoff letter,  
Site symmetry

**Coordinates**

(0,0,0)+     $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})+$

**Reflection conditions**

General:

$hkl: h+k+l=2n$   
 $hk0: h+k=2n$   
 $0kl: k,l=2n$   
 $hhl: l=2n$   
 $00l: l=2n$   
 $h00: h=2n$

Special: as above, plus

32	<i>m</i>	1	(1) $x,y,z$	(2) $\bar{x},\bar{y},z$	(3) $\bar{y},x,z$	(4) $y,\bar{x},z$
			(5) $\bar{x},y,\bar{z}+\frac{1}{2}$	(6) $x,\bar{y},\bar{z}+\frac{1}{2}$	(7) $y,x,\bar{z}+\frac{1}{2}$	(8) $\bar{y},\bar{x},\bar{z}+\frac{1}{2}$
			(9) $\bar{x},\bar{y},z$	(10) $x,y,\bar{z}$	(11) $y,\bar{x},z$	(12) $\bar{y},x,\bar{z}$
			(13) $x,\bar{y},z+\frac{1}{2}$	(14) $\bar{x},y,z+\frac{1}{2}$	(15) $\bar{y},\bar{x},z+\frac{1}{2}$	(16) $y,x,z+\frac{1}{2}$

no extra conditions

16	<i>l</i>	$\dots m$	$x,x+\frac{1}{2},z$	$\bar{x},\bar{x}+\frac{1}{2},z$	$\bar{x}+\frac{1}{2},x,z$	$x+\frac{1}{2},\bar{x},z$
			$\bar{x},x+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$	$x,\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$	$x+\frac{1}{2},x,\bar{z}+\frac{1}{2}$	$\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x},\bar{z}+\frac{1}{2}$

no extra conditions

16	<i>k</i>	$m \dots$	$x,y,0$	$\bar{x},\bar{y},0$	$\bar{y},x,0$	$y,\bar{x},0$
			$\bar{x},y,\frac{1}{2}$	$x,\bar{y},\frac{1}{2}$	$y,x,\frac{1}{2}$	$\bar{y},\bar{x},\frac{1}{2}$

$hkl: l=2n$

16	<i>j</i>	$\dots 2$	$x,0,\frac{1}{2}$	$\bar{x},0,\frac{1}{2}$	$0,x,\frac{1}{2}$	$0,\bar{x},\frac{1}{2}$
			$\bar{x},0,\frac{1}{2}$	$x,0,\frac{1}{2}$	$0,\bar{x},\frac{1}{2}$	$0,x,\frac{1}{2}$

$hkl: l=2n$

16	<i>i</i>	$\dots 2$	$x,x,\frac{1}{2}$	$\bar{x},\bar{x},\frac{1}{2}$	$\bar{x},x,\frac{1}{2}$	$x,\bar{x},\frac{1}{2}$
			$\bar{x},\bar{x},\frac{1}{2}$	$x,x,\frac{1}{2}$	$x,\bar{x},\frac{1}{2}$	$\bar{x},x,\frac{1}{2}$

no extra conditions

8	<i>h</i>	$m \dots 2m$	$x,x+\frac{1}{2},0$	$\bar{x},\bar{x}+\frac{1}{2},0$	$\bar{x}+\frac{1}{2},x,0$	$x+\frac{1}{2},\bar{x},0$
---	----------	--------------	---------------------	---------------------------------	---------------------------	---------------------------

$hkl: l=2n$

8	<i>g</i>	$2 \dots mm$	$0,\frac{1}{2},z$	$\frac{1}{2},0,z$	$0,\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,\bar{z}+\frac{1}{2}$
---	----------	--------------	-------------------	-------------------	-------------------------------------	-------------------------------------

$hkl: l=2n$

8	<i>f</i>	$4 \dots$	$0,0,z$	$0,0,\bar{z}+\frac{1}{2}$	$0,0,z$	$0,0,\bar{z}+\frac{1}{2}$
---	----------	-----------	---------	---------------------------	---------	---------------------------

$hkl: k,l=2n$

8	<i>e</i>	$\dots 2/m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
---	----------	-------------	---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------

$hkl: l=2n$

4	<i>d</i>	$m \dots mm$	$0,\frac{1}{2},0$	$\frac{1}{2},0,0$
---	----------	--------------	-------------------	-------------------

$hkl: l=2n$

4	<i>c</i>	$4/m \dots$	$0,0,0$	$0,0,\frac{1}{2}$
---	----------	-------------	---------	-------------------

$hkl: l=2n$

4	<i>b</i>	$\bar{4}2m$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$
---	----------	-------------	-----------------------------	-----------------------------

$hkl: l=2n$

4	<i>a</i>	$422$	$0,0,\frac{1}{2}$	$0,0,\frac{1}{2}$
---	----------	-------	-------------------	-------------------

**Symmetry of special projections**

Along [001]  $p4mm$

$a'=\frac{1}{2}(a-b)$      $b'=\frac{1}{2}(a+b)$

Origin at 0,0,z

Along [100]  $p2mm$

$a'=\frac{1}{2}b$      $b'=\frac{1}{2}c$

Origin at x,0,0

Along [110]  $p2mm$

$a'=\frac{1}{2}(-a+b)$      $b'=\frac{1}{2}c$

Origin at x,x,0

**Maximal non-isomorphic subgroups**

I	[2]I422	(1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8)+
	[2]I4/m 11 (I4/m)	(1; 2; 3; 4; 9; 10; 11; 12)+
	[2]I4cm	(1; 2; 3; 4; 13; 14; 15; 16)+
	[2]I42m	(1; 2; 5; 6; 11; 12; 15; 16)+
	[2]I4c2	(1; 2; 7; 8; 11; 12; 13; 14)+
	[2]I2/m 2/c 1 (Ibam)	(1; 2; 5; 6; 9; 10; 13; 14)+
	[2]I2/m 12/m (Fmmm)	(1; 2; 7; 8; 9; 10; 15; 16)+

(Continued on preceding page)

# APÊNDICE 4

CONTINUED

No. 221

$Pm\bar{3}m$

Generators selected (1);  $t(1,0,0)$ ;  $t(0,1,0)$ ;  $t(0,0,1)$ ; (2); (3); (5); (13); (25)

**Positions**

Multiplicity,  
Wyckoff letter,  
Site symmetry

**Coordinates**

**Reflection conditions**

$h,k,l$  permutable

General:

no conditions

48	$n$	1	(1) $x,y,z$	(2) $\bar{x},\bar{y},z$	(3) $\bar{x},y,\bar{z}$	(4) $x,\bar{y},\bar{z}$
			(5) $z,x,y$	(6) $z,\bar{x},\bar{y}$	(7) $\bar{z},\bar{x},y$	(8) $\bar{z},x,\bar{y}$
			(9) $y,z,x$	(10) $\bar{y},z,\bar{x}$	(11) $y,\bar{z},\bar{x}$	(12) $\bar{y},z,x$
			(13) $y,x,\bar{z}$	(14) $\bar{y},\bar{x},\bar{z}$	(15) $y,\bar{x},z$	(16) $\bar{y},x,z$
			(17) $x,z,\bar{y}$	(18) $\bar{x},z,y$	(19) $\bar{x},\bar{z},\bar{y}$	(20) $x,\bar{z},y$
			(21) $z,y,\bar{x}$	(22) $z,\bar{y},x$	(23) $\bar{z},y,x$	(24) $\bar{z},\bar{y},\bar{x}$
			(25) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$	(26) $x,y,\bar{z}$	(27) $x,\bar{y},z$	(28) $\bar{x},y,z$
			(29) $\bar{z},\bar{x},\bar{y}$	(30) $\bar{z},x,y$	(31) $z,x,\bar{y}$	(32) $z,\bar{x},y$
			(33) $\bar{y},\bar{z},\bar{x}$	(34) $y,\bar{z},x$	(35) $\bar{y},z,x$	(36) $y,z,\bar{x}$
			(37) $\bar{y},\bar{x},z$	(38) $y,x,z$	(39) $\bar{y},x,\bar{z}$	(40) $y,x,\bar{z}$
			(41) $\bar{x},\bar{z},y$	(42) $x,\bar{z},\bar{y}$	(43) $x,z,y$	(44) $\bar{x},z,\bar{y}$
			(45) $\bar{z},y,x$	(46) $\bar{z},y,\bar{x}$	(47) $z,\bar{y},\bar{x}$	(48) $z,y,x$

Special: no extra conditions

24	$m$	$\bar{3}m$	$x,x,z$ $\bar{z},\bar{x},x$ $x,x,\bar{z}$ $\bar{x},\bar{z},\bar{x}$	$\bar{x},\bar{x},z$ $\bar{z},x,\bar{x}$ $\bar{x},\bar{x},\bar{z}$ $x,\bar{z},x$	$\bar{x},x,\bar{z}$ $x,z,x$ $x,\bar{x},z$ $z,x,\bar{x}$	$x,\bar{x},\bar{z}$ $\bar{x},z,\bar{x}$ $\bar{x},x,z$ $z,\bar{x},x$	$z,x,x$ $x,\bar{z},\bar{x}$ $x,z,\bar{x}$ $\bar{z},x,x$	$z,\bar{x},\bar{x}$ $\bar{x},\bar{z},x$ $\bar{x},z,x$ $z,\bar{x},\bar{x}$
24	$l$	$m\bar{3}$	$\frac{1}{2},y,z$ $\bar{z},\frac{1}{2},y$ $y,\frac{1}{2},\bar{z}$ $\frac{1}{2},\bar{z},\bar{y}$	$\frac{1}{2},\bar{y},z$ $\bar{z},\frac{1}{2},\bar{y}$ $\bar{y},\frac{1}{2},\bar{z}$ $\frac{1}{2},z,y$	$\frac{1}{2},y,\bar{z}$ $y,z,\frac{1}{2}$ $y,\frac{1}{2},z$ $z,y,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\bar{y},\bar{z}$ $\bar{y},z,\frac{1}{2}$ $\bar{y},\frac{1}{2},z$ $z,\bar{y},\frac{1}{2}$	$z,\frac{1}{2},y$ $y,\bar{z},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},z,\bar{y}$ $\bar{z},y,\frac{1}{2}$	$z,\frac{1}{2},\bar{y}$ $\bar{y},\bar{z},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},z,y$ $\bar{z},\bar{y},\frac{1}{2}$
24	$k$	$m\bar{3}$	$0,y,z$ $\bar{z},0,y$ $y,0,\bar{z}$ $0,\bar{z},\bar{y}$	$0,\bar{y},z$ $\bar{z},0,\bar{y}$ $\bar{y},0,\bar{z}$ $0,z,y$	$0,y,\bar{z}$ $y,z,0$ $y,0,z$ $z,y,0$	$0,\bar{y},\bar{z}$ $\bar{y},z,0$ $\bar{y},0,z$ $z,\bar{y},0$	$z,0,y$ $y,\bar{z},0$ $0,z,\bar{y}$ $\bar{z},y,0$	$z,0,\bar{y}$ $\bar{y},\bar{z},0$ $0,z,y$ $\bar{z},\bar{y},0$
12	$j$	$m\bar{3}2$	$\frac{1}{2},y,y$ $\bar{y},\frac{1}{2},y$	$\frac{1}{2},\bar{y},y$ $\bar{y},\frac{1}{2},\bar{y}$	$\frac{1}{2},y,\bar{y}$ $y,y,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\bar{y},\bar{y}$ $\bar{y},y,\frac{1}{2}$	$y,\frac{1}{2},y$ $y,\bar{y},\frac{1}{2}$	$y,\frac{1}{2},\bar{y}$ $\bar{y},\bar{y},\frac{1}{2}$
12	$i$	$m\bar{3}2$	$0,y,y$ $\bar{y},0,y$	$0,\bar{y},y$ $\bar{y},0,\bar{y}$	$0,y,\bar{y}$ $y,y,0$	$0,\bar{y},\bar{y}$ $\bar{y},y,0$	$y,0,y$ $y,\bar{y},0$	$y,0,\bar{y}$ $\bar{y},\bar{y},0$
12	$h$	$m\bar{3}2$	$x,\frac{1}{2},0$ $\frac{1}{2},x,0$	$\bar{x},\frac{1}{2},0$ $\frac{1}{2},\bar{x},0$	$0,x,\frac{1}{2}$ $x,0,\frac{1}{2}$	$0,\bar{x},\frac{1}{2}$ $\bar{x},0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,x$ $0,\frac{1}{2},\bar{x}$	$\frac{1}{2},0,\bar{x}$ $0,\frac{1}{2},x$
8	$g$	$\bar{3}m$	$x,x,x$ $x,x,\bar{x}$	$\bar{x},\bar{x},x$ $\bar{x},\bar{x},\bar{x}$	$\bar{x},x,\bar{x}$ $x,\bar{x},x$	$x,\bar{x},\bar{x}$ $\bar{x},x,x$	$x,\bar{x},\bar{x}$ $\bar{x},x,x$	$x,\bar{x},\bar{x}$ $\bar{x},x,x$
6	$f$	$4m\bar{3}$	$x,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\bar{x},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},x,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\bar{x},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},x$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{x}$
6	$e$	$4m\bar{3}$	$x,0,0$	$\bar{x},0,0$	$0,x,0$	$0,\bar{x},0$	$0,0,x$	$0,0,\bar{x}$
3	$d$	$4/m\bar{3}m$	$\frac{1}{2},0,0$	$0,\frac{1}{2},0$	$0,0,\frac{1}{2}$			
3	$c$	$4/m\bar{3}m$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$			
1	$b$	$m\bar{3}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$					
1	$a$	$m$	$0,0,0$					

**Symmetry special projections**

Along  $[100]$   $p4mm$   
 $a'=a$   $b'=b$   
 Origin  $x,0,z$

Along  $[111]$   $p6mm$   
 $a'=\frac{1}{2}(2a-b-c)$   $b'=\frac{1}{2}(-a+2b-c)$   
 Origin at  $x,x,x$

Along  $[110]$   $p2mm$   
 $a'=\frac{1}{2}(-a+b)$   $b'=c$   
 Origin at  $x,x,0$

# APÊNDICE 4

$Pm\bar{3}m$

$O_h^1$

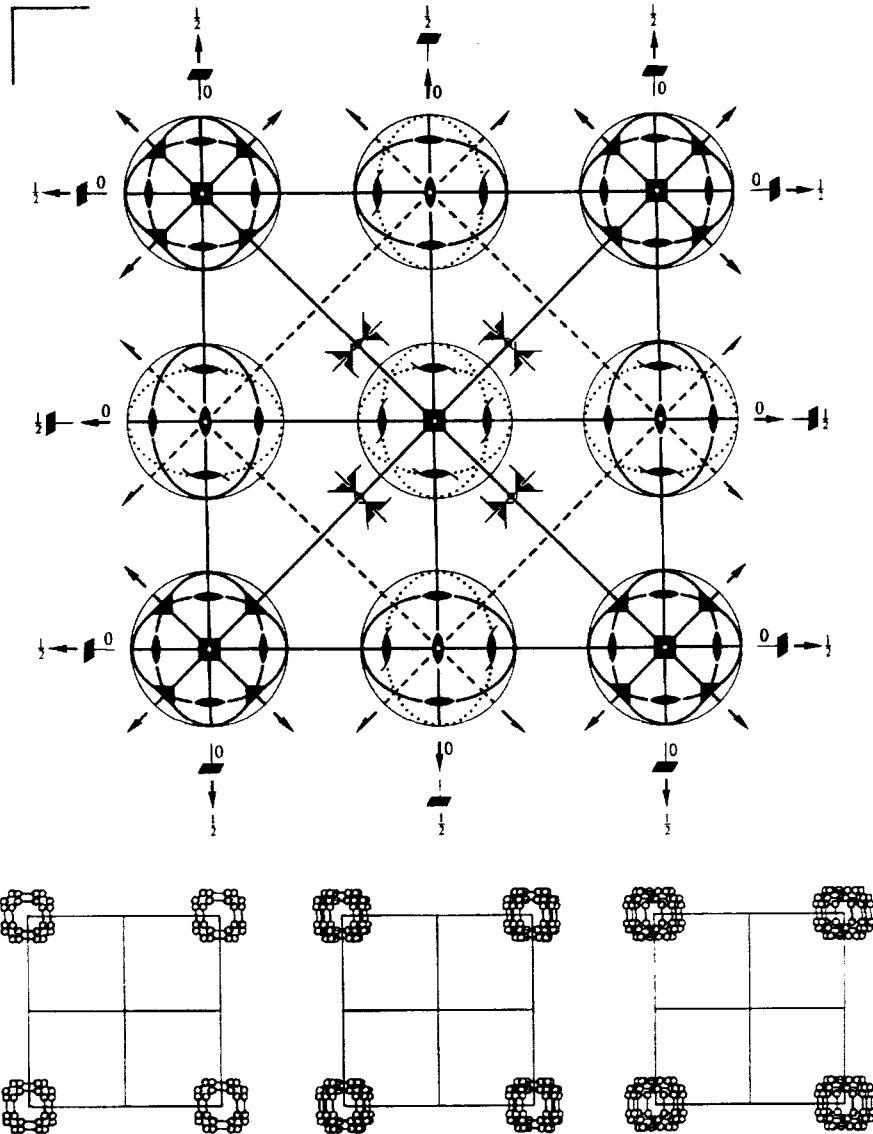
$m\bar{3}m$

Cubic

No. 221

$P4/m\bar{3}2/m$

Patterson symmetry  $Pm\bar{3}m$



Origin at centre ( $m\bar{3}m$ )

Asymmetric unit  $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}; y \leq x; z \leq y$

Vertices  $0,0,0 \quad \frac{1}{2},0,0 \quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},0 \quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

Symmetry operations  
(given on page 664)

# APÊNDICE 4

$Pm\bar{3}m$

No. 221

CONTINUED

**Maximal non-isomorphic subgroups**

I	[3] $P4/m\bar{1}2/m(P4/mmm)$	1; 2; 3; 4; 13; 14; 15; 16; 25; 26; 27; 28; 37; 38; 39; 40
	[3] $P4/m\bar{1}2/m(P4/mmm)$	1; 2; 3; 4; 17; 18; 19; 20; 25; 26; 27; 28; 41; 42; 43; 44
	[3] $P4/m\bar{1}2/m(P4/mmm)$	1; 2; 3; 4; 21; 22; 23; 24; 25; 26; 27; 28; 45; 46; 47; 48
	[4] $P1\bar{3}2/m(R\bar{3}m)$	1; 5; 9; 14; 19; 24; 25; 29; 33; 38; 43; 48
	[4] $P1\bar{3}2/m(R\bar{3}m)$	1; 6; 12; 13; 18; 24; 25; 30; 36; 37; 42; 48
	[4] $P1\bar{3}2/m(R\bar{3}m)$	1; 7; 10; 13; 19; 22; 25; 31; 34; 37; 43; 46
	[4] $P1\bar{3}2/m(R\bar{3}m)$	1; 8; 11; 14; 18; 22; 25; 32; 35; 38; 42; 46
	[2] $Pm\bar{3}1(Pm\bar{3})$	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 25; 26; 27; 28; 29; 30; 31; 32; 33; 34; 35; 36
	[2] $P432$	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 16; 17; 18; 19; 20; 21; 22; 23; 24
	[2] $P\bar{4}3m$	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 37; 38; 39; 40; 41; 42; 43; 44; 45; 46; 47; 48

IIa none

IIb [2] $Fm\bar{3}m(a'=2a, b'=2b, c'=2c)$ ; [2] $Fm\bar{3}c(a'=2a, b'=2b, c'=2c)$ ; [4] $Im\bar{3}m(a'=2a, b'=2b, c'=2c)$

**Maximal isomorphic subgroups of lowest index**

IIc [27] $Pm\bar{3}m(a'=3a, b'=3b, c'=3c)$

**Minimal non-isomorphic supergroups**

I none

II [2] $Im\bar{3}m$ ; [4] $Fm\bar{3}m$

**Symmetry operations**

(1) 1	(2) 2 0,0,z	(3) 2 0,y,0	(4) 2 x,0,0
(5) 3 <sup>+</sup> x,x,x	(6) 3 <sup>-</sup> $\bar{x},\bar{x},\bar{x}$	(7) 3 <sup>+</sup> x, $\bar{x},\bar{x}$	(8) 3 <sup>-</sup> $\bar{x},\bar{x},x$
(9) 3 <sup>-</sup> x,x,x	(10) 3 <sup>-</sup> x, $\bar{x},\bar{x}$	(11) 3 <sup>-</sup> $\bar{x},\bar{x},x$	(12) 3 <sup>-</sup> $\bar{x},x,\bar{x}$
(13) 2 x,x,0	(14) 2 x, $\bar{x}$ ,0	(15) 4 <sup>-</sup> 0,0,z	(16) 4 <sup>+</sup> 0,0,z
(17) 4 <sup>-</sup> x,0,0	(18) 2 0,y,y	(19) 2 0,y, $\bar{y}$	(20) 4 <sup>+</sup> x,0,0
(21) 4 <sup>-</sup> 0,y,0	(22) 2 x,0,x	(23) 4 <sup>-</sup> 0,y,0	(24) 2 $\bar{x}$ ,0,x
(25) $\bar{1}$ 0,0,0	(26) m x,y,0	(27) m x,0,z	(28) m 0,y,z
(29) $\bar{3}^+$ x,x,x; 0,0,0	(30) $\bar{3}^+$ $\bar{x},\bar{x},\bar{x}$ ; 0,0,0	(31) $\bar{3}^+$ x, $\bar{x},\bar{x}$ ; 0,0,0	(32) $\bar{3}^+$ $\bar{x},\bar{x},x$ ; 0,0,0
(33) $\bar{3}^-$ x,x,x; 0,0,0	(34) $\bar{3}^-$ x, $\bar{x},\bar{x}$ ; 0,0,0	(35) $\bar{3}^-$ $\bar{x},\bar{x},x$ ; 0,0,0	(36) $\bar{3}^-$ $\bar{x},x,\bar{x}$ ; 0,0,0
(37) m x, $\bar{x}$ ,z	(38) m x,x,z	(39) 4 <sup>-</sup> 0,0,z; 0,0,0	(40) 4 <sup>+</sup> 0,0,z; 0,0,0
(41) 4 <sup>-</sup> x,0,0; 0,0,0	(42) m x,y, $\bar{y}$	(43) m x,y,y	(44) 4 <sup>+</sup> x,0,0; 0,0,0
(45) 4 <sup>+</sup> 0,y,0; 0,0,0	(46) m $\bar{x},y,x$	(47) 4 <sup>-</sup> 0,y,0; 0,0,0	(48) m x,y,x