

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MICROESTRUTURAIS DE MANGANITAS DOPADAS COM COBRE

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

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

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

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

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

INTRODUÇÃO

Os óxidos de metais de transição com estrutura perovskita têm sido extensivamente estudados devido a suas propriedades físicas e potenciais aplicações tecnológicas, tais como ferroeletricidade, supercondutividade em altas temperaturas, comportamento magnético e atividade catalítica. Neste campo, as perovskitas de manganês (manganitas), particularmente $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ e compostos derivados da substituição catiônica parcial, têm mostrado alta atividade catalítica em processos de oxidação^{1,2}. Compostos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ vêm sendo investigados por sua alta atividade catalítica em reações de oxidação de CO ³, metano⁴, eteno⁵, propano^{3,6}, tolueno⁷, hidrogênio², amônia⁸ e propeno², bem como sua aplicação na fabricação de eletrodos⁹. A substituição catiônica parcial acarreta coexistência de íons de manganês em estados de valência 3+ e 4+, e a proporção entre as concentrações destes íons é o principal fator que governa as propriedades de estado sólido destes materiais.

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

O processo descrito acima acarreta alteração nas propriedades destes materiais. Demonstrou-se, por exemplo, que a dopagem com Sr ou Cu aumenta a atividade catalítica em processos de oxidação de hidrogênio². Íons de Cu^{2+} modificam a interação de troca e, em consequência, as propriedades magnéticas exibidas por estes compostos, diminuindo a temperatura de ordem e alargando a transição magnética^{10,12}. O mecanismo de transporte elétrico^{10,13}, o efeito de magnetoresistência colossal¹⁴ e o efeito magnetocalórico¹⁵ também são alterados pela dopagem com Cu.

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

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

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

Estrutura cristalina

Manganitas são óxidos com fórmula geral ABO_3 , sendo tipicamente o sítio A ocupado por íons de terras raras ou íons bivalentes de metais alcalinos terrosos e o sítio B por íons de manganês. O protótipo de estrutura cristalina das manganitas é a estrutura cúbica da perovskita ideal, com os íons de manganês (sítio B) ocupando o centro do cubo e os íons correspondentes ao sítio A ocupando os vértices⁸. Em torno de cada íon de manganês forma-se um octaedro de íons de oxigênio, aumentando a energia de coesão através de ligações covalentes Mn-O. Os íons de oxigênio são compartilhados entre octaedros vizinhos, razão pela qual deformações ou rotações desta subestrutura não ocorrem de forma isolada.

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

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

octaedro MnO_6 , devido ao efeito Jahn-Teller^{16,17}; pressão química resultante da diferença entre os raios iônicos dos elementos do sítio *A* nos compostos dopados¹⁸; temperatura de tratamento e pressão parcial de oxigênio durante a síntese do composto¹⁹. Além disso, transições de fase estrutural também podem ser induzidas por meio de aplicação de campo magnético externo^{16,20-23}. A mudança na estrutura cúbica altera o ângulo de ligação Mn-O-Mn e, portanto, a interação de salto eletrônico e a largura de banda, o que acarreta uma alteração das propriedades elétricas e magnéticas do material^{8,16,24}.

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

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

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

Na literatura encontram-se variadas simetrias para as celas unitárias da série $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$. Em temperatura ambiente e na ausência de campos magnéticos externos, diferentes tipos de ordenamento estrutural têm sido encontrados no composto não dopado $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($x = 0$) como ortorrômbico²⁶, monoclinico²⁷ e romboédrico²⁸. Para $0 \leq x \leq 1,0$ são encontradas estruturas romboédricas, ortorrômbicas, monoclinicas e hexagonais, de acordo com o método de preparação^{8,19,28-32}. No intervalo $0,2 \leq x \leq 0,5$, encontram-se estruturas romboédricas^{8,28,30,32} e hexagonais²⁹. Mahendiran *et al.*³² apresentaram estrutura cúbica para as composições com $x = 0,4$ e $0,5$. Na região $0,5 \leq x \leq 0,8$ encontram-se estruturas tetragonais³⁰ e ortorrômbicas²⁹. Para $x = 0,9$, os compostos organizam-se em arranjos hexagonais²⁸ ou hexagonal+ortorrômbico²⁹. Para o composto final $\text{SrMnO}_{3+\delta}$ encontraram-se estruturas hexagonais^{29,33}, ortorrômbicas³³ e cúbicas³³.

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

PARTE EXPERIMENTAL

Amostras policristalinas de composição nominal $\text{La}_{0,86}\text{Sr}_{0,14}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($y = 0; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$) foram preparadas pela reação usual no estado sólido, utilizando como reagentes pós de La_2O_3 (99,9%), SrCO_3 (99,994%), MnO_2 (99,94%) e CuO (99%), previamente secados em estufa a 105°C por 2 h. A Tabela 1 exhibe os rótulos que serão utilizados para cada composição deste ponto do texto em diante. Após a mistura das proporções estequiométricas de cada material, as amostras foram prensadas em pastilhas de 10 mm de diâmetro com uma pressão de aproximadamente 4×10^8 Pa.

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

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

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

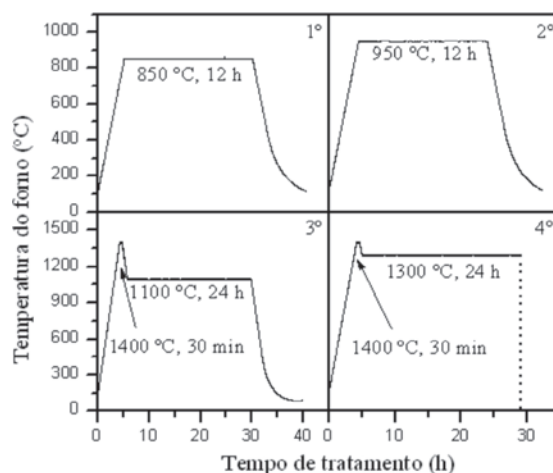


Figura 1. Variação da temperatura no forno durante os tratamentos térmicos. As taxas de aquecimento e resfriamento são iguais a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e a linha tracejada ao final do quarto tratamento representa o resfriamento rápido das amostras

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

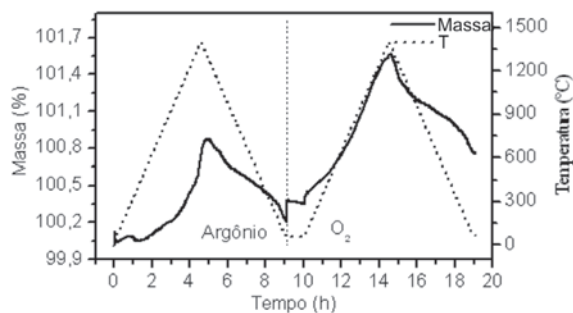


Figura 2. Análise termogravimétrica para a amostra 0%

Após o tempo de tratamento de 24 h, as amostras em temperatura de 1300°C foram retiradas diretamente para a atmosfera ambien-

te ($\sim 40^\circ\text{C}$) para um rápido resfriamento, com o intuito de manter o teor de oxigênio dos compostos. As amostras assim obtidas foram submetidas às análises microestrutural e cristalográfica, através das seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), com micrografias formadas pela detecção de elétrons secundários e retroespalhados, registradas em microscópios eletrônicos Cambridge LEICA S440I (ampliação até 2.000) e JEOL 35CF (ampliação de 10.000); espectrometria por dispersão de energia (EDS), realizada em microscópio eletrônico Cambridge LEICA S440I; difração de raios-X (DRX), método de pó, utilizando radiação Cu-K α com passo de $0,05^\circ$, em temperatura ambiente e sem campos externos aplicados, em equipamento Rigaku Geigerflex equipado com monocromador de LiF; refinamento dos parâmetros de rede pelo método de mínimos quadrados através do software Celref 3²⁴.

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

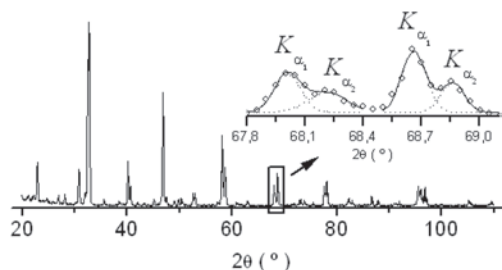


Figura 3. Desdobramento $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ e ajustes gaussianos dos máximos de difração. O difratograma acima refere-se à amostra 5%

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Síntese das amostras

A Figura 4 exibe o difratograma de raios-X para uma amostra típica (20%), com a identificação dos picos associados à fase manganita. Além desta fase, foram observados os picos mais intensos dos compostos La_2O_3 e La_2MnO_4 , indicando pequeno excesso de La e Mn na etapa de preparação das amostras, resultado de fase mista $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{La}(\text{OH})_3$ e $\text{MnO}_2 - \text{MnO}$ nos reagentes utilizados. Os difratogramas de raios-X para a série completa de cinco amostras preparadas com diferentes teores de Cu encontram-se na Figura 1S (Material Suplementar). As mesmas fases mencionadas acima fo-

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

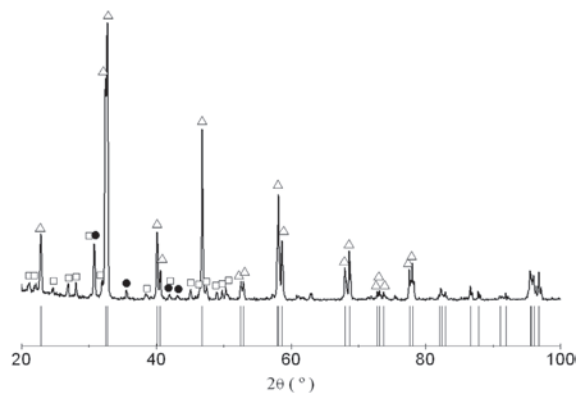


Figura 4. Identificação das fases formadas nos compostos finais. Todas as amostras apresentam as mesmas fases espúrias e a figura exibe o difratograma de raios-X da amostra 20%. Quadrados: La_2O_3 (JCPDF: 22-0641); círculos: La_2MnO_4 (JCPDF: 33-0897); triângulos: posição dos máximos de difração para o composto $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (JCPDF: 40-1100). Estes últimos identificam os picos relacionados às manganitas $\text{La}_{0,86}\text{Sr}_{0,14}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3+\delta}$, utilizados como parâmetros de entrada para a obtenção dos parâmetros de rede. Na parte inferior encontram-se as posições angulares para os máximos de difração das manganitas dopadas com cobre, obtidas ao final do processo de refinamento

Análise microestrutural

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

Refinamento dos parâmetros de rede

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

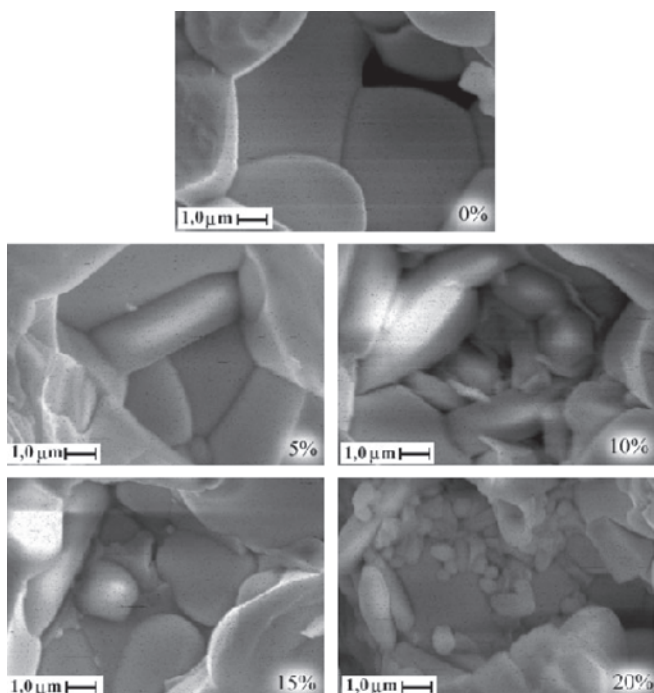


Figura 5. Imagens de MEV para as amostras de manganitas, formadas pela detecção de elétrons secundários, com ampliação de 10.000

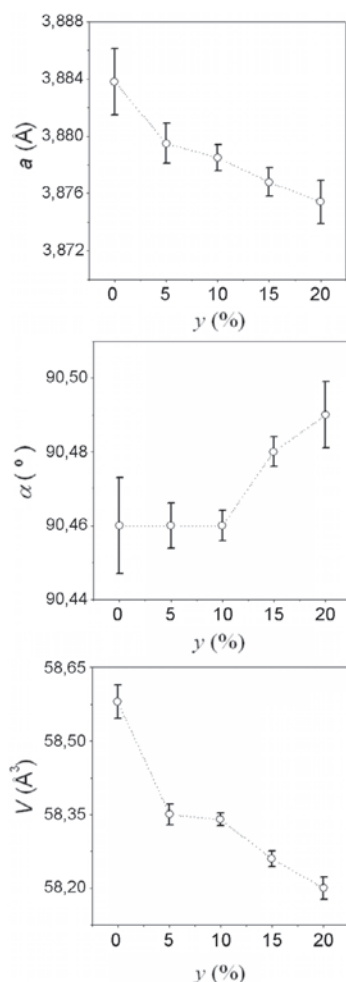


Figura 6. Variação dos parâmetros da cela unitária romboédrica em função da dopagem com Cu

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

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

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

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

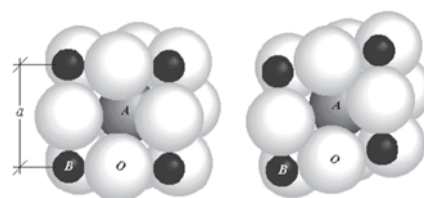


Figura 7. Estrutura romboédrica compacta, com $\alpha = 90^\circ$ (esquerda) e $\alpha = 100^\circ$ (direita)

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

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

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

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

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

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

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

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

Além das características estruturais descritas, a substituição de Mn por Cu na composição das manganitas aqui investigadas também levou a uma alteração no campo hiperfino transferido ao núcleo de La, conforme mostrado por resultados de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹³⁹La obtidos sem aplicação de campo magnético externo³⁹. Com o aumento no teor de cobre, foi evidenciado um deslocamento progressivo na frequência de ressonância média, acompanhando aproximadamente as variações dos parâmetros estruturais mostradas na Figura 6. Este resultado pode ser compreendido tendo em vista que o campo magnético hiperfino transferido ao La depende da superposição dos orbitais eletrônicos dos íons de Mn, O e La e deve, portanto, ser sensível a pequenas alterações estruturais como as provocadas pela substituição com cobre. Vale ainda ressaltar que também as propriedades magnéticas dessas manganitas são bastante modificadas pela substituição com cobre, com deterioração da interação de dupla troca, redução da temperatura de Curie e evidências da coexistência de diferentes de fases magnéticas³⁹, resultados que serão publicados futuramente.

CONCLUSÃO

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

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

MATERIAL SUPLEMENTAR

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

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

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

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

É geralmente aceito que o Cu substitui o Mn na estrutura perovskita com estado de valência 2+. Este estado, embora ainda não definitivamente provado, é assumido pela maior parte dos autores¹² e foi utilizado na interpretação dos resultados deste trabalho. Assim, a quantidade relativa n de íons Mn^{3+} no composto assume a forma

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

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

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

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

REFERÊNCIAS

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

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MICROESTRUTURAIS DE MANGANITAS DOPADAS COM COBRE

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

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

Tabela 1S. Dados do refinamento dos parâmetros de rede das amostras de manganitas. Para cada pico de difração, são fornecidos: os índices hkl , a distância interplanar d_{hkl} , a posição angular observada $2\theta_{obs}$, a posição angular corrigida $2\theta_{obs} - \Delta\theta$ (onde $\Delta\theta$ indica a correção angular efetuada em todos os ângulos de cada difratograma devido ao deslocamento do zero do difratômetro) e a posição angular refinada $2\theta_{calc}$. O índice sobrescrito a marca os picos de baixa intensidade desconsiderados devido ao ajuste gaussiano não confiável e o índice sobrescrito b marca os picos desconsiderados por sobreposição com o anterior. Os valores para grandezas angulares estão expressos em graus

Pico	hkl	d_{hkl} (Å)	Amostra 0%		
			$2\theta_{obs}$	$2\theta_{obs} - \Delta\theta$	$2\theta_{calc}$
1	00 $\bar{1}$	3,8835	23,105	22,8777	22,8809
2	01 $\bar{1}$	2,7573	32,693	32,4657	32,4442
3	011	2,7349	32,948	32,7207	32,7174
4	11 $\bar{1}$	2,2482	40,277	40,0497	40,0726
5	111	2,2240	40,741	40,5137	40,5275
6	00 $\bar{2}$	1,9417	46,998	46,7707	46,7439
7	01 $\bar{2}$	1,7424	52,777	52,5497	52,4724
8	012	1,7311	53,081	52,8537	52,8425
9	11 $\bar{2}$	1,5919	58,166	57,9387	57,8768
10	12 $\bar{1}$	1,5876	58,335	58,1077	58,0503
11	112	1,5747	58,781	58,5537	58,5690
12	02 $\bar{2}$	1,3786	68,154	67,9267	67,9351
13	022	1,3674	68,802	68,5747	68,5687
14 ^a	12 $\bar{2}$	1,2992	-	-	72,7270
15 ^a	003	1,2945	-	-	73,0320
16 ^a	22 $\bar{1}$	1,2945	-	-	73,0320
17	122	1,2852	73,891	73,6637	73,6464
18	03 $\bar{1}$	1,2311	77,664	77,4367	77,4670
19	013	1,2251	78,087	77,8597	77,9187
20 ^a	11 $\bar{3}$	1,1752	-	-	81,9040
21 ^a	13 $\bar{1}$	1,1718	-	-	82,1990
22 ^a	113	1,1649	-	-	82,7880
23	22 $\bar{2}$	1,1241	86,726	86,4987	86,5076
24	222	1,1120	87,891	87,6637	87,6860
25 ^a	02 $\bar{3}$	1,0811	-	-	90,8750
26 ^a	023	1,0731	-	-	91,7510
27	12 $\bar{3}$	1,0422	95,452	95,2247	95,3133
28	13 $\bar{2}$	1,0409	95,654	95,4267	95,4611
29	23 $\bar{1}$	1,0373	96,194	95,9667	95,9046
30	123	1,0313	96,859	96,6317	96,6446

Tabela 1. continuação

Pico	<i>hkl</i>	Amostra 5%			Amostra 10%				
		d_{hkl} (Å)	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{obs} - \Delta\theta$	$2\theta_{calc}$	d_{hkl} (Å)	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{obs} - \Delta\theta$	$2\theta_{calc}$
1	00 $\bar{1}$	3,8792	22,927	22,8629	22,9064	3,8781	22,915	22,8543	22,9127
2	01 $\bar{1}$	2,7542	32,560	32,4959	32,4810	2,7534	32,544	32,4833	32,4912
3	011	2,7319	32,828	32,7639	32,7543	2,7312	32,820	32,7593	32,7624
4	11 $\bar{1}$	2,2458	40,210	40,1459	40,1187	2,2451	40,175	40,1143	40,1309
5	111	2,2216	40,673	40,6089	40,5737	2,2212	40,647	40,5863	40,5826
6	00 $\bar{2}$	1,9396	46,889	46,8249	46,7984	1,9391	46,884	46,8233	46,8118
7	01 $\bar{2}$	1,7405	52,612	52,5479	52,5347	1,7400	52,603	52,5423	52,5515
8	01 $\bar{2}$	1,7292	52,975	52,9109	52,9049	1,7288	52,977	52,9163	52,9190
9	11 $\bar{2}$	1,5902	58,016	57,9519	57,9467	1,5897	58,022	57,9613	57,9660
10	12 $\bar{1}$	1,5858	58,186	58,1219	58,1203	1,5854	58,187	58,1283	58,1383
11	11 $\bar{2}$	1,5730	58,727	58,6629	58,6392	1,5727	58,717	58,6563	58,6533
12	02 $\bar{2}$	1,3771	68,074	68,0099	68,0204	1,3767	68,101	68,0403	68,0438
13	02 $\bar{2}$	1,3659	68,731	68,6669	68,6543	1,3656	68,741	68,6803	68,6731
14	12 $\bar{2}$	1,2978	72,883	72,8189	72,8173	1,2974	72,873	72,8123	72,8427
15 ^b	00 $\bar{3}$	1,2931	73,191	73,1269	73,1254	1,2927	73,223	73,1623	73,1485
16	22 $\bar{1}$	1,2931	73,191	73,1269	73,1254	1,2927	73,223	73,1623	73,1485
17	12 $\bar{2}$	1,2838	73,788	73,7239	73,7401	1,2835	73,806	73,7453	73,7586
18	03 $\bar{1}$	1,2297	77,636	77,5719	77,5683	1,2294	77,651	77,5903	77,5951
19	01 $\bar{3}$	1,2237	78,093	78,0289	78,0204	1,2234	78,104	78,0433	78,0438
20	11 $\bar{3}$	1,1740	82,033	81,9689	82,0107	1,1736	82,071	82,0103	82,0407
21	13 $\bar{1}$	1,1705	82,371	82,3069	82,3080	1,1702	82,433	82,3723	82,3358
22	11 $\bar{3}$	1,1636	82,956	82,8919	82,9021	1,1633	82,985	82,9243	82,9256
23	22 $\bar{2}$	1,1229	86,691	86,6269	86,6265	1,1226	86,720	86,6593	86,6581
24	22 $\bar{2}$	1,1108	87,884	87,8199	87,8062	1,1106	87,890	87,8293	87,8292
25	02 $\bar{3}$	1,0800	91,044	90,9799	90,9994	1,0796	91,087	91,0263	91,0346
26	02 $\bar{3}$	1,0719	91,947	91,8829	91,8834	1,0716	91,975	91,9143	91,9122
27	12 $\bar{3}$	1,0410	95,574	95,5099	95,4522	1,0407	95,581	95,5203	95,4905
28	13 $\bar{2}$	1,0398	95,708	95,6439	95,6002	1,0395	95,705	95,6443	95,6374
29	23 $\bar{1}$	1,0362	96,035	95,9709	96,0443	1,0359	96,145	96,0843	96,0783
30	123	1,0302	96,855	96,7909	96,7854	1,0300	96,871	96,8103	96,8141

Pico	<i>hkl</i>	Amostra 15%			Amostra 20%				
		d_{hkl} (Å)	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{obs} - \Delta\theta$	$2\theta_{calc}$	d_{hkl} (Å)	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{obs} - \Delta\theta$	$2\theta_{calc}$
1	00 $\bar{1}$	3,8764	22,895	22,8931	22,9228	3,8756	22,982	22,9375	22,9278
2	01 $\bar{1}$	2,7526	32,526	32,5241	32,5007	2,7524	32,603	32,5585	32,5038
3	011	2,7297	32,798	32,7961	32,7819	2,7287	32,890	32,8455	32,7933
4	11 $\bar{1}$	2,2444	40,165	40,1631	40,1449	2,2440	40,256	40,2115	40,1506
5	111	2,2195	40,656	40,6541	40,6132	2,2185	40,727	40,6825	40,6326
6	00 $\bar{2}$	1,9382	46,863	46,8611	46,8333	1,9378	46,956	46,9115	46,8441
7	01 $\bar{2}$	1,7394	52,587	52,5851	52,5693	1,7392	52,660	52,6155	52,5760
8	01 $\bar{2}$	1,7278	52,974	52,9721	52,9503	1,7273	53,050	53,0055	52,9683
9	11 $\bar{2}$	1,5892	58,014	58,0121	57,9840	1,5891	58,088	58,0435	57,9900
10	12 $\bar{1}$	1,5848	58,182	58,1801	58,1627	1,5845	58,250	58,2055	58,1740
11	11 $\bar{2}$	1,5716	58,715	58,7131	58,6968	1,5710	58,807	58,7625	58,7238
12	02 $\bar{2}$	1,3763	68,080	68,0781	68,0658	1,3762	68,152	68,1075	68,0731
13	02 $\bar{2}$	1,3648	68,733	68,7311	68,7184	1,3644	68,821	68,7765	68,7449
14	12 $\bar{2}$	1,2970	72,875	72,8731	72,8681	1,2969	72,954	72,9095	72,8772
15 ^b	00 $\bar{3}$	1,2922	73,223	73,2211	73,1853	1,2919	73,262	73,2175	73,2038
16	22 $\bar{1}$	1,2922	73,223	73,2211	73,1853	1,2919	73,262	73,2175	73,2038
17	12 $\bar{2}$	1,2826	73,818	73,8161	73,8180	1,2821	73,917	73,8725	73,8552
18	03 $\bar{1}$	1,2289	77,635	77,6331	77,6268	1,2288	77,711	77,6665	77,6400
19	01 $\bar{3}$	1,2228	78,099	78,0971	78,0922	1,2224	78,189	78,1445	78,1192
20	11 $\bar{3}$	1,1733	82,073	82,0711	82,0704	1,1732	82,123	82,0785	82,0808
21	13 $\bar{1}$	1,1697	82,364	82,3621	82,3765	1,1695	82,430	82,3855	82,3961
22	11 $\bar{3}$	1,1626	82,998	82,9961	82,9882	1,1622	83,079	83,0345	83,0259
23	22 $\bar{2}$	1,1222	86,689	86,6871	86,6943	1,1220	86,760	86,7155	86,7089
24	22 $\bar{2}$	1,1098	87,903	87,9011	87,9090	1,1093	88,002	87,9575	87,9597
25	02 $\bar{3}$	1,0793	91,051	91,0491	91,0691	1,0790	-	-	91,0990
26	02 $\bar{3}$	1,0710	91,962	91,9601	91,9794	1,0705	-	-	92,0370
27	12 $\bar{3}$	1,0404	95,525	95,5231	95,5264	1,0403	95,551	95,5065	95,5381
28	13 $\bar{2}$	1,0391	95,675	95,6731	95,6788	1,0390	95,727	95,6825	95,6951
29	23 $\bar{1}$	1,0354	96,109	96,1071	96,1362	1,0352	96,208	96,1635	96,1661
30	123	1,0293	96,884	96,8821	96,8995	1,0289	96,989	96,9445	96,9522

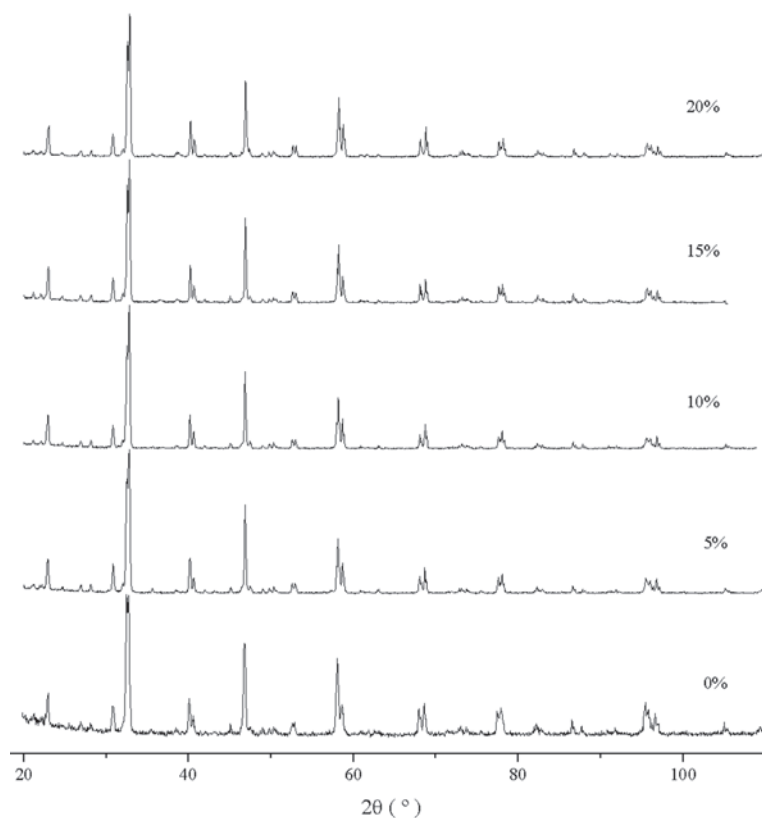


Figura 1S. Difratoogramas de raios-X das amostras de $La_{0.86}Sr_{0.14}Mn_{1-y}Cu_yO_{3+d}$ após o quarto tratamento térmico. Os índices (hkl) da fase manganita, obtidos no processo de refinamento, encontram-se na Tabela 1S

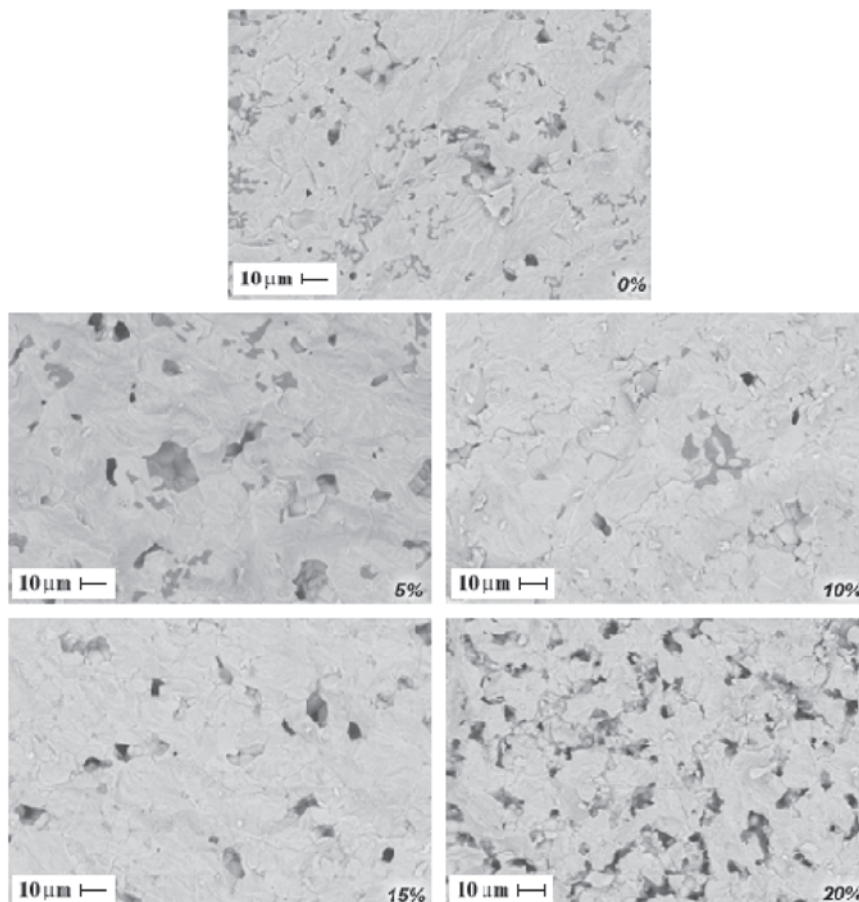


Figura 2S. Imagens de MEV para as amostras de manganitas, formadas pela detecção de elétrons retroespalhados, com ampliação de 2.000´