

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

MANOEL CARVALHO CASTRO JUNIOR

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E ELÉTRICAS
DA PEROVSKITA DUPLA ORDENADA $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$

São Luís

2008

MANOEL CARVALHO CASTRO JUNIOR

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E ELÉTRICAS
DA PEROVSKITA DUPLA ORDENADA $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal do Maranhão como um
dos requisitos para obtenção do grau de Mestre
em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de
Araujo Paschoal

São Luís

2008

Castro Junior, Manoel Carvalho

Propriedades vibracionais e elétricas da perovskita dupla ordenada Ba₂BiSbO₆ / Manoel Carvalho Castro Junior. - 2008
92 f.

Orientador: **Carlos William de Araujo Paschoal**

Impresso por computador (fotocópia).

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Maranhão, curso de **Mestrado em Física**, São Luís, 2008.

1. **Perovskita - propriedades vibracionais. 2. Perovskita - propriedades elétricas. 3. Espectroscopia Raman. I. Paschoal, Carlos William de Araujo, orient. II. Título.**

CDU 666.651

MANOEL CARVALHO CASTRO JUNIOR

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E ELÉTRICAS
DA PEROVSKITA DUPLA ORDENADA $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como um dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Física.

Aprovada em / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal (Orientador)

Departamento de Física
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Waldeci Paraguassu

Departamento de Física
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Antonio Sérgio Bezerra Sombra

Departamento de Física
Universidade Federal do Ceará

Dedicatória

Aos meus pais Manoel e Erlinda.

Aos meus avós José Costa e Elenir.

À minha namorada Suzi.

Aos meus irmãos.

"Seria com efeito notável que a Natureza se tivesse fortificado contra avanços adicionais do conhecimento, para além das dificuldades analíticas postas pelo problema de muitos corpos".

Max Born

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal pela orientação, incondicional dedicação e por ter sido um exemplo de vida para mim. Por ter mostrado que o valor da amizade e da humildade são de fundamental importância para um cientista. Queria agradecer todo incentivo que ele sempre me deu, acreditando em mim até quando nem eu mesmo acreditava; espero que ele saiba que foi de vital importância para a formação do meu caráter como pessoa e como pesquisador, e que seus ensinamentos e sua história sempre serão lembrados.

Ao Prof. Dr. Michael Lufaso da University of North Flórida pela síntese e concepção das amostras, sem as quais não teríamos realizados este trabalho.

Ao Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala do departamento de Física da Universidade Federal do Ceará por ter me recebido no Laboratório de Espalhamento de Luz.

Aos meus amigos Raffael e Wanessa por toda ajuda concedida, sem medir esforços durante a pesquisa e elaboração desse trabalho.

Ao professor Waldeci Paraguassu pela ajuda no desenvolvimento do trabalho e por ter me mostrado pela primeira vez a técnica de espalhamento Raman.

A todos os professores do departamento de Física da UFMA pela formação sólida e por mostrarem a beleza da Física.

À Professora Maria Consuelo Alves Lima (Coordenadora do Programa de Pós-graduação em Física da UFMA).

À Josy, Secretária do Programa de Pós-graduação, por ter me atendido com carinho e educação todas as vezes que precisei de ajuda.

Aos amigos do Laboratório de Espectroscopia de Impedância e Infravermelho (LEII): Raimundo, Rafael Almeida, Diego Barbosa, Ricardo e Eduardo pelo companheirismo e até cumplicidade nos tempos em que sentar em uma cadeira de madeira no laboratório era luxo; a aos novos amigos que fizeram jus em possuir o nome do LEII em seus currículos.

À minha família que sempre me apoiou em todas as decisões tomadas.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Maranhão (FAPEMA) e ao CNPq, pelas bolsas concedidas durante a execução do trabalho e financiamento de projetos.

À Deus por ter me levantado todas as vezes que caí, e que me mostrou a trilha certa a ser caminhada.

Resumo

Neste trabalho foram investigadas as propriedades vibracionais e elétricas da perovskita dupla ordenada $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ em função da temperatura, pressão hidrostática e frequência do campo oscilante. As propriedades vibracionais do $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ foram investigadas por espectroscopia Raman e pelo cálculo clássico de fônons através do método FG de Wilson. Os espectros Raman foram determinados no intervalo de temperatura compreendido entre 10 K e 573 K e para pressões hidrostáticas até 7,67 GPa. Em função da temperatura os espectros Raman mostraram ambas as transições de fase sofridas pelo material propostas pela difração de nêutrons e raios-X em amostras policristalinas. A transição de fase $R\bar{3}(S_6^2) \rightarrow Fm\bar{3}m (O_h^5)$ foi observada por volta de 515 K através do desaparecimento de um modo da fase romboédrico localizado em torno de 63 cm^{-1} e por sutis anomalias na dependência do número de onda e área integrada dos modos com a temperatura. A transição de fase $R\bar{3}(S_6^2) \rightarrow I2/m(C_{2h}^5)$ foi observada entre 250 e 260 K pela troca de intensidades entre os modos de *stretching* e *bending* do octaedro de SbO_6^{7-} . Para $T = 10 \text{ K}$ um novo modo em 670 cm^{-1} foi claramente observado e caracterizado como modo da fase monoclinica de simetria A_g . A classificação dos modos da fase monoclinica, romboédrica e cúbica foi feita com base no cálculo clássico dos fônons pelo método FG de Wilson. Em função da pressão hidrostática, a transição $R\bar{3}(S_6^2) \rightarrow I2/m(C_{2h}^5)$ foi observada através da mudança de inclinação na dependência com a temperatura do número de onda dos modos. As propriedades elétricas do $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ foram obtidas através da espectroscopia de impedância no intervalo compreendido entre a temperatura ambiente e 560 K. A análise do módulo elétrico e impedância mostrou que para baixas temperaturas há apenas um processo de relaxação devido ao bulk, termicamente ativado, cuja frequência de relaxação segue uma lei de Arrhenius. Para altas temperaturas foi observado um novo processo de relaxação, com frequência de relaxação também crescente, seguindo uma lei de Arrhenius, provavelmente devido a efeitos de contorno de grãos. A transição de fase $R\bar{3}(S_6^2) \rightarrow Fm\bar{3}m (O_h^5)$ não foi observada através de anomalias

na constante dielétrica.

Palavras-chave: $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Impedância, perovskitas, temperatura, pressão.

Abstract

In this work were performed investigations about the vibrational and electric properties of the double ordered complex perovskite $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$, for different values of temperature, hydrostatic pressure and oscillating field frequency. The vibrational properties were investigated using Raman spectroscopy and the classical phonon calculation by FG Wilson method. The Raman spectra were acquired in the temperature range between 10 K and 573 K and at pressures up to 7.67 GPa. Both structural phase transition observed by Neutrons and X-ray diffraction investigations were observed in the temperature dependent Raman spectra. The phase transition $R\bar{3}(S_6^2) \rightarrow Fm\bar{3}m (O_h^5)$ was observed at around 515 K by the extinction of a mode of the rhombohedral phase localized at around 53 cm^{-1} and subtle changes in the temperature dependence of the wavenumbers and integrated area of the observed modes. The $R\bar{3}(S_6^2) \rightarrow I2/m(C_{2h}^5)$ phase transition was observed between 250 and 260 K by the change in the intensities of the stretching and bending SbO_6^{7-} octahedral modes. At 10 K was observed a new mode belonging to the monoclinic phase and assigned as A_g . The assignment of the modes in the rhombohedral, monoclinic and cubic phases was performed with basis on the classical phonons calculations by the FG Wilson method. Under hydrostatic pressure the $R\bar{3}(S_6^2) \rightarrow I2/m(C_{2h}^5)$ phase transition was observed by the change in the slope of the temperature dependence of the wavenumbers of the observed modes. The electrical properties were obtained by impedance spectroscopy between room temperature and 560 K. The analysis of the frequency dependence of the imaginary part of the electrical modulus and impedance show that, at low temperatures, only a relaxation process due to the bulk is observed whose the relaxation frequency is thermally activated and follows an Arrhenius law behavior. When the temperature arises, a second relaxation process, whose relaxation frequency is also thermally activated, is observed due, probably, to the grain boundary. The phase transition $R\bar{3}(S_6^2) \rightarrow Fm\bar{3}m (O_h^5)$ was not observed at high temperatures in the dielectric constant.

Keywords: $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$, Raman scattering, Impedance, perovskites, temperature, pressure.

Sumário

1	Introdução Geral	1
1.1	A rotação dos octaedros e a classificação de Glazer para as perovskitas . . .	3
1.2	Fator de tolerância	4
1.3	Perovskitas duplas ordenadas	6
1.4	Família de compostos com estequiometria $\text{Ba}_2\text{BiMe}^{5+}\text{O}_6$	10
2	Aspectos teóricos	13
2.1	Espalhamento Raman	13
2.2	Método FG de Wilson - Cálculo clássico de fônons	16
2.3	Espectroscopia de Impedância	18
3	Estruturas e Teoria de Grupos	21
3.1	Transições de fase sofridas pelos compostos da família $\text{Ba}_2\text{BiMe}^{5+}\text{O}_6$. . .	21
3.2	Estrutura e teoria de grupos da fase $R\bar{3}(S_6^2)$	22
3.3	Teoria de grupos aplicada à estrutura $Fm\bar{3}m (O_h^5)$	24
3.4	Estrutura e Teoria de grupos aplicada a fase $I2/m(C_{2h}^5)$	25
3.5	Correlação entre os modos nas diversas fases cristalinas do $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$. .	28
4	Materiais e Métodos	29
4.1	Síntese e tratamento térmico	29
4.2	Espalhamento Raman	29
4.3	Espectroscopia de Impedância	35

5	Resultados e discussões	38
5.1	Espectroscopia Raman	38
5.1.1	Espectro Raman a temperatura ambiente	38
5.1.2	Cálculo de fônons para a fase cúbica e correlação para a fase romboédrica	40
5.1.3	Espectros Raman em função da temperatura	46
5.1.4	Cálculo de fônons para a fase monoclinica	49
5.1.5	Espectros Raman em função da pressão	55
5.2	Espectroscopia de Impedância	57
5.2.1	Análise em função da frequência	57
5.2.2	Análise em função da temperatura	61
6	Conclusões e perspectivas	67

Lista de Figuras

1.1	Célula unitária da estrutura perovskita	2
1.2	Representação das rotações $a^o a^o c^+$ e $a^o a^o c^-$ em perovskitas simples. . . .	4
1.3	Possíveis tipos de substituições na estrutura perovskita do composto BaTiO_3 . .	7
1.4	Célula unitária da estrutura perovskita dupla ordenada. Os círculos indicam os íons A, enquanto os octaedros em tons claros e escuros indicam os octaedros cujo íon central são íons do tipo B' e B'' , respectivamente. .	8
1.5	Diagrama esquemático indicando as relações grupo-subgrupo entre os 12 sistemas propostos por Woodward [19]. As linhas tracejadas ligando um grupo ao seu subgrupo indica uma transição de primeira ordem prevista pela teoria de Landau. As setas conectam as possíveis fases para as cerâmicas $\text{Ba}_2\text{BiMe}^{5+}\text{O}_6$	10
1.6	Transições de fase estruturais observadas para o composto.	12
2.1	Comparação entre os diferentes níveis energéticos alcançados por uma molécula diatômica no processo de espalhamento	15
2.2	Diagrama de Argand-Gauss para a impedância.	19
3.1	Sequência de transições de fase apresentadas pelos compostos da família $\text{Ba}_2\text{BiMe}^{5+}\text{O}_6$ sob variação de temperatura. Abaixo de cada grupo, são mostradas as temperaturas para as quais foram observadas as transições de fase.	22
3.2	Estrutura cristalina romboédrica $R\bar{3}(S_6^2)$ do $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ que ocorre à temperatura ambiente vista ao longo do eixo $[111]$	23

3.3	Vista ao longo do eixo z da estrutura monoclinica $I2/m$ oriunda da rotação de octaedros do tipo $a^+b^-b^-$	27
3.4	Correlação entre os modos ópticos ativos no Raman das fases $R\bar{3}(S_6^2)$ e $Fm\bar{3}m (O_h^5)$ do Ba_2BiSbO_6	28
4.1	Espectrômetro Jobin-Yvon utilizado nas medidas de espalhamento Raman.	30
4.2	Esquema de Configuração do Espectrômetro Jobin-Yvon modelo T64000	31
4.3	Detalhamento dos subtratores e espectrógrafo do Espectrômetro Jobin Yvon modelo T64000.	32
4.4	Sistema para medidas de baixas temperaturas.	33
4.5	Dedo frio sem a câmara que o recobre.	33
4.6	Célula de pressão hidrostática. Com (a) sendo a vista de perfil da cela; (b) uma vista tridimensional da gaxeta, onde é depositada a amostra, e de um dos diamantes; e (c) vista do sistema já montado, com a amostra no interior do orifício da gaxeta.	35
4.7	Porta-amostra utilizado nas medidas de espectroscopia de impedância em função da temperatura.	36
4.8	Parte interna do porta-amostra utilizado nas medidas de espectroscopia de impedância em função da temperatura.	36
4.9	Forno $EDG10P - S$, utilizado para variar a temperatura da amostra.	37
5.1	Espectro Raman para o Ba_2BiSbO_6 a temperatura ambiente. No inset é mostrada a região de baixos números de ondas magnificada.	39
5.2	Modos ópticos ativos no Raman do composto Ba_2BiSbO_6 na fase $Fm\bar{3}m (O_h^5)$ calculados pelo método de matrizes de Wilson.	44
5.3	Espectros Raman para o Ba_2BiSbO_6 em função da temperatura para temperaturas acima da ambiente.	47
5.4	Dependência do número de onda dos modos observados para o Ba_2BiSbO_6 com a temperatura para temperaturas acima da ambiente.	48
5.5	Comportamento em função da temperatura da (a) intensidade Raman normalizada, (b) largura de linha e (c) área integrada dos modos observados para o Ba_2BiSbO_6 para temperaturas acima da ambiente.	49

5.6	Espectros Raman para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ em função da temperatura para temperaturas abaixo da ambiente.	50
5.7	Espectro Raman para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ obtido a 10 K.	51
5.8	Modos ópticos ativos no Raman de simetria A_g do composto $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ na fase $I2/m(C_{2h}^5)$ calculados pelo método de matrizes de Wilson.	52
5.9	Modos ópticos ativos no Raman de simetria B_g do composto $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ na fase $I2/m(C_{2h}^5)$ calculados pelo método de matrizes de Wilson.	53
5.10	Espectros Raman para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ para vários valores de pressão hidrostática.	56
5.11	Dependência com a pressão hidrostática dos modos observados para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$	56
5.12	Zoom dos modos de frequências mais altas ajustados por regressão linear	57
5.13	Dependência com a frequência angular da (a) constante dielétrica ε' e da (b) perda $tg\delta$ para vários valores de temperatura observada para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$	58
5.14	Dependência com a frequência angular da condutividade σ para vários valores de temperatura observada para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$	59
5.15	Dependência com a frequência angular da parte real do módulo elétrico para vários valores de temperatura observada para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$	62
5.16	Dependência com a frequência angular da parte imaginária do módulo elétrico para vários valores de temperatura observada para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$	62
5.17	Dependência com o recíproco da temperatura das frequências para os quais há máximos nas partes imaginárias do módulo elétrico ou impedância observadas para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$	63
5.18	Dependência com a frequência das partes (a) real e (b,c,d) imaginária da impedância para vários valores de temperatura observadas para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$	64
5.19	Gráfico Cole-Cole para a impedância do $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ para vários valores de temperatura.	65

5.20	Dependência com a temperatura das partes (a) real e (b) imaginária da constante dielétrica para vários valores de frequência observadas para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$	65
5.21	Dependência com a temperatura das partes (a) real e (b) imaginária da impedância para vários valores de frequência observadas para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$.	66

Lista de Tabelas

1.1	Posições cristalográficas da perovskita cúbica ABX_3 , cujo grupo espacial é $Pm\bar{3}m (O_h^1)$	2
1.2	Grupos espaciais para todos os 23 sistemas de rotações descrita por Glazer.	5
1.3	Detalhes dos 12 sistemas rotacionais com seus respectivos grupos espaciais da perovskita com ordenamento $NaCl$ e composição $A_2BB'X_6$	9
2.1	Relações entre as quatro grandezas elétricas básicas.	20
3.1	Parâmetros estruturais da fase romboédrica $R\bar{3}(S_6^2)$ da perovskita Ba_2BiSbO_6 à temperatura ambiente [23].	24
3.2	Distribuição dos modos normais de vibração para o Ba_2BiSbO_6 na fase $R\bar{3}(S_6^2)$	24
3.3	Tabela de caracteres do grupo pontual $\bar{3}(S_6)$	25
3.4	Parâmetros estruturais da fase cúbica $Fm\bar{3}m (O_h^5)$ da perovskita Ba_2BiSbO_6 em alta temperatura [40].	25
3.5	Distribuição dos modos normais de vibração para a cerâmica Ba_2BiSbO_6 na fase $Fm\bar{3}m (O_h^5)$	26
3.6	Tabela de caracteres do grupo pontual $Fm\bar{3}m$	26
3.7	Parâmetros estruturais da fase monoclinica $I2/m(C_{2h}^5)$ da perovskita Ba_2BiSbO_6 a baixa temperatura ou alta pressão [40].	26
3.8	Distribuição dos modos normais de vibração para a cerâmica Ba_2BiSbO_6 na fase $I2/m$	27
3.9	Tabela de caracteres do grupo pontual $2/m(C_{2h})$	27

5.1	Modos de vibração do $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ observados à temperatura ambiente por espectroscopia Raman.	38
5.2	Potenciais interiônicos de curto alcance para o composto $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ [44].	42
5.3	Constantes de força e coordenadas internas para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ na fase $Fm\bar{3}m (O_h^5)$	43
5.4	Modos ópticos calculados para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ na fase cúbica $Fm\bar{3}m (O_h^5)$.	43
5.5	Classificação dos modos de vibração do $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ observados à temperatura ambiente	45
5.6	Constantes de força e coordenadas internas para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ na fase $I2/m(C_{2h}^5)$	51
5.7	Modos ópticos calculados para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ na fase monoclinica.	54
5.8	Classificação dos modos de vibração do $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ observados na fase monoclinica para $T = 10$ K.	54

Capítulo 1

Introdução Geral

A classe de materiais conhecida como perovskita é, seguramente, a classe de cerâmicos mais importante do ponto de vista de aplicações em tecnologia de dispositivos [1]. Essa importância e aplicabilidade advém das inúmeras propriedades físicas que compostos com essa estrutura, ou derivadas dela, podem apresentar mediante a substituição de íons na sua fórmula estequiométrica. Assim, são encontradas perovskitas com diversas aplicações tecnológicas dadas suas excelentes propriedades dielétricas e ferroelétricas como, por exemplo, o BaTiO_3 que é aplicado em capacitores, PTC's etc [1], o SrTiO_3 que é aplicado em dispositivos de microondas sintonizáveis, o BaZrO_3 que é aplicado em ressonadores dielétricos, o BaRuO_3 que é aplicado como resistores entre outros [1]; propriedades piezoelétricas como o $\text{PbLa}(\text{ZrTi})\text{O}_3$, propriedades piroelétricas como o $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$, propriedades supercondutivas como em soluções sólidas contendo $\text{Ba}(\text{Pb,Bi})\text{O}_3$ [2-4] e $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$ [5]; propriedades condutivas como apresentadas pelos SrRuO_3 e LaCoO_3 que são aplicados em eletrodos [1]; propriedades magnéticas, como, por exemplo o LaFeO_3 [6], HoFeO_3 [7], SrRuO_3 [8] e o GdFeO_3 que é aplicado como bolha magnética; propriedades ópticas como aquelas apresentadas pelo LaAlO_3 [9] e YAlO_3 cuja fluorescência permite que sejam aplicados como laser *hosts*, como o $\text{PbLa}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ que é aplicado como cerâmica transparente, shutters eletroóptico etc [1], como o KNbO_3 que é o melhor gerador de segundo harmônico conhecido [1]. Além disso, propriedades não esperadas são observadas como magnetoresistivas e magnetorestritivas (por exemplo o $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ [4]), termo-condutivas, devido ao transporte de éxcitons, como por ex-

emplo LaCoO_3 [10], propriedades de transporte de interesse para potência termoelétrica de alta temperatura e, recentemente, tem-se descoberto que algumas perovskitas apresentam magnetoresistência colossal [11], como são os caso do $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$, $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$, $(\text{Sr},\text{Ca})\text{MnO}_3$ e o LaNiO_3 .

As perovskitas são compostos com fórmula geral ABX_3 , onde A e B são cátions metálicos e X é um ânion não-metálico, tipicamente oxigênio ou flúor. Este arranjo atômico foi primeiramente proposto para o mineral CaTiO_3 em 1939 nos Montes Urais russos por Gustav Rose, e posteriormente, recebeu sua nomenclatura em homenagem ao mineralogista russo L.A. Perovski (1792-1856). Sua estrutura é caracterizada por uma célula cúbica onde o cátion A ocupa a posição $(1/2, 1/2, 1/2)$ (ver resumo das posições na Tabela (1.1)) e está coordenado a 12 átomos de oxigênio. Já o cátion B ocupa a posição $(0,0,0)$ e está coordenado a 6 átomos oxigênio, os quais neste caso, formam unidades octaédricas, em torno do átomo B, compartilhando seus vértices. A célula primitiva e os dados cristalográficos dessa estrutura são mostrados na Figura (1.1) e na Tabela (1.1).

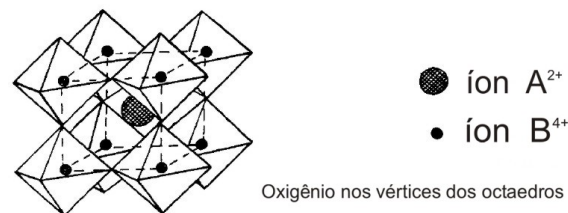


Figura 1.1: Célula unitária da estrutura perovskita .

Tabela 1.1: Posições cristalográficas da perovskita cúbica ABX_3 , cujo grupo espacial é $Pm\bar{3}m$ (O_h^1).

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

Essa estrutura, apesar de ter sido proposta inicialmente para o CaTiO_3 (depois se mostrou que à temperatura ambiente esse composto é ortorrômbico [12]) é, de fato, a estrutura na qual o SrTiO_3 [13] cristaliza-se. Ela pertence ao grupo espacial simórfico $Pm\bar{3}m$ (O_h^1) com uma molécula por célula unitária. Como podemos ver na

figura (1.1), os octaedros BX_6 formam um reticulado espacial pela conexão dos seus vértices.

1.1 A rotação dos octaedros e a classificação de Glazer para as perovskitas

A estrutura $Pm\bar{3}m$ (O_h^1) possui alto grau de simetria e mudanças termodinâmicas como aquelas oriundas a variações de temperatura e pressão ou mesmo a substituição por diferentes cátions ou ânions na estrutura, normalmente, levam a estruturas distorcidas com relação à perovskita ideal. Baseado nisso, Megaw [12] propôs que a estrutura perovskita ideal fosse chamada de aristotípica e as demais estruturas obtidas por modificações e, conseqüentes perdas de operações de simetria a partir da perovskita ideal, fossem chamadas de heptotípicas. Essa nomenclatura passou a ser usada em todas as famílias de compostos.

Normalmente, a rotação dos octaedros BX_6 , considerado rígido, é a maior causa de mudança de simetria nas perovskitas. Esse movimento é limitado pelo vínculo estabelecido pelo fato dos octaedros compartilharem seus vértices. Assim, este vínculo reduz o número de estruturas heptotípicas possíveis. Glazer [14] foi o primeiro a investigar essas simetrias oriundas das rotações dos octaedros nas perovskitas. Ele descreveu as estruturas heptotípicas encontrando um total de 23 estruturas. Nesse trabalho, Glazer desenvolveu uma notação, extremamente difundida no estudo de perovskitas e estruturas relacionadas, que descreve as rotações dos octaedros em torno dos eixos cristalográficos. Nessa notação, as rotações sobre cada eixo são descritas por dois parâmetros: a magnitude da rotação sobre cada eixo cartesiano, identificada por uma letra minúscula (a, b ou c), e o sentido da rotação nas camadas adjacentes de octaedros, identificado por um sinal de + ou - ou pelo símbolo o . Assim, rotações de ângulos iguais sobre eixos diferentes são simbolizadas pela mesma letra. Por exemplo, aaa significa que a rotação dos octaedros é igual nos três eixos, aac significa que as rotações são iguais sobre os eixos $[100]$ e $[010]$ e diferente sobre o eixo $[001]$, e abc significa rotações diferentes sobre os três eixos. Por

outro lado o sobrescrito $+$ indica que os diversos octaedros empilhados em camadas adjacentes rotacionaram em fase, enquanto o sobrescrito $-$ indica rotações fora de fase. O sobrescrito o é usado para indicar que nenhuma rotação ocorreu sobre o eixo. Assim, $a^o a^o c^+$ indica que a estrutura heptotípica é obtida por rotações em fase dos octaedros em torno do eixo $[001]$. A Figura (1.2) ilustra rotações dos tipos aac^- e aac^+ em perovskitas simples e a Tabela (1.2) mostra os 23 tipos de estruturas heptotípicas propostas por Glazer.

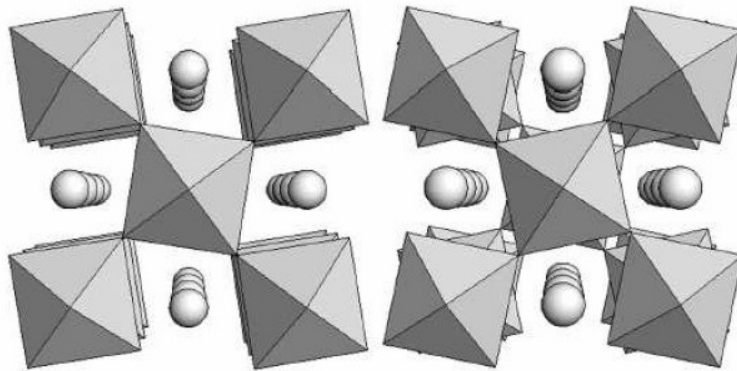


Figura 1.2: Representação das rotações $a^o a^o c^+$ e $a^o a^o c^-$ em perovskitas simples.

1.2 Fator de tolerância

O parâmetro geométrico que define em qual estrutura heptotípica um composto da família das perovskitas pode se encontrar devido às rotações dos octaedros é o fator de tolerância t . Esse fator foi proposto por Goldschmidt [16] assumindo uma rede perfeita de esferas que se tocam mutuamente. Assim ele definiu limites toleráveis do tamanho dos íons para se ter uma estrutura perovskita estável. Assim, se observarmos o plano $[110]$ da célula unitária de uma estrutura perovskita, este fator pode ser escrito como

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_X)}{(r_B + r_X)} \quad (1.1)$$

onde, r_A , r_B e r_X são os raios iônicos dos íons A , B e X , respectivamente. Observe que $t = 1$ indica um empacotamento ideal da perovskita, onde os íons estão se tocando.

Tabela 1.2: Grupos espaciais para todos os 23 sistemas de rotações descrita por Glazer.

		Grupo espacial	
Nº	Símbolo	Convencional	Complexa ordenada 1:1
Sistemas com três rotações			
1	$a^+b^+c^+$	$Immm$	Pnn
2	$a^+b^+b^+$	$Immm$	Pnn
3	$a^+a^+a^+$	$Im\bar{3}$	$Pn\bar{3}$
4	$a^+b^+c^-$	$Pmmn$	$P2/c$
5	$a^+a^+c^-$	$Pmmn$	$P4_2/n$
6	$a^+b^+b^-$	$Pmmn$	$P2/c$
7	$a^+a^+a^-$	$Pmmn$	$P4_2/n$
8	$a^+b^-c^-$	$A2_1/m11$	$P\bar{1}$
9	$a^+a^-c^-$	$A2_1/m11$	$P\bar{1}$
10	$a^+b^-b^-$	$Pmnb$	$P2_1/n$
11	$a^+a^-a^-$	$Pmnb$	$P2_1/n$
12	$a^-b^-c^-$	$F\bar{1}$	$F\bar{1}$
13	$a^-b^-b^-$	$I2/a$	$F\bar{1}$
14	$a^-a^-a^-$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}$
Sistemas com duas rotações			
15	$a^0b^+c^+$	$Immm$	$Pnnn$
16	$a^0b^+b^+$	$I4/mmm$	$P4_2/nmm$
17	$a^0b^+c^-$	$Bmmb$	$C2/c$
18	$a^0b^+b^-$	$Bmmb$	$C2/c$
19	$a^0b^-c^-$	$F2/m11$	$I\bar{1}$
20	$a^0b^-b^-$	$Imcm$	$I2/m$
Sistemas com uma rotação			
21	$a^0a^0c^+$	$C4/mmb$	$P4_2/mnc$
22	$a^0a^0c^-$	$F4/mmb$	$I4/m$
Sistemas com rotação nula			
23	$a^0a^0a^0$	$Pm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$

Goldschmidt [16] mostrou que a perovskita com estrutura cúbica só é estável se t está, aproximadamente, no intervalo de $0,8 < t < 0,9$. Porém, isto não é uma condição suficiente, uma vez que os cátions A e B devem ser estáveis numa coordenação dodecaédrica e octaédrica, respectivamente. Pois, quando o cátion B é muito pequeno (normalmente para $r_0 < 0,51$ Å) [12], ele não se coordena octaedralmente, dada a aproximação dos ânions e se estabiliza em uma estrutura com um número de coordenação aniônica menor. Por outro lado, a presença do cátion A pode desestabilizar o arranjo BX_6 . Se esta presença distorce muito o arranjo BX_6 , a estrutura pode se cristalizar em estruturas com grupos espaciais de menor simetria. Além disso, Megaw [12] notou que, se $0,75 < t < 0,9$ então uma rotação cooperativa dos octaedros unidos pelos vértices para otimizar os comprimentos da ligação $A - X$ aumenta a célula unitária. Quando o cátion A é pequeno demais ($r_A < 0,9$ Å) para acomodar 12 primeiros vizinhos, uma estrutura na qual A e B estão em coordenação seis, começará, então, a aparecer como estrutura estável. Quando o cátion A é grande demais ($t > 1,0$), as camadas AX_3 tendem a mudar seu grupo espacial.

Uma outra interpretação que pode ser dada ao fator de tolerância é que

ele mostra o quão longe do empacotamento ideal dos íons ideal está e ainda assim ser permitido pela estrutura perovskita. Assim, ele reflete não só distorções estruturais, mas também, constantes de forças de ligações e os tipos de rotações ocorridas. Ou seja, ele pode ser um parâmetro que pode ajudar na confecção de novos materiais por sintonização de constantes dielétricas e perdas dielétricas, temperaturas críticas, entre outras propriedades [1]. Ele também pode ser utilizado na orientação da análise vibracional, uma vez que se $t < 1$ ele indica que o tamanho da célula unitária é governado pelo tamanho do íon B e, conseqüentemente, o íon A tem muito espaço para vibrar. No entanto, para $t > 1$ temos o oposto.

1.3 Perovskitas duplas ordenadas

Goldschmidt [16] também deu origem à Química cristalográfica usando como base a substituição de íons na estrutura perovskita. Essas substituições se dão com intuito de modificar as propriedades eletrônicas e magnéticas do material e, por conseguinte, suas propriedades físicas. Assim, substituições são implementadas nos sítios A, B e X. Quando a substituição envolve a troca de um íon por pelo menos dois íons heterovalentes, a perovskita passa a ser chamada de complexa. A figura (1.3) mostra diversos tipos de substituições na perovskita BaTiO_3 [1].

Quando a substituição ocorre no cátion B (por cátions B' e B''), normalmente se obtém uma solução sólida do tipo $A(B'_x B''_{1-x})X_3$. Quando os cátions B' e B'' são suficientemente diferentes em tamanho ou carga e $x = 0,5$, pode-se ter um ordenamento na distribuição espacial (ocupacional) desses cátions [17]. Neste caso, a perovskita passa a se chamar perovskita dupla ordenada, sendo sua fórmula química reescrita na forma $A_2 B' B'' X_6$.

Em sua abrangente pesquisa sobre as perovskitas duplas, Anderson *et al* [17] identificaram essencialmente, dois padrões de ordenamento dos sítios B' e B'' . No primeiro, que é observado em mais de 160 perovskitas duplas, chamado de ordenamento NaCl, os cátions B' e B'' ordenam-se alternadamente no centro dos octaedros nas três direções cristalinas. O outro tipo (apenas um exemplo foi dado por Anderson *et al*) é

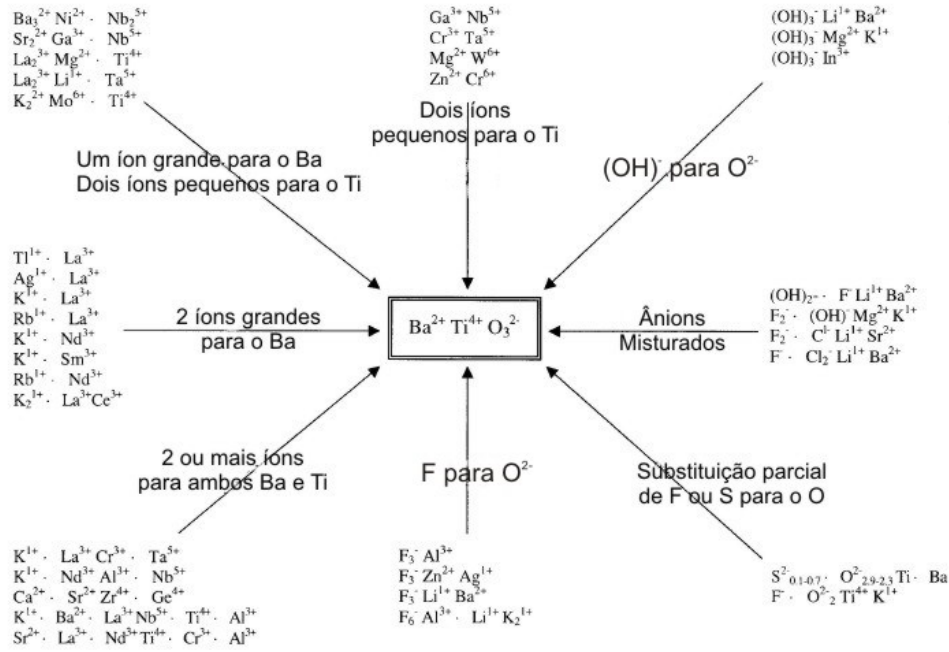


Figura 1.3: Possíveis tipos de substituições na estrutura perovskita do composto BaTiO_3 .

um ordenamento em camada dos cátions B' e B'' . No nosso caso ocorre o ordenamento do tipo NaCl e nos ateremos a ele.

Claro, a substituição ordenada dos íons B implica em novas simetrias heptotípicas e uma nova estrutura aristotípica. Quando o ordenamento é do tipo NaCl, a nova estrutura aristotípica ainda é cúbica porém com simetria $Fm\bar{3}m$ (O_h^5) com quatro moléculas por célula unitária, representada na figura (1.6).

Os novos grupos de estruturas heptotípicas são descritos por rotações de octaedros da mesma forma que antes. A análise para as estruturas duplas ordenadas foi feita por Woodward [18, 19], que analisou os 23 grupos propostos por Glazer e considerou para cada um deles as simetrias que foram perdidas devido à substituição ordenada do tipo NaCl no cátion B. O resultado dessa análise leva a apenas 13 diferentes novos grupos que são dados na quarta coluna da Tabela 1.2.

O trabalho anterior serviu de embasamento para Woodward [19] desenvolver métodos baseados na teoria de grupos para enumerar 12 diferentes sistemas de rotações possíveis, com seus respectivos grupos espaciais. Para tanto, valeu-se de representações irredutíveis de modos soft que estão presentes nas transições de fase. A

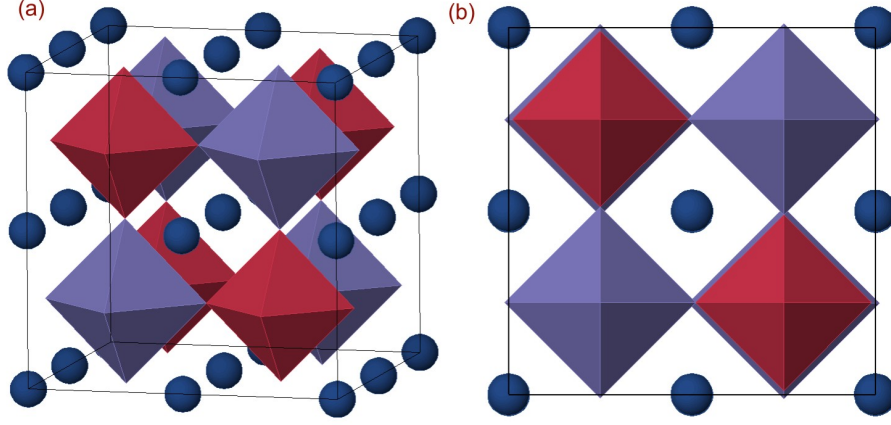


Figura 1.4: Célula unitária da estrutura perovskita dupla ordenada. Os círculos indicam os íons A, enquanto os octaedros em tons claros e escuros indicam os octaedros cujo íon central são íons do tipo B' e B'', respectivamente.

representação irredutível unidimensional R_1^+ é associada com o ordenamento do cátion na perovskita do tipo $NaCl$, e as representações irredutíveis R_4^+ e M_3^+ estão diretamente relacionadas com tilts dos octaedros fora de fase e em fase, respectivamente. Podemos observar, então, o resultado na tabela (1.3). A Tabela (1.3) foi importante na obtenção de parâmetros necessários para a aquisição das relações grupo-subgrupo dos 12 sistemas rotacionais [19]. Essas relações são particularmente usadas em conexão com estudos de transições de fase estruturais. As relações grupo-subgrupo estão resumidas na figura (1.5).

Para este tipo de perovskita, o fator de tolerância tem que ser redefinido. Como mais de um íon ocupa os sítios B, toma-se um raio médio entre os raios dos íons B' e B''. Portanto, para perovskitas complexas duplas ordenadas com estequiometria $A_2B'B''X_6$, o fator de tolerância é redefinido como

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_X)}{\left[\left(\frac{r_B + r_{B'}}{2} \right) + r_X \right]}. \quad (1.2)$$

Tabela 1.3: Detalhes dos 12 sistemas rotacionais com seus respectivos grupos espaciais da perovskita com ordenamento $NaCl$ e composição $A_2BB'X_6$.

Grupo espacial	n°	Sistema de rotação	Origem	Posições atômicas (sítio, coordenadas)			
				A	B	B'	X
$Fm\bar{3}m$	225	$a^0a^0a^0$	0,0,0	$8c, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$4a, 0, 0, 0$	$4b, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$24e, x, 0, 0 \ x \simeq \frac{1}{4}$
$P4/mnc$	128	$a^0a^0a^+$	0,0,0	$4d, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	$2a, 0, 0, 0$	$2b, 0, 0, \frac{1}{4}$	$4e, 0, 0, z \ z \simeq \frac{1}{4}$ $8b, x, y, 0$ $x \simeq \frac{1}{4}, y \simeq \frac{3}{4}$
$P4_2/nnm$	134	$a^0b^+b^+$	0,0,0	$2a, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$ $2b, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ $4c, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$4f, 0, 0, 0$	$4e, 0, 0, \frac{1}{4}$	$8m, x, \bar{x}, z$ $x \simeq 0, z \simeq \frac{1}{4}$ $x \simeq 0, y \simeq \frac{1}{4}, z \simeq 0$
$Pn\bar{3}$	201	$a^+a^+a^+$	0,0,0	$2a, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ $6d, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$	$4b, 0, 0, 0$	$4c, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$24h, x, y, z$ $x \simeq \frac{1}{4}, y \simeq 0, z \simeq 0$
$Pnnm$	48	$a^+b^+c^+$	0,0,0	$2a, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ $2b, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ $2c, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ $2d, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$	$4f, 0, 0, 0$	$4e, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$8m, x, y, z$ $x \simeq \frac{1}{4}, y \simeq 0, z \simeq 0$ $8m, x, y, z$ $x \simeq 0, y \simeq \frac{1}{4}, z \simeq 0$ $8m, x, y, z$ $x \simeq 0, y \simeq 0, z \simeq \frac{1}{4}$
$I4/m$	87	$a^0a^0c^-$	0,0,0	$4d, 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$2a, 0, 0, 0$	$2b, 0, 0, \frac{1}{2}$	$4e, 0, 0, z \ z \simeq \frac{1}{4}$ $8h, x, y, 0$ $x \simeq \frac{1}{4}, y \simeq \frac{1}{4}$
$C2/m$	12	$a^0b^-b^-$	0,0,0				
$I2/m$	12	$a^0b^-b^-$	0,0,0	$4i, x, 0, z$ $x \simeq \frac{1}{4}, z \simeq \frac{1}{4}$	$2a, 0, 0, 0$	$2d, 0, 0, \frac{1}{2}$	$4i, x, 0, z$ $x \simeq \frac{1}{4}, z \simeq 0$ $8i, x, y, z$ $x \simeq \frac{1}{4}, y \simeq \frac{1}{4}, z \simeq 0$
$R\bar{3}$	148	$a^-a^-a^-$	0,0,0	$6c, 0, 0, z$ $z \simeq \frac{1}{4}$	$3a, 0, 0, 0$	$3b, 0, 0, \frac{1}{2}$	$18f, x, y, z$ $x \simeq \frac{1}{3}, y \simeq \frac{1}{6}, z \simeq \frac{5}{12}$
$P\bar{1}$	2	$a^-b^-c^-$	0,0,0				
$I\bar{1}$	2	$a^-b^-c^-$	0,0,0	$4i, x, y, z$ $x \simeq 0, y \simeq \frac{1}{2}, z \simeq \frac{1}{4}$	$2a, 0, 0, 0$	$2d, 0, 0, \frac{1}{2}$	$4i, x, 0, z$ $x \simeq 0, z \simeq \frac{1}{4}$ $8j, x, y, z$ $x \simeq \frac{1}{4}, y \simeq \frac{1}{4}, z \simeq 0$ $4i, x, y, z$ $x \simeq \frac{1}{4}, y \simeq \frac{3}{4}, z \simeq 0$
$C2/c$	15	$a^0b^+c^-$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$4e, x, y, z$ $y \simeq 0$ $4e, 0, y, \simeq \frac{1}{4}$ $y \simeq \frac{1}{2}$	$4c, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$	$4d, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$	$8f, x, y, z$ $x \simeq \frac{1}{4}, y \simeq 0, z \simeq 0$ $8f, x, y, z$ $x \simeq 0, y \simeq \frac{1}{4}, z \simeq 0$ $8f, x, y, z$ $x \simeq \frac{1}{4}, y \simeq \frac{1}{4}, z \simeq \frac{1}{4}$
$P2_1/c$	14	$a^+b^-b^-$	0,0,0				
$P2_1/n$	14	$a^-a^-c^+$	0,0,0	$4e, x, y, z$ $x \simeq 0, y \simeq \frac{1}{2}, z \simeq \frac{1}{4}$	$2a, 0, 0, 0$	$2b, 0, 0, \frac{1}{2}$	$4e, x, y, z$ $x \simeq 0, y \simeq 0, z \simeq \frac{1}{4}$ $4e, x, y, z$ $x \simeq \frac{1}{4}, y \simeq \frac{1}{4}, z \simeq 0$
$P4_2/n$	86	$a^+a^+c^-$	1,0,0	$2a, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ $2b, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$ $4e, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, z$ $z \simeq \frac{1}{4}$	$4c, 0, 0, 0$	$4d, 0, 0, \frac{1}{2}$	$8g, x, y, z$ $x \simeq \frac{1}{4}, y \simeq 0, z \simeq 0$ $8g, x, y, z$ $x \simeq 0, y \simeq \frac{1}{4}, z \simeq 0$ $8g, x, y, z$ $x \simeq 0, y \simeq 0, z \simeq \frac{1}{4}$

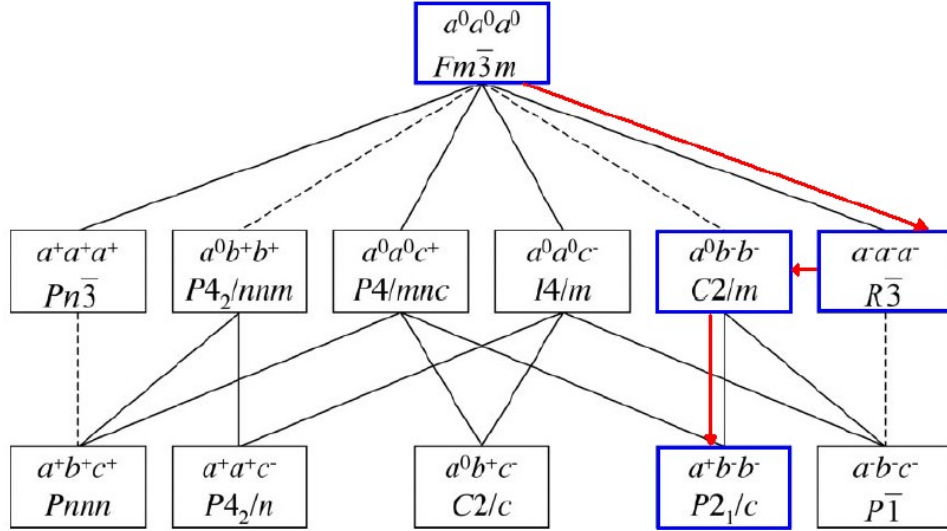


Figura 1.5: Diagrama esquemático indicando as relações grupo-subgrupo entre os 12 sistemas propostos por Woodward [19]. As linhas tracejadas ligando um grupo ao seu subgrupo indica uma transição de primeira ordem prevista pela teoria de Landau. As setas conectam as possíveis fases para as cerâmicas $\text{Ba}_2\text{BiMe}^{5+}\text{O}_6$

1.4 Família de compostos com estequiometria $\text{Ba}_2\text{BiMe}^{5+}\text{O}_6$

O interesse na família de óxidos mistos de Bismuto, Metal pentavalente e Bário ($\text{Ba}_2\text{BiMe}^{5+}\text{O}_6$) é oriunda da descoberta da supercondutividade a baixas temperaturas em perovskitas do tipo $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$ formando soluções sólidas com as perovskitas BaPbO_3 e KBiO_3 dando origem aos sistemas $\text{Ba}(\text{Pb,Bi})\text{O}_3$ e $(\text{Ba,K})\text{BiO}_3$ [2, 20]. Assim, a química da substituição do Bi^{5+} por outros metais, como Sb^{5+} , as propriedades estruturais e, sobretudo, as transições de fase estruturais (TFE) sofridas por esses materiais, têm atraído grande interesse da comunidade científica [13-21]. O composto misto $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ apresenta supercondutividade para temperaturas da ordem de 30 K para $x \geq 0,37$, a qual nunca foi reportada para supercondutores sem íons de cobre. A supercondutividade nestes materiais é intrigante uma vez que eles não apresentam os planos de ligações metal-oxigênio que os compostos a base de cobre possuem, os quais são considerados essenciais para a ocorrência da supercondutividade à alta temperatura. Além disso, eles são diamagnéticos e não apresentam ordem magnética estática, o que indica que a origem do fenômeno também não está associada ao emparelhamento magnético. Por outro lado, medidas de refletividade no infravermelho, indicam que o *gap* de energia

é consistente com um fraco a moderadamente forte acoplamento na teoria de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS). De fato, medidas de tunelamento, indicam que o fenômeno é mediado por fônons, através do acoplamento de fônons ópticos de alta energia com o sistema eletrônico supercondutivo. Finalmente, a supercondutividade aparece juntamente com uma transição metal-isolante e ocorre apenas para uma fase cúbica, desaparecendo quando a concentração de potássio decresce, entrando em uma nova fase semicondutora.

O $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ foi primeiramente estudado por Nakamura *et al* que determinaram uma estrutura com simetria romboédrica [21]. Eles também analisaram os parâmetros de rede como um função do raio iônico, predizendo a existência das valências Bi(III)/Sb(V). Recentemente, a estrutura cristalina também foi determinada por Fu *et al* usando difração de raios-X no monocristal [22], tendo determinado uma estrutura com grupo espacial $R\bar{3}m$. Porém, em estudos posteriores desse mesmo autor, usando difração de nêutrons em pó, foi relatada uma estrutura com grupo espacial $R\bar{3}$ [23], a qual foi, posteriormente, confirmada por outros autores [24, 40]. Essa estrutura é descrita pelo tilt $a^-a^-a^-$ da estrutura aristotípica.

Pesquisas realizadas nesse material constataram que a fase aristotípica $Fm\bar{3}m$ (O_h^5) é atingida só em altas temperaturas, como acontece na a maioria dos compostos dessa família. Segundo Kennedy *et al* [40], esta fase estrutural é alcançada em aproximadamente 515 K. Este comportamento é bem similar ao comportamento do $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$. As diferenças entre estes materiais é, basicamente, o tamanho dos átomos com nox 5+, pois o bismuto tem maior raio do que o antimônio ($R_{\text{Bi}} = 0,76$ Å $R_{\text{Sb}} = 0,60$ Å). Desta forma, as ligações intra-octaedrais são menores no composto $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$, ocasionando menores ângulos de tilts e menores distorções, o que acarreta transições em temperaturas mais baixas do que no $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$.

Kennedy *et al.* [40] observaram que, assim como o $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$, o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ sofre uma TFE da fase $R\bar{3}$ para uma fase monoclínica pertencente ao grupo espacial $I2/m(C_{2h}^5)$, com sistema de tilts $a^0b^-b^-$, quando a temperatura é aproximadamente igual a 250 K. Esta mesma TFE foi observada por Lufaso *et al.* [24] quando é aplicada pressão em torno de 4.1 GPa ao material. Assim, o seguinte esquema de transições de fase é proposto para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$.

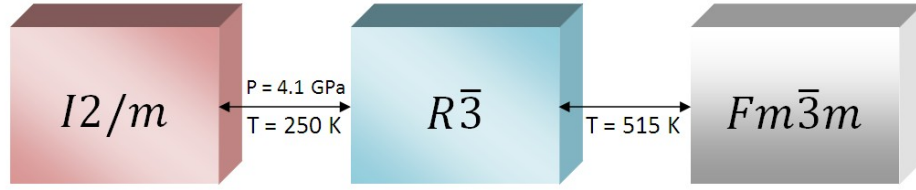


Figura 1.6: Transições de fase estruturais observadas para o composto.

Assim, nesse trabalho, foi proposto um estudo inédito das propriedades vibracionais e elétricas do $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ sob variação de pressão hidrostática, temperatura e frequência de oscilação do campo elétrico, através das espectroscopia Raman e de Impedância e do cálculo clássico de fônons pelo método de Wilson.

No que segue, este trabalho está subdividido da seguinte forma: no capítulo 2 é apresentada a teoria envolvida no processo de espalhamento Raman e conceitos inerentes às discussões do trabalho; no capítulo seguinte, são descritas as possíveis estruturas cristalinas nas quais o compostos investigado pode se cristalizar e a teoria de grupo para predizer quantos e quais modos são previstos nas diversas fases do material. No capítulo 4 é apresentada a metodologia empregada para a síntese e tratamento térmico da amostra, e para a realização das medidas de espalhamento Raman e espectroscopia de impedância; no capítulo 5, apresentamos os resultados obtidos para as técnicas supracitadas. Finalmente, são apresentadas as conclusões e perspectivas do trabalho.

Capítulo 2

Aspectos teóricos

Neste capítulo são apresentados os aspectos teóricos envolvidos nas técnicas empregadas neste trabalho, o espalhamento Raman, o cálculo de fônons e a espectroscopia de impedância.

2.1 Espalhamento Raman

Na espectroscopia Raman, a amostra é irradiada por um feixe monocromático estável e intenso de luz com frequência (ν_0), que pode ser na região do UV ou do visível. Após a interação da luz com o material, esta sofre reflexão, transmissão ou espalhamento. O espalhamento da luz é formado por dois tipos: o primeiro, chamado espalhamento Rayleigh, é intenso e tem a mesma frequência do feixe incidente, o outro, chamado espalhamento Raman, é bem fraco (aproximadamente cinco ordens de grandeza menor que a intensidade do laser) e tem frequências $\nu_0 \pm \nu_i$, onde ν_i é a frequência vibracional da molécula. As linhas $\nu_0 - \nu_i$ e $\nu_0 + \nu_i$ são conhecidas como linha *Stokes* e *anti-Stokes*, respectivamente. Assim, na espectroscopia Raman, medimos a frequência vibracional ν_i como um deslocamento da frequência do feixe incidente ν_0 .

De acordo com a teoria clássica, o espalhamento Raman pode ser explicado da seguinte forma: considere um campo elétrico senoidal ($\vec{E}$), de uma onda eletromagnética que possui frequência ($\omega_0 = 2\pi\nu_0$)

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.1)$$

onde $\vec{E}_0$ é a amplitude do campo. Se uma molécula diatômica é irradiada por esta luz, um momento dipolo elétrico $\vec{P}$ é induzido, onde

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.2)$$

Aqui, α é uma constante de proporcionalidade, conhecida como *polarizabilidade*. Se a molécula está vibrando com frequência ν_i , o deslocamento nuclear $\vec{q}$ é escrito como

$$\vec{q} = \vec{q}_0 \cos(2\pi\nu_i t) \quad (2.3)$$

onde $\vec{q}_0$ é a amplitude vibracional. Para uma pequena amplitude de vibração, α é uma função linear de $\vec{q}$. Assim, pode-se escrever

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \vec{q}} \right)_0 \vec{q} + \dots \quad (2.4)$$

Aqui, α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \vec{q}} \right)_0$ é a razão da mudança de α em relação à mudança em $\vec{q}$, avaliado no ponto de equilíbrio. Combinando (2.2) com (2.3) e (2.4), obtém-se

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \\ &= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \vec{q}} \right)_0 \vec{q} \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \\ &= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \vec{q}} \right)_0 \vec{q}_0 \cos(2\pi\nu_i t) \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Logo

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \vec{q}} \right)_0 \vec{q}_0 \vec{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_i)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_i)t] \} \quad (2.6)$$

Podemos observar que o primeiro termo representa uma oscilação de dipolo que irradia a luz na frequência do campo incidente, ou seja, corresponde ao espalhamento Rayleigh; enquanto o segundo termo corresponde ao espalhamento Raman com frequência anti-Stokes e o terceiro ao Stokes. Se $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0$ é zero, a vibração não é Raman ativa. Ou seja, para ser Raman ativa, a razão da mudança da polarizabilidade com a vibração não deve ser nula. Na figura (2.1) observamos os diferentes níveis energéticos para diferentes formas de espalhamento sofrido pelo material.

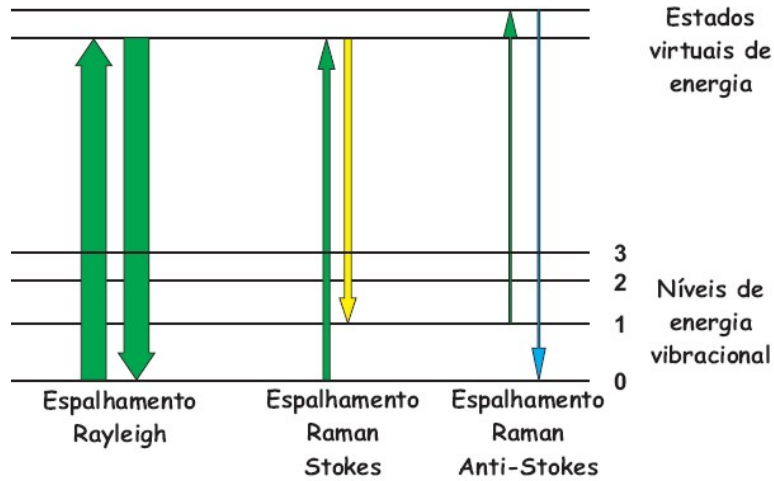


Figura 2.1: Comparação entre os diferentes níveis energéticos alcançados por uma molécula diatômica no processo de espalhamento

Em cristais, a ocorrência do espalhamento Raman está condicionado às Regras de Seleção, sobretudo devido à simetria do meio espalhador [33]. O momento de dipolo induzido deve ser invariante sobre todas as operações de simetria do grupo pontual correspondente do cristal. Esta condição faz com que apenas algumas representações irredutíveis do grupo pontual de simetria contribuam para o espectro Raman. O espalhamento Raman implica em uma transição de um estado vibracional inicial $|v_i\rangle$ com simetria pertencente à representação irredutível Γ^i para o estado final $|v_f\rangle$ com simetria pertencente à representação irredutível Γ^f . A representação irredutível Γ^α do tensor polarizabilidade, que nada mais é que o operador projeção $|v_f\rangle\langle v_i|$ do estado inicial para o final, é dado por

$$\Gamma^\alpha = \Gamma^f \otimes \Gamma^{i*}, \quad (2.7)$$

onde o asterisco indica o complexo conjugado. Como o dipolo elétrico induzido e o campo elétrico são vetores, eles se transformam como as coordenadas cartesianas, que formam uma base para algumas representações irredutíveis do grupo pontual de simetria. Assim, a simetria do dipolo elétrico induzido e do campo elétrico na Eq. (2.2) é dada pela representação irredutível tridimensional de um vetor Γ^v , que é a soma direta das representações irredutíveis das quais as coordenadas cartesianas são funções de base, ou seja

$$\Gamma^v = \Gamma^x \oplus \Gamma^y \oplus \Gamma^z. \quad (2.8)$$

Assim, a invariância da Eq. (2.2), só pode ser garantida por aquelas representações irredutíveis cujo produto direto $\Gamma^\alpha \otimes \Gamma^v$ contenham a representação Γ^v . Isto também é equivalente a dizer que as representações irredutíveis que apresentam modos ativos no Raman são aquelas que estão contidas no produto $\Gamma^{*v} \otimes \Gamma^v$ [34]. Essas representações são indicadas nas tabelas de caracteres dos 32 grupos pontuais pelos produtos de coordenadas. Os tensores Raman para todas as representações irredutíveis dos 32 grupos pontuais podem ser encontradas em diversos textos sobre a técnica de espalhamento Raman, como por exemplo na Ref. [35].

2.2 Método FG de Wilson - Cálculo clássico de fônons

O método FG de Wilson, ou simplesmente método de Wilson, é um método de cálculo mecânico-clássico de se obter as coordenadas normais de vibração Q_k dos k modos normais de vibração. Nesse método toda a energia cinética é oriunda das vibrações, consideradas harmônicas. Assim, em uma molécula não-linear com N átomos, teremos $3N$ graus de liberdade e, por conseguinte, $3N - 6$ modos ópticos. No caso de um cristal, teremos $3n - 6$ modos ópticos, onde n é o número de átomos na célula unitária. Portanto, pretende-se, no método, encontrar os deslocamentos atômicos a partir das $3N - 6$ ou $3n - 6$ coordenadas normais que descrevem os modos. Para tanto, inicialmente, deve-se encontrar as coordenadas normais.

Cada átomo na molécula está envolto por uma série de outros átomos que impõem a este uma superfície de potencial (SP), mais conhecido no jargão de simulação

computacional por campo de força. Esse campo de força é função das $(3N - 6)Q_k$ coordenadas normais. Normalmente, essa dependência é não-linear. Porém, Wilson [36, 37] propôs uma aproximação linearizada, quando considerou apenas pequenas amplitudes de oscilação. Na notação de Wilson, essas coordenadas linearizadas são denotadas por S_k . Essas coordenadas são escritas como uma combinação linear dos deslocamentos atômicos cartesianos ξ , tal que

$$S_k = \sum_{i=1}^{3N} B_{ij} \xi_j \quad (2.9)$$

A matriz B está associada à métrica das coordenadas G da forma

$$G_{ll'} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{m_i} B_{li} B_{l'i} \quad (2.10)$$

onde l, l' são inteiros entre 1 e $3N-6$, correspondendo ao número de coordenadas normais.

Assim, expandindo a SP por série de Taylor em torno de seu mínimo em termos das S_k 's pode-se escrever as energias cinética e potencial da seguinte forma:

$$2K \approx \sum_{l,l'=1}^{3N-6} (G^{-1})_{ll'} \dot{S}_l \dot{S}_{l'} \quad (2.11)$$

e

$$2V \approx \sum_{l,l'=1}^{3N-6} F_{ll'} S_l S_{l'} \quad (2.12)$$

onde a matriz F é o Hessiano da SP, ou matriz derivativa de forças, calculada para o mínimo de energia (terceiro termo da expansão¹). Também, a componente $(G^{-1})_{ll'}$ é relacionada à componente $(G)_{ll'}$ da forma:

$$\sum_{l'} (G)_{ll'} (G^{-1})_{l'l} = \delta_{ll'} \quad (2.13)$$

onde $\delta_{ll'}$ é a delta de Dirac. As duas equações matriciais acima podem ser resolvidas simultaneamente através da matriz secular para o problema vibracional, cuja solução é

¹O primeiro termo é constante e o segundo é nulo, pois é a força da posição de equilíbrio.

dada por:

$$|FG - \sigma^2 E| = 0 \quad (2.14)$$

onde E é a matriz unitária e $\sigma = 2\pi\nu$.

2.3 Espectroscopia de Impedância

A impedância de um sistema no limite de baixas amplitudes é definida como sendo a relação entre a tensão aplicada ao sistema e a corrente que circula por ele devido à aplicação da tensão, ou seja

$$V(\omega) = Z(\omega)I(\omega) \quad (2.15)$$

onde $V(\omega)$ e $I(\omega)$ são a tensão harmônica aplicada e a corrente devido a essa, respectivamente, e ω é a frequência angular do campo elétrico. A impedância envolve não apenas os efeitos resistivos, mas também indutivos e capacitivos. Uma vez que os dois últimos induzem uma defasagem entre a corrente e a tensão aplicada, sendo representadas por reatâncias puramente imaginárias, a impedância pode ser escrita em uma forma complexa. Assim, na forma cartesiana para números complexos

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (2.16)$$

onde $j = \sqrt{-1}$ é o imaginário complexo puro. Ou na forma polar, obtida através da relação de Euler, $e^{j\theta} = \cos\theta + j\sin\theta$, tal que [38]:

$$Z = |Z|e^{j\theta} \quad (2.17)$$

Como se trata de um número complexo, pode-se representá-lo através do plano de Argand-Gauss ($Z'' \times Z'$), normalmente chamado de diagrama de Nyquist ou Cole-Cole, como mostra a Figura (2.2) [38]. Sendo assim, tem-se que

$$\begin{aligned} \text{Re}(Z) &= Z' = |Z| \cos \theta \\ \text{Im}(Z) &= Z'' = |Z| \sin \theta \end{aligned} \quad (2.18)$$

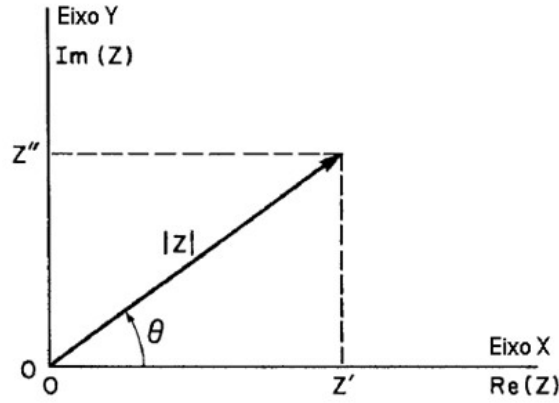


Figura 2.2: Diagrama de Argand-Gauss para a impedância.

onde θ é o ângulo da fase que é dado por:

$$\theta = \operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (2.19)$$

e $|Z|$ é a magnitude da impedância, dada por:

$$|Z| = \sqrt{Z^* Z} = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (2.20)$$

onde Z^* é o complexo conjugado de Z .

Além da impedância, existem outras três grandezas elétricas básicas de grande importância que podem ser obtidas através desta técnica. Uma delas é a *admitância* ($Y = Y' + jY''$) que é composta da parte real (Y') conhecida também como condutância e uma parte imaginária (Y'') ou susceptância. Assim como a condutância elétrica é o inverso da resistência elétrica, a admitância é o inverso da Impedância ($Y = Z^{-1}$). A sua unidade no SI é o Siemens (S) ou o mho (Ω). Outra grandeza de grande importância é o *módulo elétrico* ($M = M' + jM''$). Esta grandeza é dada pela razão da impedância medida da amostra pela impedância da célula vazia que consiste em um capacitor ideal de vácuo com as mesmas dimensões da amostra. Assim, o módulo elétrico é uma grandeza adimensional e independente das dimensões da amostra, ou seja, para amostras de tamanhos diferentes de um mesmo material o módulo elétrico é

o mesmo. Além disso, através dele é possível observar algumas propriedades bem particulares que nem sempre são visíveis nos gráficos das demais grandezas elétricas. A *constante dielétrica* ($\epsilon = \epsilon' + j\epsilon''$) é uma outra grandeza elétrica dada pelo inverso do módulo elétrico ($\epsilon = M^{-1}$). Ela também pode ser chamada de permissividade relativa, definida pela razão entre a permissividade elétrica do material (ϵ) e a permissividade do vácuo (ϵ_0). A permissividade diz qual é o grau de facilidade que as linhas de campo tem para penetrar no material. A relação entre essas grandezas é dada na Tabela (2.1) [38]. A

Tabela 2.1: Relações entre as quatro grandezas elétricas básicas.

	M	Z	Y	ϵ
M	M	μZ	μY^{-1}	ϵ^{-1}
Z	$\mu^{-1} M$	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1} \epsilon^{-1}$
Y	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\mu \epsilon$
ϵ	M^{-1}	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	ϵ

$\mu \equiv i\omega C_c$, onde C_c é a capacitância da célula vazia

capacitância da célula vazia é a capacitância de um capacitor com as mesmas dimensões da amostra dada por $C_c = \epsilon_0 A_c / l$, onde A_c é a área da amostra e l é sua espessura.

O objetivo da espectroscopia de impedância é determinar essas grandezas como função da frequência e, assim, obter informações sobre as propriedades elétricas e sua relação com a microscopia do material em estudo.

Capítulo 3

Estruturas e Teoria de Grupos

Neste capítulo são discutidas as possíveis estruturas cristalinas para o composto investigado. Além disso, é feita também uma análise dos modos de vibração para as diferentes fases do $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ por teoria de grupos.

3.1 Transições de fase sofridas pelos compostos da família

$\text{Ba}_2\text{BiMe}^{5+}\text{O}_6$

Como dito antes, a relação entre os 12 grupos espaciais nos quais os compostos do tipo $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ podem se cristalizar foi derivada por Howard *et al* [30] e é descrita na Figura (1.5). Na figura, as linhas tracejadas conectando dois grupos indicam que uma transição que ocorre entre ambos necessita ser de primeira ordem e que as linhas contínuas que ligam dois grupos indicam que a transição que ocorre entre ambos necessita ser de segunda ordem por critérios de Landau-Lifchitz [39]. Os grupos circulados em negrito são aqueles observados em compostos da família e as setas conectam os caminhos de mudança de fase com decréscimo de temperatura observadas experimentalmente.

Para todos os compostos investigados na literatura, apenas 4 grupos são observados experimentalmente. Esses grupos são aqueles em azul e os caminhos de transição de fase são descritos por setas em vermelho. Na Figura (3.1) os grupos observados são mostrados isoladamente com as temperaturas nas quais as fases são observadas experimentalmente.

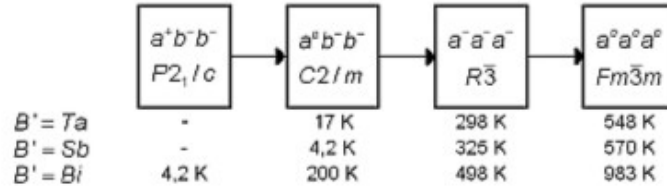


Figura 3.1: Sequência de transições de fase apresentadas pelos compostos da família $Ba_2BiMe^{5+}O_6$ sob variação de temperatura. Abaixo de cada grupo, são mostradas as temperaturas para as quais foram observadas as transições de fase.

Como pode-se observar, apenas o composto $Ba_2BiBi^{5+}O_6$ apresenta a fase $P2_1/c$. Isto se deve, provavelmente, ao tamanho do íon Bi^{5+} que é bem maior que os íons Sb^{5+} e Ta^{5+} [40]. Isto também é refletido em todas as temperaturas de observação de fases. É importante salientar também que a transição $R\bar{3} \rightarrow I2/m$ é reconstrutiva, uma vez que não há relação grupo-subgrupo entre estes grupos. A seguir são descritas essas fases mais detalhadamente.

3.2 Estrutura e teoria de grupos da fase $R\bar{3}(S_6^2)$

Para a temperatura ambiente o Ba_2BiSbO_6 cristaliza-se em uma fase romboédrica pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}(S_6^2)$. Essa estrutura é mostrada na Figura (3.2) e seus dados cristalográficos são dados na Tabela (3.1). Percebe-se que os octaedros são claramente rotacionados em torno do eixo $[111]$ de forma alternada ou da forma $a^-a^-a^-$.

Nessa fase o Ba_2BiSbO_6 apresenta 30 modos normais de vibração, cuja distribuição, em termos das representações irredutíveis do grupo fator $\bar{3}(S_6)$, é dada pela soma direta dos modos oriundos de cada sítio de simetria ocupado. Assim, utilizando a Tabela (B) da Ref. [41], obtém-se a contribuição de cada sítio, e consequentemente, a distribuição de modos, que é dada na Tabela (3.2).

A classificação entre modos acústicos, ativos no Raman e infravermelho foi feita de acordo com as regras de seleção do grupo fator $\bar{3}(S_6)$ dada em sua tábua de caracteres, reproduzida na Tabela (3.3).

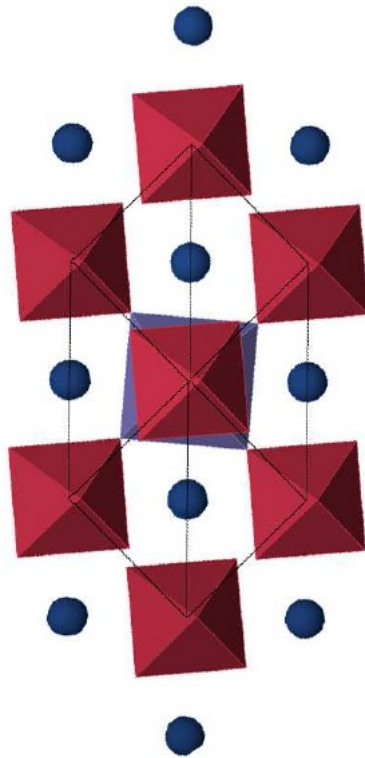


Figura 3.2: Estrutura cristalina romboédrica $R\bar{3}(S_6^2)$ do Ba₂BiSbO₆ que ocorre à temperatura ambiente vista ao longo do eixo $[111]$.

Tabela 3.1: Parâmetros estruturais da fase romboédrica $R\bar{3}(S_6^2)$ da perovskita $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ à temperatura ambiente [23].

Parâmetros da rede				
$a / \text{\AA}$	6,0424(2)			
$\alpha / ^\circ$	60,178(5)			
Íon	Sítio	Coordenadas		
		x	y	z
Ba	8c	0,2566(6)	0,2566(6)	0,2566(6)
Bi	4a	0,0000	0,0000	0,0000
Sb	4b	0,5000	0,5000	0,5000
O	24e	0,2319(3)	0,2984(3)	0,7271(7)

Tabela 3.2: Distribuição dos modos normais de vibração para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ na fase $R\bar{3}(S_6^2)$.

íon	Sítio	Simetria	Representações Irredutíveis
Ba	8c	$3(C_3)$	$A_g \oplus A_u \oplus E_g \oplus E_u$
Bi	4a	$\bar{3}(S_6)$	$A_u \oplus E_u$
Sb	4b	$\bar{3}(S_6)$	$A_u \oplus E_u$
O	18f	$1(C_1)$	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3E_g \oplus 3E_u$
		Total	$4A_g \oplus 6A_u \oplus 4E_g \oplus 6E_u$
		Acústicos	$A_u \oplus E_u$
		Raman	$4A_g \oplus 4E_g$
		Infravermelho	$5A_u \oplus 5E_u$

Pode-se observar que para a temperatura ambiente são previstos oito modos Raman ativos: $4A_g \oplus 4E_g$.

3.3 Teoria de grupos aplicada à estrutura $Fm\bar{3}m (O_h^5)$

Na fase $Fm\bar{3}m (O_h^5)$ os íons do $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ ocupam os sítios descritos na Tabela (3.4).

Assim os 30 modos normais de vibração do $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ são distribuídos de acordo com o mostrado na Tabela (3.5).

A classificação entre modos acústicos, ativos no Raman e infravermelho foi feita de acordo com as regras de seleção do grupo fator $m\bar{3}m(O_h)$ dada em sua tábua de caracteres, reproduzida na Tabela 3.6. Como pode-se ver, apenas 4 modos são esperados no espectro Raman: $A_g \oplus E_g \oplus 2F_{2g}$.

Tabela 3.3: Tabela de caracteres do grupo pontual $\bar{3}(S_6)$.

S ₆	E	C ₃	C ₃ ²	i	S ₆	S ₆ ⁵	Regras de Seleção	
A _g	1	1	1	1	1	1	R _z	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A _u	1	1	1	-1	-1	-1	T _z	
E _g	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon \\ \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* \\ \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* \\ \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon \\ \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\{R_x, R_y\}$	$\begin{Bmatrix} \alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy} \\ \alpha_{xz}, \alpha_{yz} \end{Bmatrix}$
E _u	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon \\ \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* \\ \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* \\ -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon \\ -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\{T_x, T_y\}$	

$\epsilon = e^{2\pi i/3}$

Tabela 3.4: Parâmetros estruturais da fase cúbica $Fm\bar{3}m$ (O_h^5) da perovskita Ba₂BiSbO₆ em alta temperatura [40].

Parâmetros da rede				
a / Å	8,57933(2)			
Íon	Sítio	Coordenadas		
		x	y	z
Ba	8c	0,25	0,25	0,25
Bi	4a	0,0000	0,0000	0,0000
Sb	4b	0,5000	0,5000	0,5000
O	24e	0,2686(2)	0,0000	0,0000

3.4 Estrutura e Teoria de grupos aplicada a fase $I2/m(C_{2h}^5)$

Esta simetria é resultado de uma combinação de duas rotações fora de fase de igual magnitude sobre os eixos cartesianos y e z, sendo equivalente a um sistema de rotação do tipo $a^0b^-b^-$. Na Figura (3.3) tem-se uma visão em torno do eixo z, onde pode-se observar os octaedros rotacionados fora de fase.

Nesta estrutura, os cátions Bi³⁺ e Sb⁵⁺ continuam em sítios de posições especiais (ver Tabela (1.3)). Porém, agora, tem-se dois oxigênios não-equivalentes, ambos com posições independentes, além do Ba que ocupa uma posição com coordenada do tipo $(x, 0, z)$, com duas coordenadas independentes, como pode-se observar na Tabela (3.7).

Assim, os modos normais de vibração nessa fase são distribuídos em termos das representações irredutíveis do grupo fator C_{2h} como mostrado na Tabela (3.8). A classificação entre modos acústicos, ativos no Raman e infravermelho foi feita de acordo com as regras de seleção do grupo fator $2/m(C_{2h})$ dada em sua tábua de caracteres, reproduzida na Tabela (3.9). Observa-se, então, que 12 modos normais de vibração são

Tabela 3.5: Distribuição dos modos normais de vibração para a cerâmica $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ na fase $Fm\bar{3}m$ (O_h^5) .

íon	Sítio	Simetria	Representações Irredutíveis
Ba	8c	$m\bar{3}(T_d)$	$F_{1u} \oplus F_{2g}$
Bi	4a	$m\bar{3}m(O_h)$	F_{1u}
Sb	4b	$m\bar{3}m(O_h)$	F_{1u}
O	24e	$4mm(C_{4v})$	$A_{1g} \oplus E_g \oplus F_{1g} \oplus 2F_{1u} \oplus F_{2g} \oplus F_{2u}$
		Total	$A_{1g} \oplus E_g \oplus F_{1g} \oplus 5F_{1u} \oplus 2F_{2g} \oplus F_{2u}$ 9E
		Acústicos	F_{1u}
		Raman	$A_{1g} \oplus E_g \oplus 2F_{2g}$
		Infravermelho	$4F_{1u}$
		Silenciosos	$F_{1g} \oplus F_{2u}$

Tabela 3.6: Tabela de caracteres do grupo pontual $Fm\bar{3}m$.

O_h	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_2$	i	$6S_4$	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6\sigma_d$	Regras de seleção	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
A_{2u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
E_g	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
E_u	2	0	2	-1	0	-2	0	-2	1	0	(R_x, R_y, R_z) (x, y, z)	
F_{1g}	3	1	-1	0	-1	3	1	-1	0	-1		
F_{1u}	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1		
F_{2g}	3	-1	-1	0	1	3	-1	-1	0	1		(xz, yz, xy)
F_{2u}	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1		

Tabela 3.7: Parâmetros estruturais da fase monoclinica $I2/m(C_{2h}^5)$ da perovskita $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ a baixa temperatura ou alta pressão [40].

Parâmetros da rede				
a / Å		6,0678(1)		
b / Å		6,0186(1)		
c / Å		8,5082(2)		
α / °		90,216(1)		
		Coordenadas		
Íon	Sítio	x	y	z
Ba	$4i$	0,5023(4)	0,0000	0,2486(4)
Bi	$2a$	0,0000	0,0000	0,0000
Sb	$2d$	0,0000	0,0000	0,5000
O1	$4i$	0,0513(3)	0,0000	0,2686(3)
O2	$8j$	0,2698(3)	0,2659(3)	-0,0270(2)

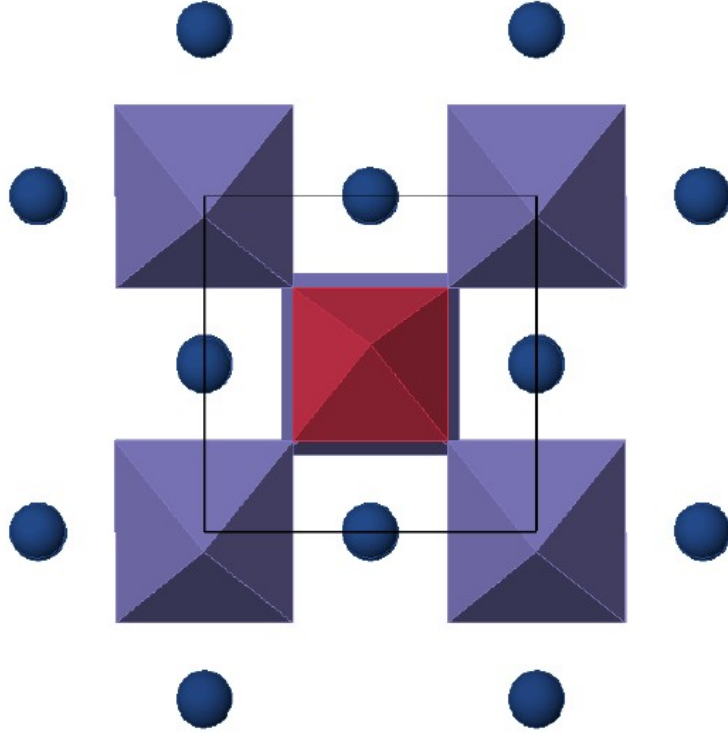


Figura 3.3: Vista ao longo do eixo z da estrutura monoclinica $I2/m$ oriunda da rotação de octaedros do tipo $a^o b^- b^-$

Tabela 3.8: Distribuição dos modos normais de vibração para a cerâmica $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ na fase $I2/m$.

íon	Sítio	Simetria	Representações Irredutíveis
Ba	4i	$m(C_s)$	$2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$
Bi	2a	$2/m(C_{2h})$	$A_u \oplus 2B_u$
Sb	2d	$2/m(C_{2h})$	$A_u \oplus 2B_u$
O1	4i	$m(C_s)$	$2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$
O2	8j	$1(C_1)$	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
Total			$7A_g \oplus 7A_u \oplus 5B_g \oplus 11B_u$
Acústicos			$A_u \oplus 2B_u$
Raman			$7A_g \oplus 5B_g$
Infravermelho			$6A_u \oplus 9B_u$

Tabela 3.9: Tabela de caracteres do grupo pontual $2/m(C_{2h})$.

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h	Regras de seleção	
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

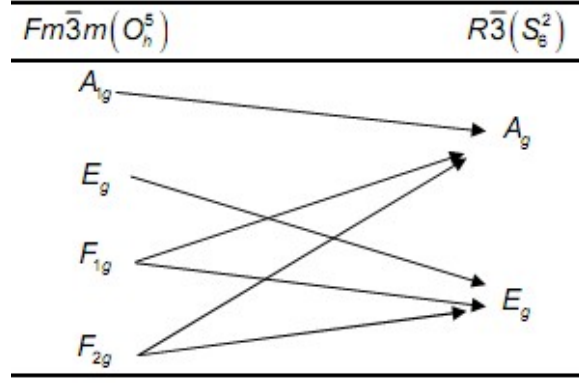


Figura 3.4: Correlação entre os modos ópticos ativos no Raman das fases $R\bar{3}(S_6^2)$ e $Fm\bar{3}m(O_h^5)$ do Ba_2BiSbO_6 .

ativos no espalhamento Raman: $7A_g \oplus 5B_g$.

3.5 Correlação entre os modos nas diversas fases cristalinas do Ba_2BiSbO_6

A partir das ocupações dos sítios nas fases $R\bar{3}(S_6^2)$ e $Fm\bar{3}m(O_h^5)$, uma vez que há uma relação grupo-subgrupo entre ambas, pode-se obter a correlação entre os modos das duas fases. Assim, utilizando-se a tabela D da referência [41], a correlação entre as fases é como mostrada na Figura (3.4).

Como pode-se ver, dois modos surgirão a partir do modo F_{1g} , silencioso na fase cúbica. Também, pode-se observar que os dois modos F_{2g} da fase cúbica podem apresentar um *splitting* oriundo de sua decomposição em modos A_g e E_g .

Capítulo 4

Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os métodos utilizados para a síntese das amostras, além do aparato experimental utilizado para sua caracterização por meio do espalhamento Raman em altas e baixas temperaturas e altas pressões hidrostáticas, além da espectroscopia de impedância para altas temperaturas.

4.1 Síntese e tratamento térmico

As amostras de $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ foram obtidas por meio de síntese convencional de estado sólido a partir de mistura estequiométrica dos óxidos BaCO_3 , Bi_2O_3 e Sb_2O_3 , os quais foram aquecidos por 56 h a uma temperatura de 850 °C. Depois, a pastilha obtida com o pó foi sinterizada a 1050 °C por 10 h. As amostras foram sintetizadas pelo Prof. Dr. Michael Lufaso da University of North Florida e mais detalhes podem se encontrados nas Refs. [24, 27].

4.2 Espalhamento Raman

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas no Laboratório de espalhamento de Luz da Universidade Federal do Ceará através de um espectrômetro Jobin-Yvon modelo T64000 (ver Figura (4.1)), equipado com um microscópio Olympus modelo BX40 e uma CCD (Detector de carga acoplada) resfriada com nitrogênio líquido,

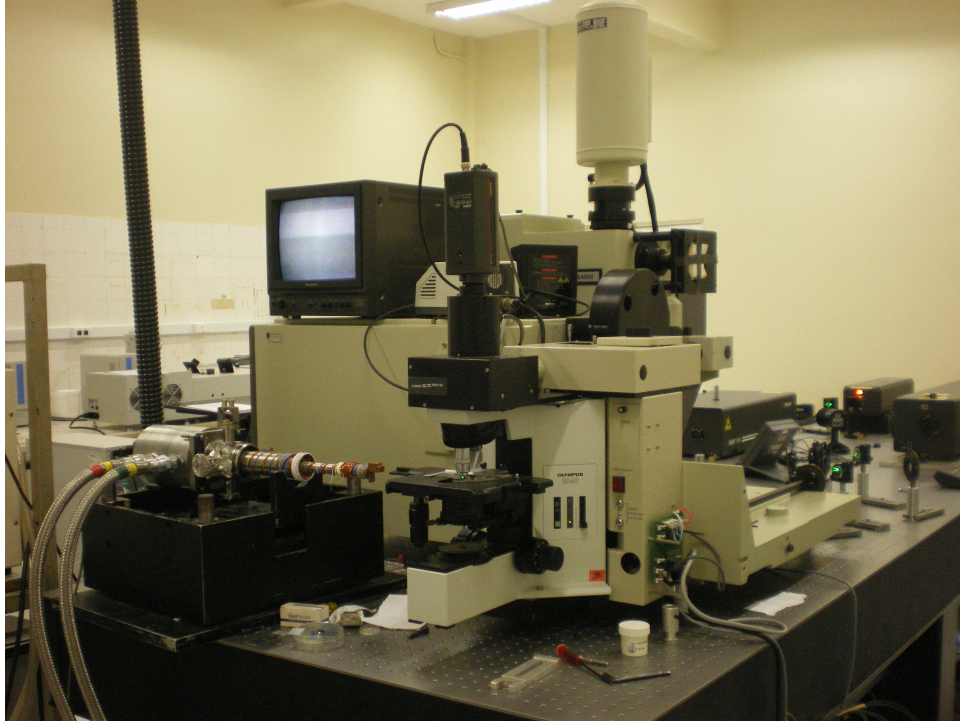


Figura 4.1: Espectrômetro Jobin-Yvon utilizado nas medidas de espalhamento Raman.

com resolução de 1024×512 pixels com $26 \times 26 \mu m^2$ para detectar a luz espalhada. As medidas foram obtidas em uma configuração de retroespalhamento, e o espectrômetro foi configurado em uma combinação que consiste de dois estágios subtrativos e um espectrógrafo (ver Figura (4.2)).

Todas as medidas dentro das células, tanto na de pressão quanto nas de alta e baixa temperatura, foram realizadas através de uma objetiva acromática Nycon (20X/0.35, 20.5 mm) com foco de longa distância ao plano de trabalho. O espectro de fônons foi excitado com um laser de argônio com comprimento de onda $\lambda = 514,5$ nm produzido pela COHERENT, modelo Innova.

Nessa configuração, o subtrativo duplo é usado como um filtro sintonizável na região do espectro definida pelos mecanismos de varredura e grades de difração, como mostra a Figura (4.3). A luz policromática espalhada pelo material entra pela fenda F_1 e é dispersa pela grade de difração G_1 . A saída do primeiro monocromador, a fenda $F_{i\frac{1}{2}}$ seleciona uma banda espectral entre λ_1 e λ_2 . A grade de difração G_2 , no segundo monocromador, recombina a radiação dispersa na fenda de saída $F_{i\frac{2}{3}}$, resultando nova-

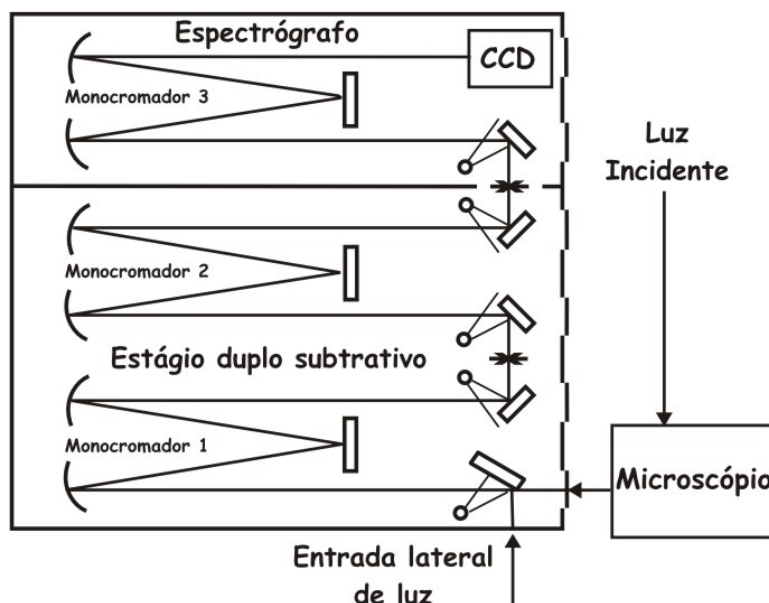


Figura 4.2: Esquema de Configuração do Espectrômetro Jobin-Yvon modelo T64000

mente em uma luz policromática, porém limitada ao intervalo de comprimento de onda. Essa radiação então segue o espectrógrafo que serve como um dispersor, onde a luz vinda da fenda $F_{i\frac{2}{3}}$ é dispersa pela grade G_3 . Em seguida é detectada em um dispositivo de carga-acoplada (CCD) resfriado com N_2 líquido de 1024×512 pixels, com pixels de $26 \times 26 \mu m^2$.

As medidas de alta temperatura foram realizadas em um forno de fabricação própria com potência fornecida por um VARIAC conectado a um controlador de temperatura produzido pela Coel, modelo HW 4900, operando em uma configuração PID. Nas medidas realizadas a baixas temperaturas, foi utilizado um sistema de refrigeração de ciclo fechado de He, modelo CSA-202 da Air Products and Chemicals (Figura (4.4)), tipo GGI, que bombeia este gás para a cabeça do dedo frio (Figura (4.5)), capaz de atingir 10K. O controle da temperatura da amostra foi feito por um controlador Lakeshore 330.

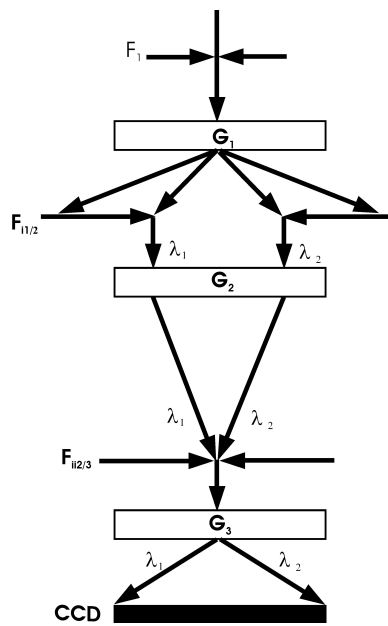


Figura 4.3: Detalhamento dos substratores e espectrógrafo do Espectrômetro Jobin Yvon modelo T64000.

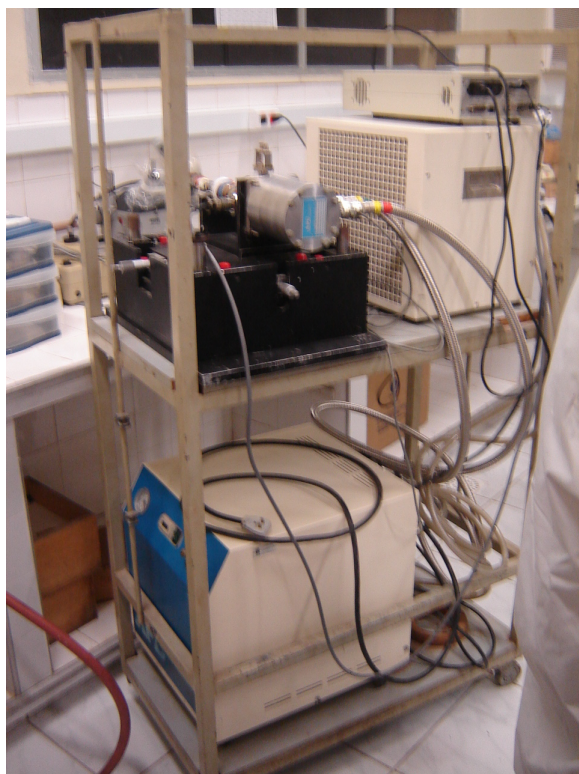


Figura 4.4: Sistema para medidas de baixas temperaturas.

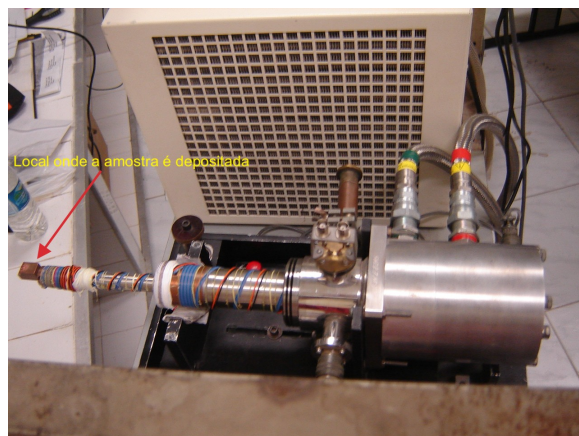


Figura 4.5: Dedo frio sem a câmara que o recobre.

Nos experimentos de altas pressões, foi utilizada uma cela do tipo bigorna com diamantes do tipo "National Bureau of Standards"(NBS), conhecida como DAC (Diamond Anvil Cell). Esta cela é interessante para se trabalhar a altas pressões devido ao fato de possuir duas janelas óticas nos extremos dos diamantes, o que possibilita, com uma luz auxiliar em um diamante, observar na outra face o interior da cela. Na figura (4.6) podemos observar que o aparato é basicamente constituído por:

- 1 - Parafuso principal;
- 2 - Arruelas e uma alavanca;
- 3 - Diamante inferior;
- 4 - Diamante Superior;
- 5 - Gaxeta metálica;
- 6 - Cavidade, no interior da gaxeta.

Como mostrado na figura, o compartimento que acomoda a amostra é simplesmente um furo na gaxeta (lâmina de aço). Com o auxílio do microscópio faz-se o carregamento da célula, com a amostra juntamente com um pequeno pedaço de rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), que serve como referência para o valor de pressão e por último um fluido compressor constituído de uma mistura 4:1 de etanol e metanol, onde tal mistura permanece perfeitamente hidrostática até 10,4 GPa, ambiente propício para as medidas realizadas. A calibração da pressão é feita pela luminescência do rubi proposta por Forman *et al* em 1972 [31]. Neste trabalho mostrou-se que entre 1 e 22 Kbar as linhas R do rubi desviam-se linearmente com a pressão hidrostática e que as mesmas aumentam a largura quando um ambiente não hidrostático é experimentado no interior da célula. As linhas R são bastante intensas, sendo que R_1 e R_2 , à pressão atmosférica, possuem comprimentos de onda de 692,7 e 694,2 nm, respectivamente. Piermarini *et al* [32] mostraram que até uma pressão de 190 kbar, o desvio de energia é linear. Este deslocamento sendo de $7,535 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. Desta forma utilizamos a seguinte relação para a obtenção da pressão nominal a qual a amostra está submetida dentro da célula de pressão:

$$P = \frac{\omega_{R_i} - \omega_{R_i}^0}{7,535} \quad (4.1)$$

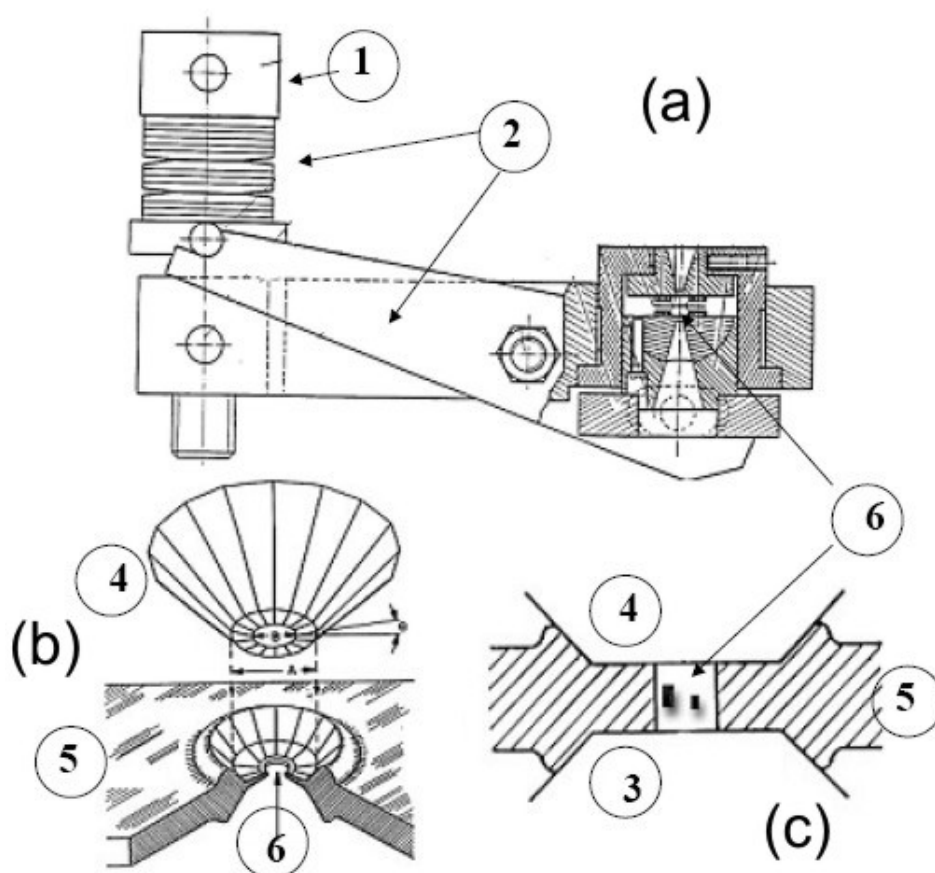


Figura 4.6: Célula de pressão hidrostática. Com (a) sendo a vista de perfil da cela; (b) uma vista tridimensional da gaxeta, onde é depositada a amostra, e de um dos diamantes; e (c) vista do sistema já montado, com a amostra no interior do orifício da gaxeta.

4.3 Espectroscopia de Impedância

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas em pastilhas da cerâmica $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ com as faces pintadas com tinta prata coloidal para se obter um capacitor de placas paralelas. A esse capacitor foi soldado (mediante tinta prata) um par de fios de níquel-cromo, os quais foram conectados ao analisador de resposta em frequência (FRA). O FRA utilizado nesse trabalho foi o Solartron modelo 1260 acoplado a uma interface dielétrica Solartron 1296. O FRA foi operado no método NORMAL no modo V1long de autointegração cujo período de integração máximo foi de 10 s. As medidas foram realizadas entre 1 Hz e 1 MHz com um sinal ac de 100 mV.

Para as medidas em função da temperatura foi confeccionado um porta-amostra mostrado na Figura (4.7). Esse porta-amostra, construído em aço-inoxidável,

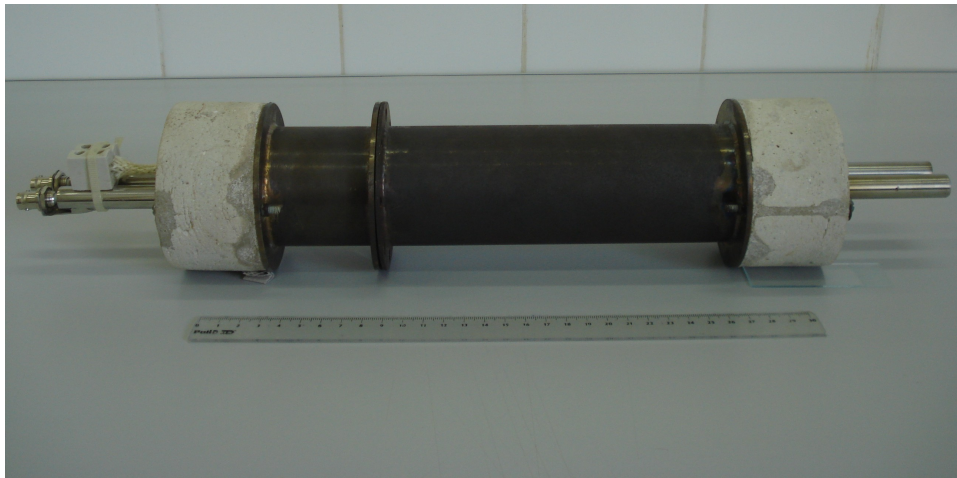


Figura 4.7: Porta-amostra utilizado nas medidas de espectroscopia de impedância em função da temperatura.

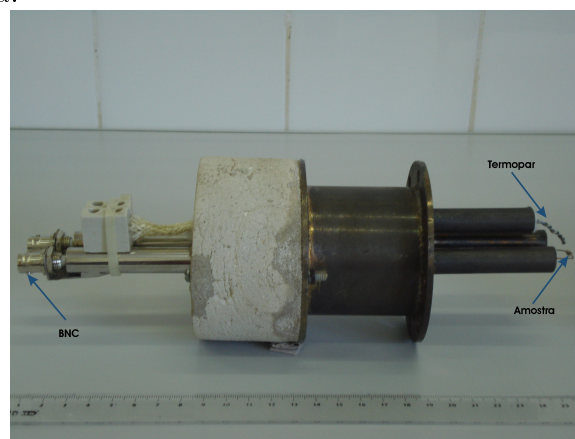


Figura 4.8: Parte interna do porta-amostra utilizado nas medidas de espectroscopia de impedância em função da temperatura.

consiste em três tubos cilíndricos, sendo que dois destes, se destinam à passagem dos eletrodos que estão colados na amostra, possuindo 25,5 cm de comprimento e diâmetros interno e externo medindo 1,0 cm e 1,2 cm, respectivamente. Pelo terceiro tubo, de comprimento igual 25,5 cm, diâmetro externo de 1,0 cm, passa o termopar que mede temperatura da amostra (Figura (4.8)). Estes tubos estão encaixados em duas peças refratárias, cujo o diâmetro é de 8,7 cm e espessura igual a 5,0 cm. Em uma das extremidades dos tubos cilíndricos temos BNC's encaixados, que servem para a conexão entre

o FRA e o porta-amostra. Na outra, a entrada e a saída de gás inerte, no caso N_2 , para evitar a oxidação da amostra.

O porta-amostra foi inserido dentro da cavidade de um forno *EDG10P – S* mostrado na Figura (4.9) durante todo o período de medidas, sendo a temperatura da amostra lida através de um controlador de temperatura NOVUS modelo *N2000*. Para



Figura 4.9: Forno *EDG10P – S*, utilizado para variar a temperatura da amostra.

cada medida realizada, esperou-se um tempo mínimo de 15 minutos após a estabilização da temperatura com o intuito de se conseguir um estado de equilíbrio do sistema eletrodo/eletrólito, evitando desta forma medidas de estados transientes. Esse procedimento é importante uma vez que a fase romboédrica é parcialmente ferroelástica podendo apresentar domínios, cuja resposta em baixas frequências é significativa devido à reorientação.

Capítulo 5

Resultados e discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos pelas técnicas descritas no capítulo anterior.

5.1 Espectroscopia Raman

5.1.1 Espectro Raman a temperatura ambiente

A Figura (5.1) mostra o espectro Raman obtido para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ a temperatura ambiente. Pode-se observar os modos dados na Tabela (5.1) A classificação apresentada foi feita com base em trabalhos anteriores em compostos semelhantes [13, 43] e na correlação dada na Figura (3.4). Há no entanto, cinco modos não classificados. Para

Tabela 5.1: Modos de vibração do $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ observados à temperatura ambiente por espectroscopia Raman.

Número de onda (cm^{-1})	Possível Simetria	Referências
63	?	-
106	E_g ou A_g	[13]
202	?	-
300	?	-
352	E_g ou A_g	[13, 43]
395	?	-
536	?	-
620	E_g	[13]
703	A_g	[13]

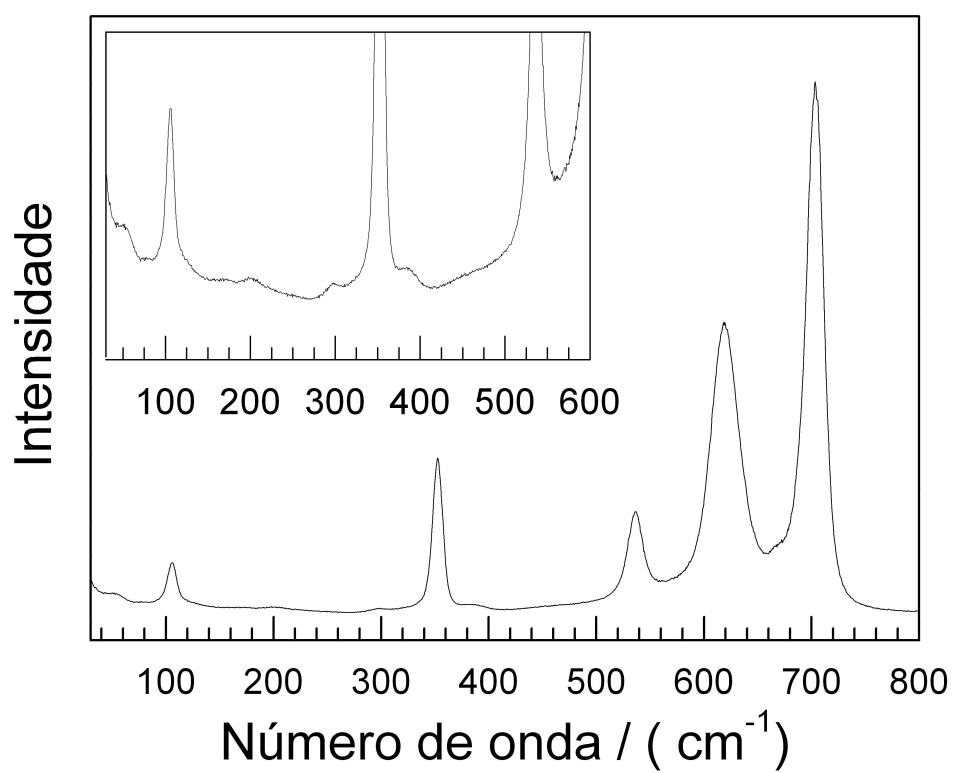


Figura 5.1: Espectro Raman para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ a temperatura ambiente. No inset é mostrada a região de baixos números de ondas magnificada.

ajudar na classificação desses modos, foi calculado o espectro de fônons da fase cúbica e correlacionado à fase romboédrica.

5.1.2 Cálculo de fônons para a fase cúbica e correlação para a fase romboédrica

Nesta seção é apresentado o cálculo das simetrias e do número de onda dos fônons do $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ para a fases cúbica $Fm\bar{3}m$ (O_h^5) e obtém-se, por correlação, os fônons da fase ambiente. Os cálculos foram realizados através do programa Vibratz® (versão 1.3) utilizando o conjunto de potenciais de longo e curto alcance derivados para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ na Ref. [44]. Os potenciais são descritos com base nas interações iônicas da rede cristalina. Assim, a energia da rede U_{rede} é dada por

$$U_{rede} = \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} + \sum U_{curto\ alcance} \quad (5.1)$$

onde Z_i (Z_j) é a carga do i-ésimo (j-ésimo) íon e r_{ij} é a distância entre esses íons. Nesta expressão o primeiro termo descreve a interação de longo alcance modelada pela interação de Coulomb e o segundo termo é uma soma sobre todos os potenciais de curto alcance presentes no sistema, a serem identificados de acordo com a características dos íons de interação e os tipos de ligações entre eles.

Matematicamente, a interação de curto alcance pode ser expressa como uma expansão binomial,

$$U_{curto\ alcance} = \sum_{ij} S_{ij} + \sum_{ijk} \theta_{ijk} + \dots \quad (5.2)$$

onde S_{ij} refere-se a todas as interações entre dois corpos, θ_{ijk} a todas as interações entre três corpos e assim por diante. Vale ressaltar que muitos sólidos iônicos são isotrópicos por isso somente as interações entre dois corpos são válidas. Além do mais, muitos dos parâmetros dos potenciais entre dois corpos são derivados de ajustes empíricos que incorporam particularidades contidas em contribuições de muitos corpos. Assim, em sólidos iônicos a interação é, normalmente, ocasionada pela interação de dois corpos.

Para sólidos inorgânicos comumente são utilizados os potenciais de Born-Mayer e de Buckingham. O potencial de Born-Mayer, dado abaixo

$$S_{ij} = A \exp \left(-\frac{r}{\rho} \right), \quad (5.3)$$

tem caráter repulsivo e é utilizado para descrever as interações de íons rígidos, onde os parâmetros A e ρ medem a intensidade e o alcance da interação, respectivamente, sendo determinados empiricamente. Quando são modelados íons mais polarizáveis, ou seja, menos rígidos, acrescenta-se ao modelo de Born-Mayer um termo de dipolo flutuante, tal que a interação é dada por

$$S_{ij} = A \exp \left(-\frac{r}{\rho} \right) - \frac{C}{r^6}. \quad (5.4)$$

onde C é outro parâmetro a ser determinado empiricamente. Este novo potencial é comumente chamado de potencial de Buckingham.

A primeira interação surge para que o princípio de repulsão de Pauli não seja violado pela superposição das nuvens eletrônicas quando há aproximação dos íons, uma vez que o nosso modelo atômico descreve a parte mais externa do íon como sendo composta por elétrons. Qualitativamente, se for levada em conta a descrição de Schrödinger para a Mecânica Quântica, o que acontece quando há a aproximação desses dois íons é a superposição espacial das suas funções de onda, o que significa elétrons no mesmo estado, o que é proibido pelo teorema de Pauli.

A segunda interação, de natureza atrativa, é a interação de dipolo flutuante ou induzido, oriunda da indução eletrostática que um íon causa em seu vizinho, provocando um momento de dipolo induzido. Este dipolo, por sua vez, induz no primeiro um outro momento de dipolo. Assim, se considerarmos dois íons, 1 e 2, separados por uma distância r , e que o íon 2 induz no íon 1 um momento de dipolo $\mathbf{p}_1$. Este dipolo produzirá um campo $\mathbf{E}$ proporcional ao dipolo $\mathbf{p}_1$ e inversamente proporcional ao cubo da distância r . Por sua vez, o dipolo $\mathbf{p}_1$ induzirá no íon 2 um momento de dipolo proporcional ao campo $\mathbf{E}$ criado por $\mathbf{p}_1$. Analiticamente

$$\mathbf{p}_2 = \alpha \mathbf{E} \propto \frac{\alpha \mathbf{p}_1}{r^3}, \quad (5.5)$$

onde α é a polarizabilidade do átomo 2. Como os dois dipolos têm uma energia que é proporcional ao produto de seus momentos de dipolo dividido pelo cubo da distância que os separa [?], temos que

$$U \propto \frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2}{r^3}, \quad (5.6)$$

que fica, utilizando a Equação (5.5), da seguinte forma

$$U \propto \frac{\alpha \mathbf{p}_1^2}{r^6}. \quad (5.7)$$

Como o potencial depende do quadrado do momento de dipolo, a média temporal não é nula para a interação. Podemos reescrever esta energia de uma forma mais elegante como

$$U = -\frac{C}{r^6}, \quad (5.8)$$

onde C é uma constante positiva ajustável. Esse potencial também é conhecido com potencial de van der Waals, e é mais comum para íons que apresentam uma polarizabilidade significativa, uma vez que, pela Equação (5.7) tem-se uma dependência intrínseca com a polarizabilidade α .

Na Tabela (5.2) é listado o conjunto de potenciais utilizados.

Tabela 5.2: Potenciais interiônicos de curto alcance para o composto $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ [44].

Buckingham	A (eV)	ρ (Å)	C (eVÅ ⁶)
$\text{Ba}^{2+} - \text{O}^{2-}$	4818,416	0,3067	0,00
$\text{Bi}^{3+} - \text{O}^{2-}$	49529,350	0,2223	0,00
$\text{Sb}^{5+} - \text{O}^{2-}$	1480,529	0,3585	0,00
$\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$	9547,960	0,2192	32,00

A partir deste conjunto de potenciais, por derivação direta, foi obtido um campo de força (estiramento das ligações) a ser utilizado no Vibratz[®] para o cálculo de fônons. Para tanto, são necessários os dados cristalográficos (simetria, parâmetros de rede e coordenadas fracionárias dos átomos da base) como entrada. Para a fase $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ foram utilizados os dados reportados por Kennedy *et al* [40].

O campo de força obtido forneceu resultados ligeiramente diferentes para números de onda daqueles obtidos experimentalmente. Para se obter resultados satis-

fatórios foi necessária a inserção de dois parâmetros relacionados à covalência, associados aos ângulos dos octaedro SbO_6^{7-} no campo de força. Em suma, o campo de força utilizado é mostrado na Tabela (5.3), juntamente com a contribuição média de energia para cada representação de fônons ativos no Raman nessa fase (cúbica), em outras palavras, é a percentagem de contribuição das forças nas ligações para os modos ativos. Este

Tabela 5.3: Constantes de força e coordenadas internas para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ na fase $Fm\bar{3}m$ (O_h^5) .

Símbolo	Coordenada interna	Constante de Força (md/Å)	A_{1g}	E_g	T_{2g}
S_1	Ba – O	0,265	0,001	0,001	0,469
S_2	Bi – O	0,593	0,129	0,163	0,000
S_3	Sb – O	1,509	0,327	0,414	0,000
S_4	O – O	0,244	0,212	0,067	0,401
S_5	O – O	0,383	0,332	0,105	0,630
B_1	O – Sb – O (no plano)	-0,600	0,000	0,000	-0,501
B_2	O – O – O (no plano)	0,600	0,000	0,250	0,000

resultado implica, diretamente, que o composto não é puramente iônico como calculado anteriormente [44] e sim, apresenta um pouco de covalência. Essa covalência está associada ao tamanho reduzido do íon de Sb^{5+} , cujo raio em coordenação seis é 0,6 Å, frente ao de Bi^{3+} , cujo raio iônico para a mesma coordenação é 1,03 Å. Os resultados para os fônons ópticos ativos no Raman na fase cúbica são mostrados na Figura (5.2). Claramente, observa-se que os modos previstos em 700 cm^{-1} e 622 cm^{-1} são o *stretching* e o *bending* do octaedro respectivamente.

Tabela 5.4: Modos ópticos calculados para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ na fase cúbica $Fm\bar{3}m$ (O_h^5) .

Número	Simetria	número de onda (cm^{-1})	regra de seleção
1	A_g	700	Raman
2	E_g	622	Raman
3	F_{1g}	237	Silencioso
4	F_{2g}	362	Raman
5	F_{2g}	83	Raman
6	F_{1u}	670	Infravermelho
7	F_{1u}	276	Infravermelho
8	F_{1u}	114	Infravermelho
9	F_{1u}	67	Infravermelho
10	F_{2u}	326	Silencioso

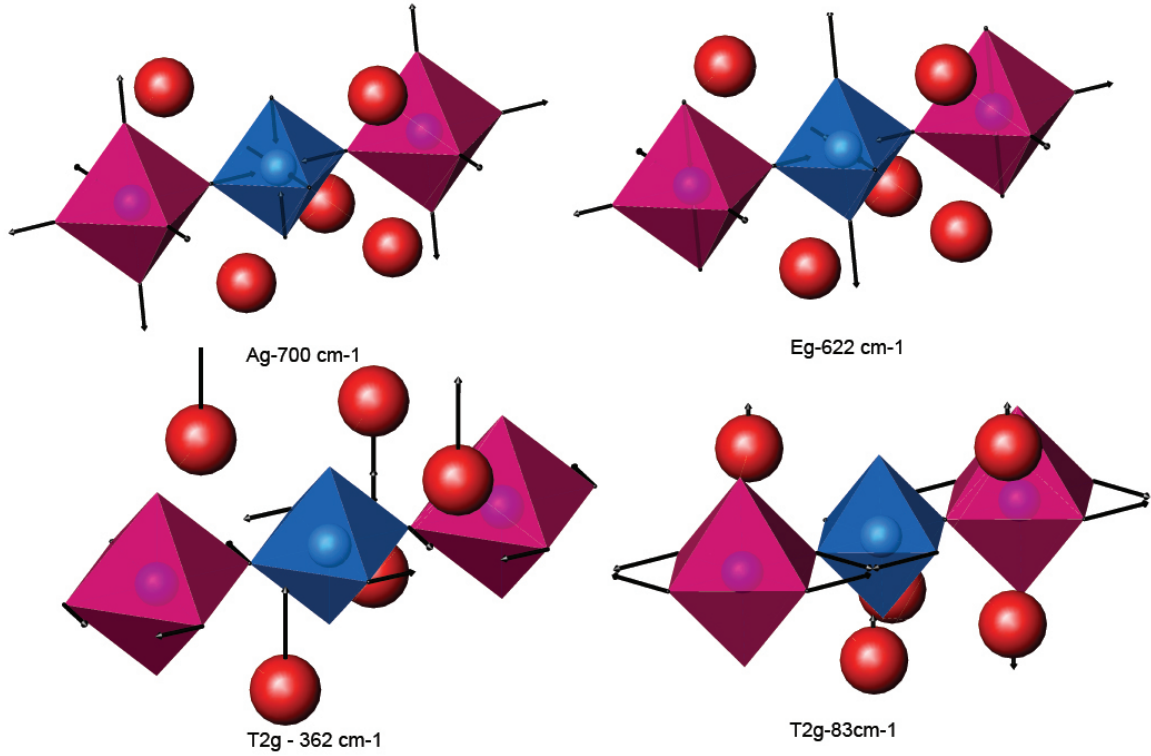


Figura 5.2: Modos ópticos ativos no Raman do composto $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ na fase $Fm\bar{3}m$ (O_h^5) calculados pelo método de matrizes de Wilson.

De acordo com a correlação entre as fases $Fm\bar{3}m$ (O_h^5) e $R\bar{3}(S_6^2)$ dada na Figura (3.4) pode-se então classificar os modos desconhecidos do espectro de temperatura ambiente mostrados na Tabela (5.1). O modo em 200 cm^{-1} é oriundo do modo calculado em 237 cm^{-1} para a fase cúbica correspondente a um modo F_{1g} silencioso nessa fase, mas permitido na fase romboédrica. O modo em 395 cm^{-1} é, possivelmente, um novo modo da fase romboédrica obtido pelo *splitting* do modo F_{2g} da fase cúbica calculado em 362 cm^{-1} e observado em 395 cm^{-1} para a fase romboédrica, sendo, portanto um modo A_g ou E_g . Os modos em 63 e 300 cm^{-1} são novos modos da fase romboédrica. Porém "vazamentos" dos modos ativos no infravermelho, calculados em 67 e 276 cm^{-1} , respectivamente, não podem ser descartados. Esta suposição é baseada na intensidade dos modos e também no fato desses modos estarem muito distantes dos F_{2g} 's da fase cúbica. Uma vez que a rotação dos octaedros é pequena (cerca de $6,2^\circ$ de acordo com Kennedy *et al* [40]) e, conseqüentemente, a distorção pequena, espera-se que o *splitting* dos modos não seja tão acentuado. Finalmente, o modo em 540 cm^{-1} é devido, possivelmente, a íons

Tabela 5.5: Classificação dos modos de vibração do Ba₂BiSbO₆ observados à temperatura ambiente

Número de onda (cm ⁻¹)	Possível Simetria
63	E_g ou A_g ou infravermelho (calculado em 67 cm ⁻¹)
106	E_g ou A_g
202	E_g ou A_g oriundo do modo F_{1g}
300	E_g ou A_g ou infravermelho (calculado em 276 cm ⁻¹)
352	E_g ou A_g
395	E_g ou A_g
536	Bi-O oriundo de Bi ⁵⁺ em sítios de Sb ⁵⁺
620	E_g
703	A_g

de Bi com valência 5+ ocupando sítios do íon Sb. Modos com esse número de onda foram observados no BaBiO₃ como *stretchings* do tipo Bi-O [45] e, pode-se obtê-lo através de uma relação massa-mola convencional. Ou seja, como a razão entre as massas do Bi e Sb é $\frac{m_{Bi}}{m_{Sb}} = 1,72$, considerando a frequência do *stretching* Sb-O em 703 cm⁻¹, temos que a frequência de um possível estiramento Bi-O será em

$$\omega_{Bi-O} = \sqrt{\frac{m_{Sb}}{m_{Bi}}}\omega_{Sb-O} = 536,61\text{cm}^{-1}$$

Assim, finalmente, a classificação dos modos a temperatura ambiente é dada na Tabela (5.5).

É Importante salientar que não foram observados nem uma assimetria correspondente ao efeito Fano nos espectros do Ba₂BiSbO₆ a temperatura ambiente como observado para o BaBiO₃ [45]. Normalmente essa banda aparece deixando assimétrico o pico observado em torno de 352 cm⁻¹. Esta banda é importante porque é o indicativo do acoplamento do fônon com o contínuo, influenciando diretamente as propriedades eletrônicas, sobretudo de condução, e a supercondutividade em compostos mistos que envolve o BaBiO₃.

5.1.3 Espectros Raman em função da temperatura

Espectros para altas temperaturas

A Figura (5.3a) mostra os espectros Raman para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ para valores de temperatura acima da temperatura ambiente. A Figura (5.3b) mostra o mesmo espectro com magnificação na região de baixos números de onda.

Como pode-se observar, os picos pouco intensos observados no espectro de temperatura ambiente praticamente não são mais vistos quando colocados dentro do forno para medidas de alta temperatura. Apenas os modos em 63 e 395 cm^{-1} são observados. No entanto, apenas aquele observado em 63 cm^{-1} permanece até altas temperaturas (ver Figura (5.3b)). Os cinco modos mais intensos permanecem praticamente inalterados, mesmo após a transição de fase em 515 K . É importante lembrar que, após a transição o material entra na fase cúbica onde são permitidos apenas quatro modos. Estes modos são aqueles observados em 105 , 353 , 619 e 699 cm^{-1} a 583 K . Assim, a única evidência da transição de fase em 515 K é o desaparecimento do modo em 63 cm^{-1} para altas temperaturas.

A Figura (5.4) mostra o comportamento do número de onda dos modos observados em função da temperatura. Como pode-se ver, apenas uma mudança sutil nos modos 105 , 620 e 702 cm^{-1} é observada na transição. Pode-se observar que não foi detectado o *splitting* dos modos com simetria F_{2g} da fase cúbica em modos $A_g \oplus E_g$, como previsto na correlação entre as duas fases, mostrada na Figura (3.4).

O comportamento em função da temperatura para a intensidade Raman normalizada, a largura de linha e a área integrada das 5 bandas observadas é mostrado na Figura (5.5). Percebe-se, mesmo para essas três grandezas, que as mudanças são pouco significativas na transição. A intensidade aparentemente mostra uma mudança de comportamento para o modo 4 já em 493 K (ver seta), como mostra a Figura (5.5a). As larguras de todos os modos apenas crescem, como esperado quando se aumenta a temperatura, uma vez que a agitação térmica cresce muito e alarga os picos, como mostra a Figura (5.5b). Finalmente, a área integrada tem uma queda na transição para todos os modos, como mostra a seta na Figura (5.5c).

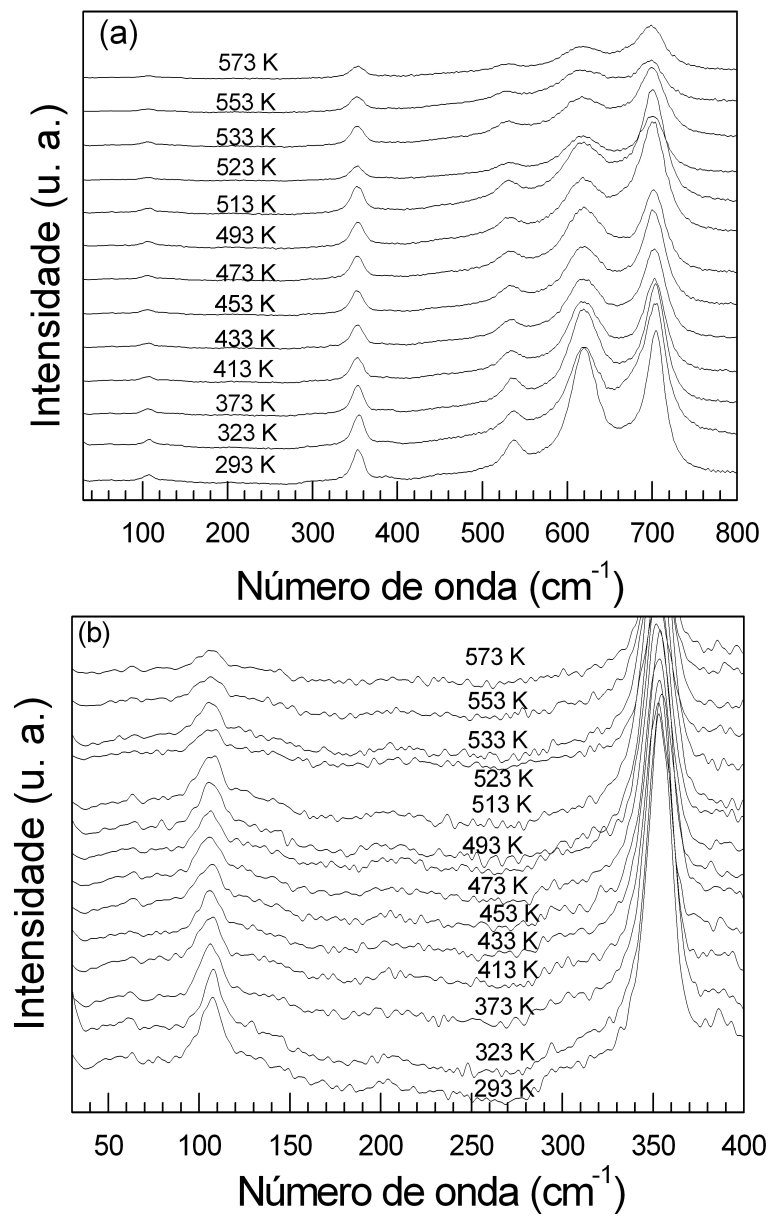


Figura 5.3: Espectros Raman para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ em função da temperatura para temperaturas acima da ambiente.

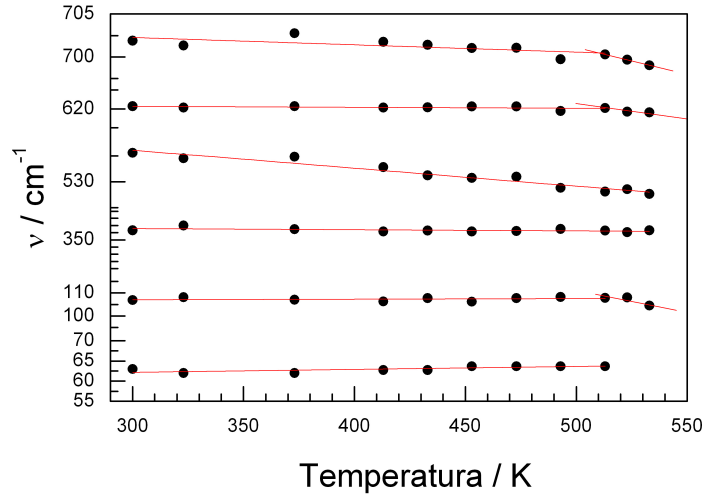


Figura 5.4: Dependência do número de onda dos modos observados para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ com a temperatura para temperaturas acima da ambiente.

Espectros para baixas temperaturas

A Figura (5.6a) mostra os espectros Raman para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ para valores de temperatura abaixo da temperatura ambiente até 200 K. A Figura (5.6b) mostra o mesmo espectro com magnificação na região de baixos números de onda.

Novamente, não há mudanças drásticas nos espectros quando o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ sofre a transição de fase estrutural. A mudança mais acentuada nos espectros Raman após a transição é a troca de intensidades entre os modos em 620 cm^{-1} e 703 cm^{-1} . Ao entrar na fase monoclinica, o *bending* passa a ser mais intenso que o *stretching*, como pode-se ver no espectro em 250 K. Com o intuito de observar melhor essa transição e catalogar corretamente os modos, o espectro do $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ para $T = 10 \text{ K}$ é apresentado na Figura (5.7). É importante salientar que Kennedy *et al* [40] propôs que o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ é monoclinico até 4,2 K.

Pode-se observar, pelo menos mais dois modos situados, aproximadamente, em 143 e 670 cm^{-1} são observados para a fase monoclinica. Para classificar esses modos é interessante calcular os modos da fase monoclinica a partir do campo de força obtido do potencial dado na Tabela (5.2).

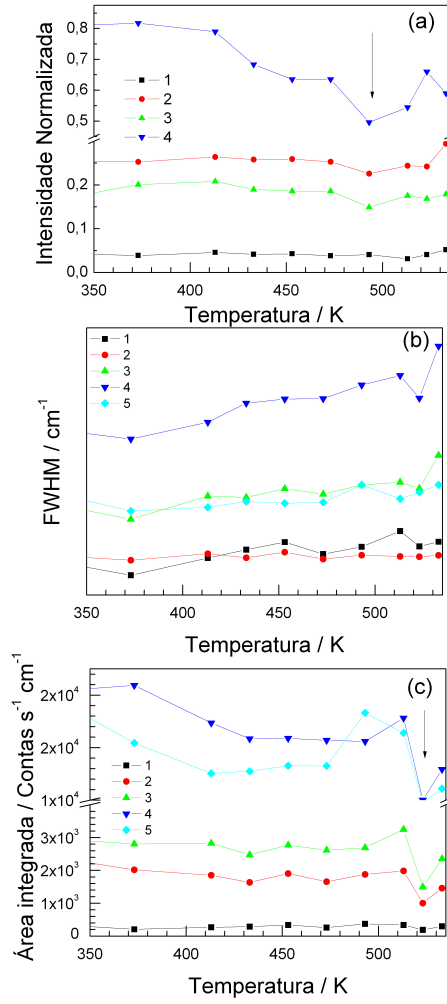


Figura 5.5: Comportamento em função da temperatura da (a) intensidade Raman normalizada, (b) largura de linha e (c) área integrada dos modos observados para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ para temperaturas acima da ambiente.

5.1.4 Cálculo de fônons para a fase monoclínica

Nesta seção são apresentados os cálculos das simetrias e do número de onda dos fônons do $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ para a fase monoclínica $I2/m(C_{2h}^5)$. O conjunto de campos de força utilizado para o cálculo dos fônons dessa fase é mostrado na Tabela (5.6). Os resultados para os fônons ópticos ativos no Raman na fase monoclínica são mostrados nas Figuras (5.8) e (5.9).

A Tabela (5.7) mostra os valores e simetria de todos os fônons ópticos calculados para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ nessa fase.

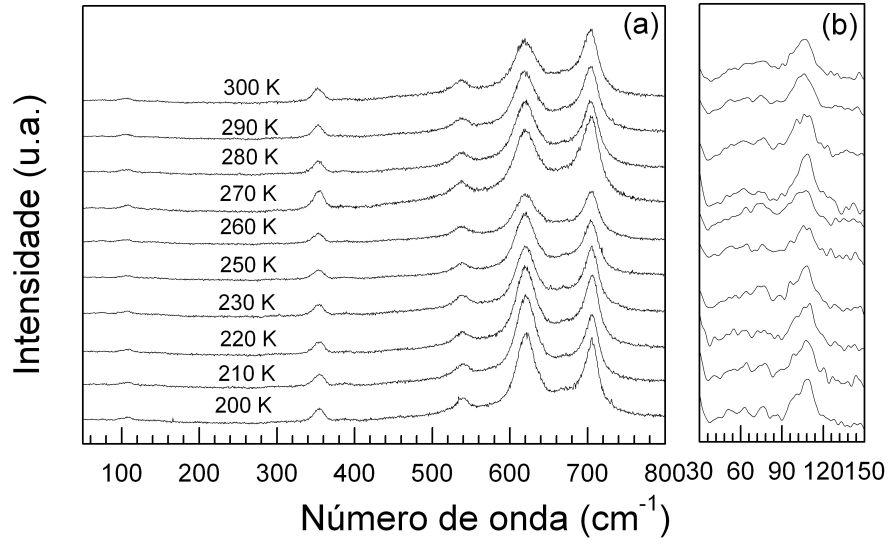


Figura 5.6: Espectros Raman para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ em função da temperatura para temperaturas abaixo da ambiente.

Percebe-se então que o novo modo observado em 670 cm^{-1} é um modo A_g . Isto porque o modo observado em 620 cm^{-1} por ser mais intenso deve ser B_g (ver intensidades previstas pelo cálculo). O cálculo não é preciso quanto ao modo em 143 cm^{-1} . A classificação dos modos observados pode ser realizada comparando-se com os modos observados com o cálculo, a qual é resumida na Tabela (5.8). Ou seja, apenas dez modos, dos doze preditos, são observados na fase monoclínica.

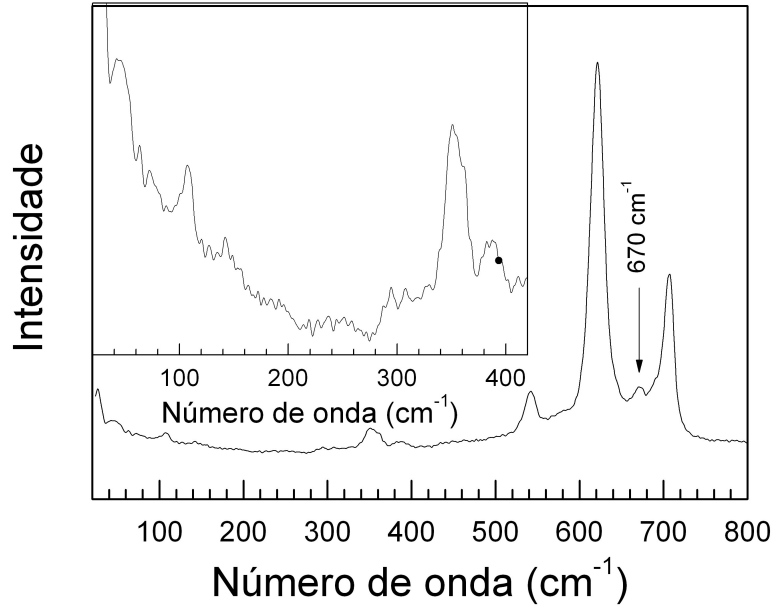


Figura 5.7: Espectro Raman para o Ba₂BiSbO₆ obtido a 10 K.

Tabela 5.6: Constantes de força e coordenadas internas para o Ba₂BiSbO₆ na fase $I2/m(C_{2h}^5)$.

Símbolo	Coordenada interna	Constante de Força (md/Å)	A_g	B_g
S_1	Ba – O	0,236	0.065	0.059
S_2	Ba – O	0,244	0.129	0.093
S_3	Ba – O	0,302	0.127	0.000
S_4	Ba – O	0,267	0.005	0.187
S_5	Ba – O	0,294	0.067	0.086
S_6	Bi – O	0,587	0.047	0.031
S_7	Sb – O	1,508	0.103	0.073
S_8	O – O	0,379	0.402	0.259
S_9	O – O	0,247	0.133	0.165
S_{10}	O – O	0,233	0.064	0.000
S_{11}	O – O	0,258	0.068	0.000
B_1	O – Sb – O (no plano)	-0.600	-0.268	-0.191
B_2	O – O – O (no plano)	0.600	0.059	0.238

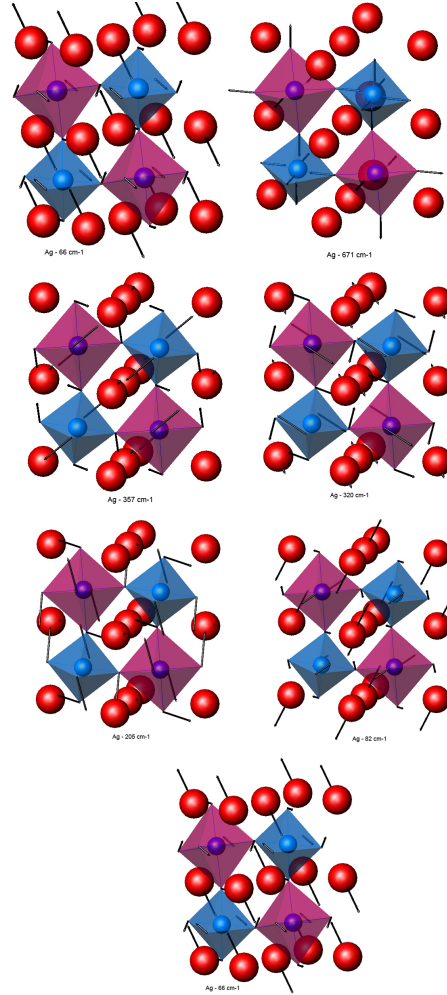


Figura 5.8: Modos ópticos ativos no Raman de simetria A_g do composto $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ na fase $I2/m(C_{2h}^5)$ calculados pelo método de matrizes de Wilson.

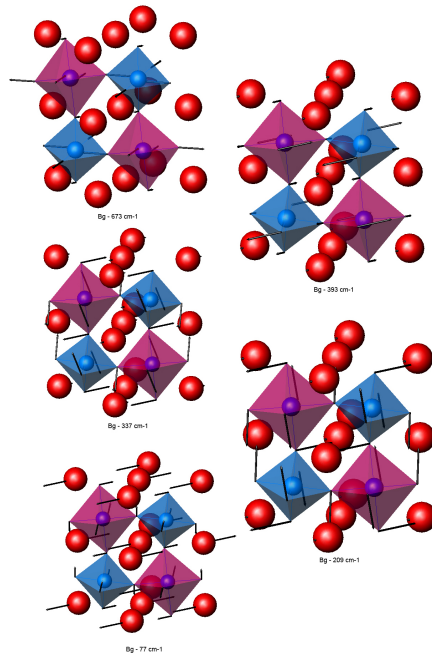


Figura 5.9: Modos ópticos ativos no Raman de simetria B_g do composto $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ na fase $I2/m(C_{2h}^5)$ calculados pelo método de matrizes de Wilson.

Tabela 5.7: Modos ópticos calculados para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ na fase monoclinica.

Número	Número de onda (cm^{-1})	Simetrias
1	694.2	A_g
2	671.8	A_g
3	356.8	A_g
4	319.7	A_g
5	204.5	A_g
6	81.7	A_g
7	66.2	A_g
8	673.2	B_g
9	393.0	B_g
10	336.7	B_g
11	209.0	B_g
12	76.7	B_g
13	714.2	A_u
14	358.7	A_u
15	319.9	A_u
16	246.1	A_u
17	112.1	A_u
18	77.8	A_u
19	718.8	B_u
20	687.9	B_u
21	345.7	B_u
22	270.1	B_u
23	226.3	B_u
24	116.5	B_u
25	111.4	B_u
26	78.4	B_u
27	67.8	B_u

Tabela 5.8: Classificação dos modos de vibração do $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ observados na fase monoclinica para $T = 10$ K.

Número de onda (cm^{-1})	Possível Simetria
47	A_g
107	A_g
143	—
300	A_g
351	A_g
392	B_g
542	Bi–O oriundo de Bi_2O_3
620	B_g
670	A_g
708	A_g

5.1.5 Espectros Raman em função da pressão

A Figura (5.10) mostra os espectros Raman para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ para vários valores de pressão hidrostática. Observa-se que, apenas os modos próximos aos modos de stretching e bending do octaedro do antimônio foram vistos, devido a queda de sinal na cela de pressão. Vale salientar que a medida de pressão foi realizada no pó e não na pastilha. A transição de fase observada por Lufaso [24] em 4,1 GPa não foi claramente observada. Isto, em parte, é devido ao baixo nível de sinal.

O ajuste por lorentzianas dos espectros apresentou quatro bandas, entre elas aquela em 670 cm^{-1} observado também para baixas temperaturas. A dependência com a pressão desses quatro modos é mostrada na Figura (5.11). Como pode-se observar, todos os modos crescem monotonicamente com a pressão como esperado. A transição é observada por uma mudança na inclinação do número de onda com a pressão, embora esta ocorra por volta de 5 GPa.

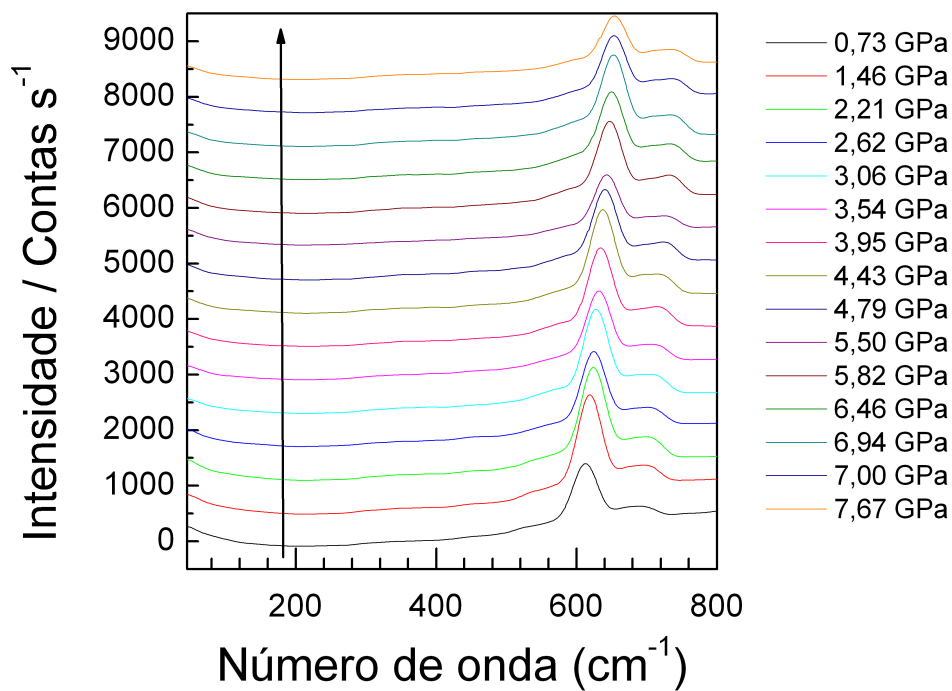


Figura 5.10: Espectros Raman para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ para vários valores de pressão hidrostática.

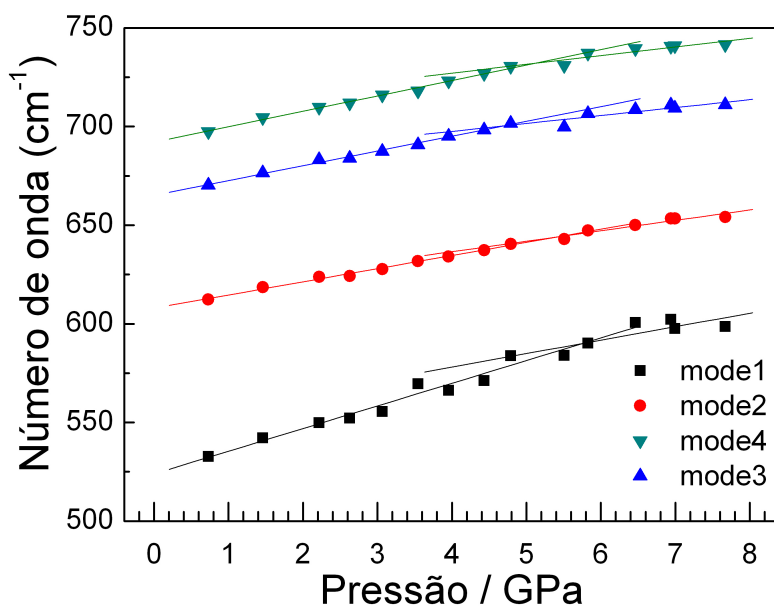


Figura 5.11: Dependência com a pressão hidrostática dos modos observados para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$.

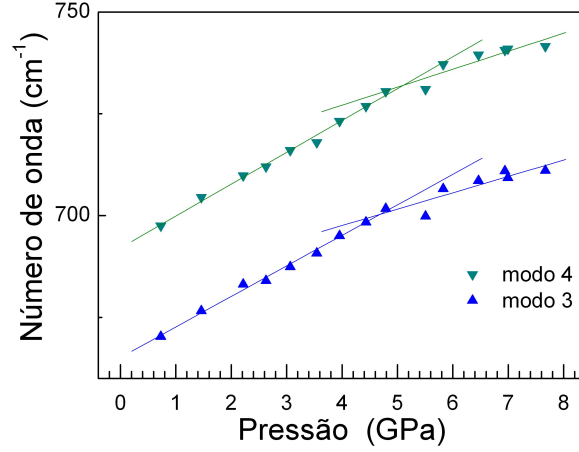


Figura 5.12: Zoom dos modos de frequências mais altas ajustados por regressão linear

5.2 Espectroscopia de Impedância

5.2.1 Análise em função da frequência

A dependência com a frequência angular ω da constante dielétrica real e da $tg\delta$ para vários valores de temperatura observada para o Ba_2BiSbO_6 é mostrada na Figura (5.13). O comportamento da constante dielétrica a temperatura ambiente é similar aquele de um processo de relaxação. Ou seja, para frequências muito menores que o inverso do tempo de relaxação ($\omega\tau \ll 1$) os dipolos conseguem responder à oscilação do campo elétrico e observa-se um platô na constante dielétrica, onde $\varepsilon \sim \varepsilon_S$ ¹. Quando a frequência cresce, mas ainda temos ($\omega\tau < 1$), os dipolos começam a se "atrasar" em responder ao campo elétrico e a constante dielétrica começa a diminuir. Finalmente, quando ($\omega\tau = 1$), a constante cai. Para frequências muito maiores que o inverso do tempo de relaxação ($\omega\tau \gg 1$) os dipolos não conseguem mais responder à oscilação do campo elétrico e a constante dielétrica cai abruptamente, tendo contribuição, praticamente total, da resposta eletrônica. Tem-se então que $\varepsilon \sim \varepsilon_\infty$. A perda dielétrica também apresenta comportamento similar à constante dielétrica com a frequência para a temperatura ambiente. No entanto há, aparentemente, um pico na $tg\delta$, o que indicaria um possível novo

¹Constante dielétrica estática, para campos independentes do tempo, onde os mecanismos de polarização estão em equilíbrio com o campo elétrico indutor. No caso dinâmico a intensidade do campo elétrico muda com o tempo; então a polarização não necessariamente está em equilíbrio com o campo.

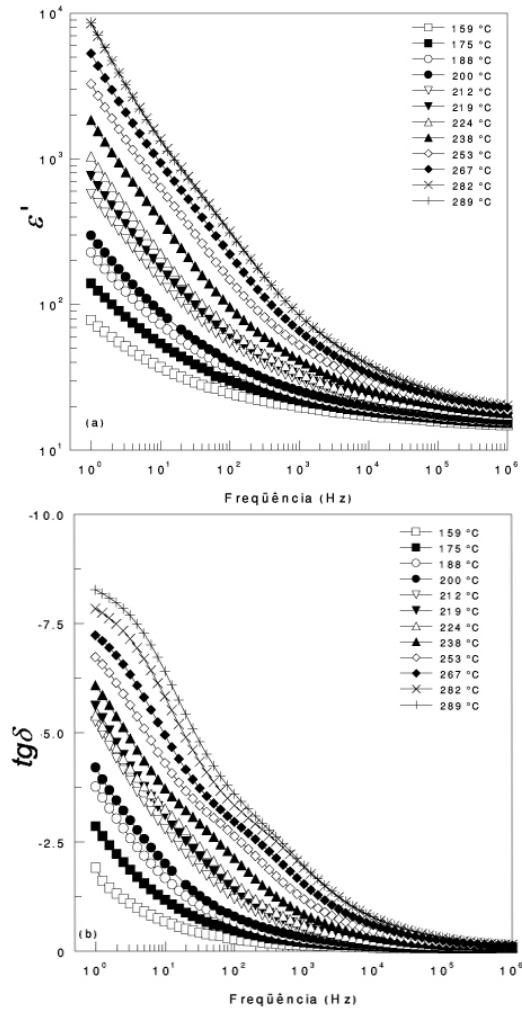


Figura 5.13: Dependência com a frequência angular da (a) constante dielétrica ϵ' e da (b) perda $\text{tg}\delta$ para vários valores de temperatura observada para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$.

processo de relaxação.

Assim como a constante dielétrica, a perda dielétrica cresce para temperaturas maiores à baixas frequências. Isto indica que o processo de relaxação do sistema é termicamente ativado. Isto pode ser observado no comportamento da condutividade em função da frequência. A condutividade é obtida a partir da equação de Maxwell

$$\sigma = j\epsilon_0\epsilon\omega \quad (5.9)$$

onde j é o imaginário complexo e ϵ_0 é a permissividade do vácuo. A figura (5.14) mostra a dependência de σ com a frequência para vários valores de temperatura.

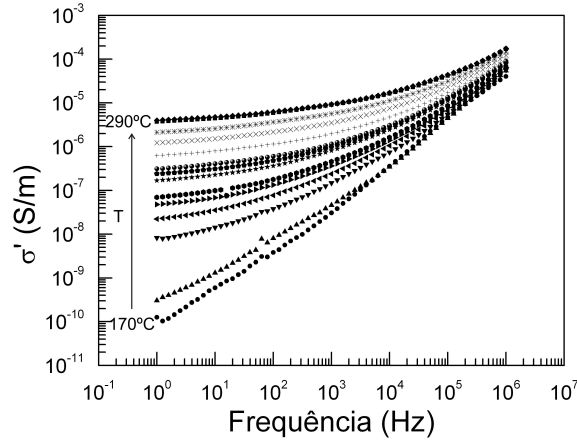


Figura 5.14: Dependência com a frequência angular da condutividade σ para vários valores de temperatura observada para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$.

Os processos de relaxação podem ser melhor vistos através da dependência do módulo elétrico com a frequência. Esta é mostrada na Figura (5.15) para vários valores de temperatura.

Percebe-se que a parte real M' do módulo mostra uma dispersão tendendo a um valor assintótico M_∞ para altas frequências, enquanto a parte imaginária M'' apresenta um máximo, centrado na região de dispersão de M' . Pode-se notar que a frequência para a qual o máximo de M'' acontece aumenta a medida que a temperatura cresce. A região de frequência abaixo do pico de M'' determina o intervalo de frequência para o qual os portadores de carga se movimentam por longas distâncias. A região acima do pico indica a região onde esses portadores são confinados a um poço de potencial, movimentando-se em pequenas distâncias em torno do equilíbrio [46]. A frequência ω_M para a qual o máximo ocorre fornece o tempo de relaxação médio do sistema τ_M , para o qual $\omega_M \cdot \tau_M = 1$. A Figura (5.17) mostra o comportamento de ω_M com o recíproco da temperatura.

Observa-se que a frequência tem um comportamento de Arrhenius, ou seja

$$\omega_M = \omega_o \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (5.10)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. A partir do ajuste linear dessa variável obtém uma energia de ativação de $E_a = 1,14$ eV. Esse valor é superior aos obtidos para outros

compostos da família, cujos valores ficam entre 0,48 e 0,86 eV [46-50]. Isto indica que o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ é menos condutor que outros compostos da família investigados.

Na dependência do módulo elétrico não foi possível detectar um segundo pico correspondente a um segundo processo de relaxação. Como proposto por MacDonald [38], para amostras policristalinas, quando o módulo não resolve a microestrutura do material a impedância a resolve. Veja-se então a dependência com a frequência das partes real Z' e imaginária Z'' da impedância, mostrada na Figura (5.18).

Como pode-se observar, a parte real apresenta longa dispersão. A parte imaginária apresenta um pico que torna-se bem resolvido a partir de 153 °C. Porém, já em 212 °C é possível, pela assimetria do pico, perceber o aparecimento de um novo processo de relaxação. A separação em dois picos bem definidos na impedância é bem vista já a 236 °C. As frequências para as quais os máximos desses picos ocorrem pode ser investigadas em função da temperatura. Elas são mostradas juntamente com aquelas para as quais o máximo da parte imaginária do módulo elétrico ocorre na Figura (5.17). Como pode-se notar, a dependência da frequência de máximo com o recíproco da temperatura para o pico inicialmente observado na impedância (baixos valores de temperatura) é a mesma, fornecendo a mesma energia de ativação, identificando-o como o mesmo processo observado no módulo. Esse processo é devido ao bulk da amostra, uma vez que se apresenta para mais altas frequências [38], como pode ser observado a partir do Cole-Cole para a impedância, dado na Figura (5.19). Como pode-se perceber, a medida que a temperatura aumenta um segundo arco aparece para baixas frequências.

Resta identificar o segundo processo. Esse processo tem energia de ativação de $E_a = 0,96$ eV, embora esse dado é prejudicado uma vez que temos poucos pontos na estatística. O processo é oriundo da polarização nos contornos de grãos. É importante salientar que outras perovskitas complexas não apresentaram esse segundo processo [46-50], muito provavelmente devido à alta temperatura de sinterização as quais foram submetidas, sempre maior que 1250 °C. Como descrito no Capítulo de materiais e métodos, nossa amostra foi sinterizada à temperatura de 1050 °C.

5.2.2 Análise em função da temperatura

A Figura (5.20) mostra o comportamento das partes real e imaginária da constante dielétrica em função da temperatura para vários valores de frequência. Percebe-se que, para baixas frequências, a parte real da constante dielétrica cresce bastante com a temperatura. Para 1 Hz, o crescimento é de três ordens de grandeza. Para frequências maiores, a constante dielétrica cresce, mas não tão acentuadamente. O mesmo comportamento é observado para a parte imaginária (em módulo). É importante salientar que nenhuma anomalia em torno de 240°C foi observada. Como essa transição $Fm\bar{3}m (O_h^5) \rightarrow R\bar{3}(S_6^2)$ é parcialmente ferroelástica, não espera-se mesmo uma mudança tão abrupta na constante dielétrica, como acontece nos ferroelétricos. A mudança mais acentuada deve ser observada nas constantes elásticas.

Como a amostra é dielétrica, espera-se que para altas temperaturas a impedância da amostra diminua devido à liberdade de locomoção de portadores. A Figura (5.21) mostra a dependência das partes real e imaginária da impedância com a temperatura para vários valores de frequência. Observa-se que o efeito é tanto maior quanto menor for a frequência. Pode-se notar que nos espectros da parte real da impedância que antes de começar a cair, a parte real passa por um máximo e depois cai. Este efeito está associado ao fenômeno de relaxação já mencionado.

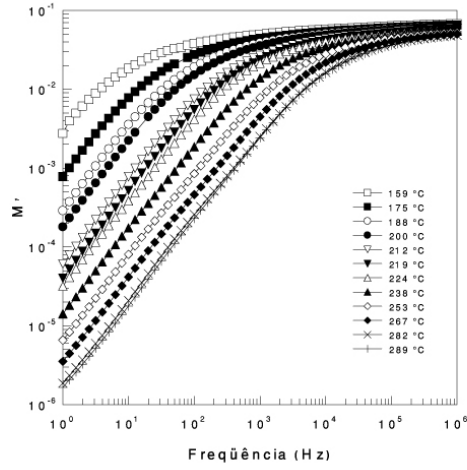


Figura 5.15: Dependência com a frequência angular da parte real do módulo elétrico para vários valores de temperatura observada para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$.

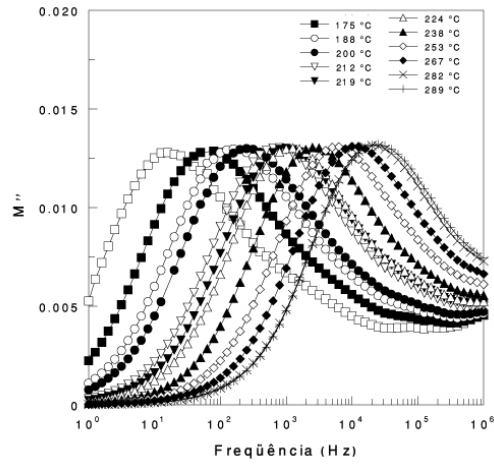


Figura 5.16: Dependência com a frequência angular da parte imaginária do módulo elétrico para vários valores de temperatura observada para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$.

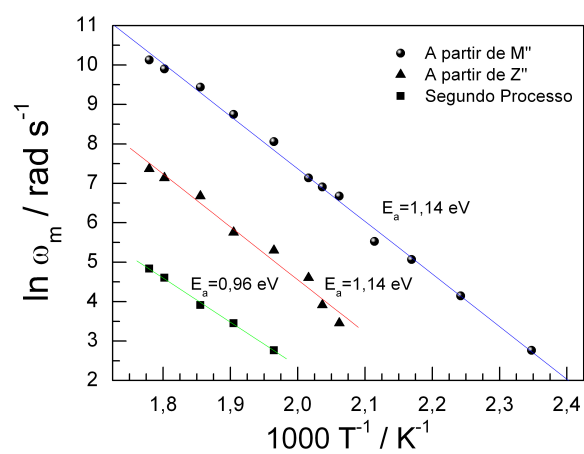


Figura 5.17: Dependência com o recíproco da temperatura das frequências para os quais há máximos nas partes imaginárias do módulo elétrico ou impedância observadas para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$.

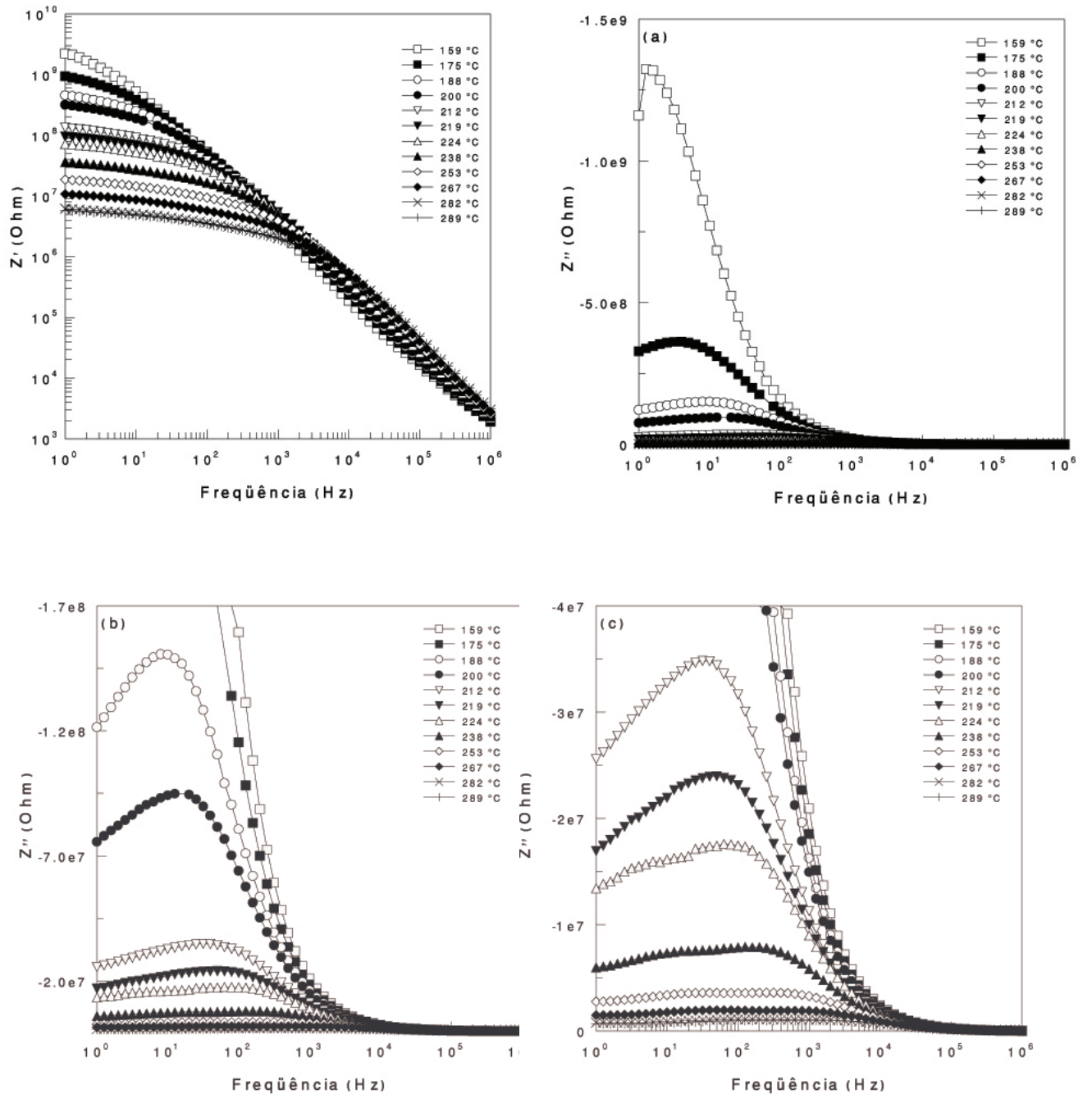


Figura 5.18: Dependência com a frequência das partes (a) real e (b,c,d) imaginária da impedância para vários valores de temperatura observadas para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$.

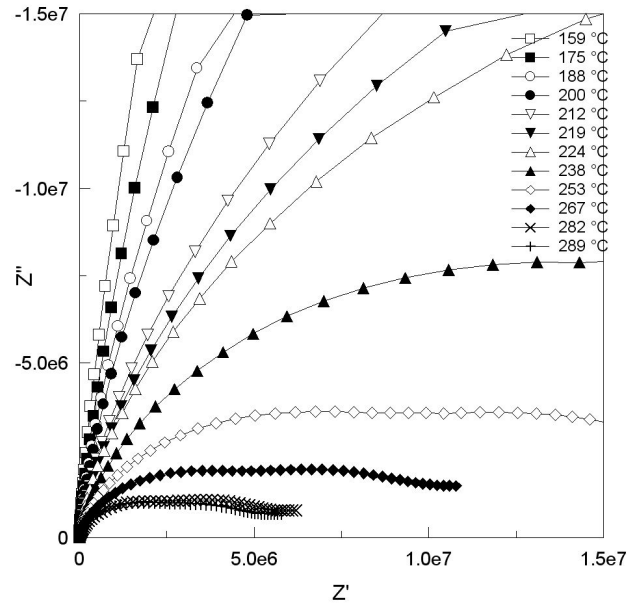


Figura 5.19: Gráfico Cole-Cole para a impedância do $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ para vários valores de temperatura.

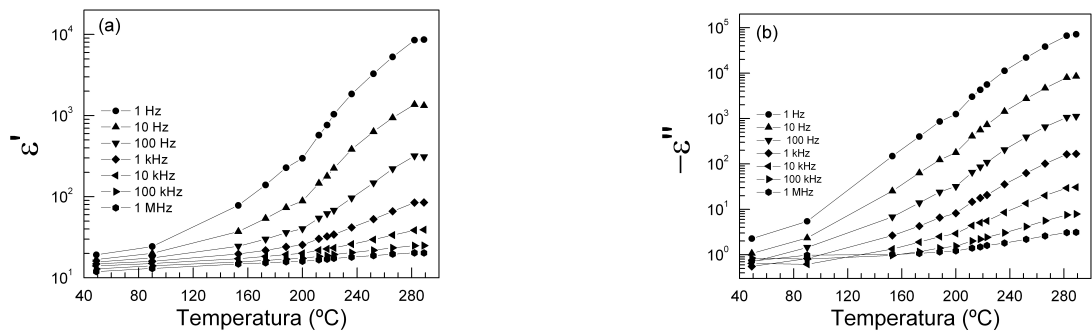


Figura 5.20: Dependência com a temperatura das partes (a) real e (b) imaginária da constante dielétrica para vários valores de frequência observadas para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$.

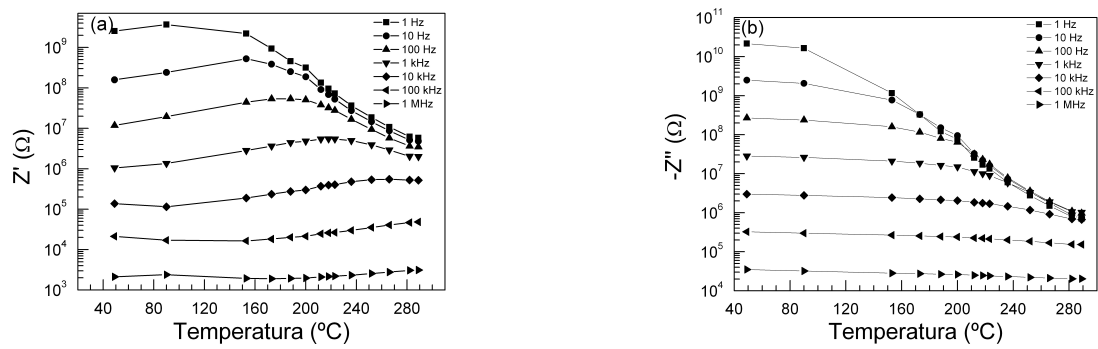


Figura 5.21: Dependência com a temperatura das partes (a) real e (b) imaginária da impedância para vários valores de frequência observadas para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$.

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas

Neste trabalho foram investigadas as propriedades vibracionais e elétricas do $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ obtidas por síntese convencional de estado sólido em função da temperatura, pressão e frequência do campo oscilante através das espectroscopias Raman e de impedância, além do cálculo de fônons pelo método de Wilson.

A temperatura ambiente foram observados nove modos dos quais seis modos são da fase romboédrica e um modo é devido a bismuto com valência 5+ no sítio do antimônio. Os dois modos restantes podem ser da fase romboédrica, mas o vazamento de modos ativos no infravermelho não pode ser descartado.

Para altas temperaturas não foram observadas mudanças bruscas no espectro Raman indicando a transição de fase $R\bar{3}(S_6^2) \rightarrow Fm\bar{3}m (O_h^5)$. Apenas o modo em 63 cm^{-1} desaparece. Além disso, uma mudança sutil no comportamento do número de onda e da área integrada dos picos da fase ambiente com a temperatura indica a transição.

Para temperaturas abaixo da ambiente, novamente não houveram mudanças bruscas nos espectros quando passamos pela transição de fase $R\bar{3}(S_6^2) \rightarrow I2/m(C_{2h}^5)$ em 250 K. Apenas a troca nas intensidades dos modos de *stretching* e *bending* do octaedro de SbO_6^{7-} mostra a transição. Além disso, medidas a 10 K indicam o aparecimento de pelo menos uma nova banda em 670 cm^{-1} , indicando que a fase não é mais romboédrica.

Sob variação de pressão a transição de fase observada por medidas cristalográficas foi observada em 5 GPa. A observação se deu através da mudança de inclinação do crescimento do número de onda com a pressão.

Os resultados de espectroscopia de impedância mostraram que para baixas temperaturas há um processo de relaxação associado ao bulk. Esse processo de relaxação foi observado nos gráficos de Bode para as partes imaginárias do módulo elétrico e da impedância. A frequência de relaxação desse processo segue uma lei de Arrhenius com energia de ativação de 1,14 eV.

Para altas temperaturas um segundo processo associado ao contorno de grãos é observado cuja energia de ativação é de 0,96 eV. Esse processo não é observado em outras perovskitas duplas ordenadas, possivelmente, devido à diferença na temperatura de sinterização. A frequência de relaxação desse processo também segue uma lei de Arrhenius.

Finalmente, a transição $R\bar{3}(S_6^2) \rightarrow Fm\bar{3}m (O_h^5)$ não foi observada para altas temperaturas na constante dielétrica.

Como perspectivas para esse trabalho podemos salientar:

- Estudo das transições por análise térmica para confirmar seu caráter displacivo. É sabido que em muitas perovskitas o movimento de íons também influencia em transições de fase e em alguns casos leva a algum caráter de ordem-desordem.
- Cálculo dos fônons na estrutura $R\bar{3}(S_6^2)$. A versão do software utilizada nesse trabalho não permitiu o cálculo nessa fase.
- Estudo do efeito de sinterização no comportamento do modo localizado em 540 cm^{-1} para confirmar que há átomos de Bi em sítios de Sb.

Referências Bibliográficas

- [1] A. S. Bhalla, R. Y. Guo, and R. Roy, *Materials Research Innovations* **4**, 3 (2000).
- [2] A. W. Sleight, J. L. Gilson e P. E. Bierstedt, *Solid State Communication* **17**, 17 (1975).
- [3] X. Zhang e C. R. A. Catlow, *Physica C* **173**, 25 (1991).
- [4] H. Y. Hwang, S. -W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio e B. Batlogg, *Physical Review Letters* **75**, 914 (1995).
- [5] R. J. Cava, B. Batlogg, K. M. Rabe, E. A. Rietman, P. K. Gallagher e L. W. Rupp, *Physica C* **156**, 523 (1988).
- [6] K. Ueda, H. Tabata e T. Kawai, *Science* **5366**, 1064 (1998).
- [7] J. C. Walling, R. L. White, *Physical Review B* **11**, 4748 (1974).
- [8] J. J. Neumeier, A. L. Cornelius, J. S. Schilling *Physica B* **4**, 324 (1994).
- [9] K. S. Bagdasar, G. A. Bogomolo, M. M. Gritsenk, A. M. Kevorkov e A. A. Kaminski, *Kristallografiya* **2**, 415 (1972).
- [10] S. R. Giblin, I. Terry, S. J. Clark, T. Prokscha, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, J. Wu e C. Leighton, *Europhysics Letters* **5**, 677 (2005).
- [11] A. P. Ramirez, *Journal Physics Condensed Matter* **9**, 8171 (1997).
- [12] H. D. Megaw, *Trans. Faraday Soc. A* **42**, 224 (1946).

- [13] I. Gregora, J. Petzelt, J. Pokorny, V. Vorlicek, and Z. Zikmund, *Solid State Communications* **94**, 899 (1995).
- [14] A. M. Glazer, *Acta Crystallographica* **28**, 3384 (1972).
- [15] A. M. Glazer, *Acta Crystallographica* **A31**, 756 (1975).
- [16] V. M. Goldschmidt, *Physica*, (1927/28).
- [17] M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Taylor e K. R. Poeppelmeir, *Prog. Solid State Chemistry* **22**, 197 (1993).
- [18] P. M. Woodward, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **53**, 32 (1997).
- [19] P. M. Woodward, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **53**, 44 (1997).
- [20] B. Batlogg, *Physica B and C* **126**, 275 (1984).
- [21] X. J. Liu and Y. Moritomo and A. Nakamura and N. Kojima, *Journal of Chemical Physics* **110**, 9174 (1999).
- [22] W. T. Fu, R. deGelder, and R. A. G. deGraaff, *Materials Research Bulletin* **32**, 657 (1997).
- [23] W. T. Fu, *Solid State Communications* **116**, 461 (2000).
- [24] M. W. Lufaso and R. B. Macquart and Y. J. Lee and T. Vogt and H. C. zur Loye, *Journal of Solid State Chemistry* **179**, 917 (2006).
- [25] B. J. Kennedy, C. J. Howard, K. S. Knight, Z. M. Zhang, and Q. D. Zhou, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **62**, 537 (2006).
- [26] M. W. Lufaso e P. M. Woodward, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **57**, 725 (2001).
- [27] M. W. Lufaso, P. W. Barnes e P. M. Woodward, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **62**, 397 (2006).

- [28] C. J. Howard, P. W. Barnes, B. J. Kennedy, and P. M. Woodward, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **61**, 258 (2005).
- [29] C. J. Howard e H. T. Stokes, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **54**, 782 (1998).
- [30] C. J. Howard, B. J. Kennedy e P. M. Woodward, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **59**, 463 (2003).
- [31] M. J. Forman, P. R. Crowley, and S. M. Weisberg, *Cereal Science Today* **17**, 263 (1972).
- [32] G. J. Piermarini, *Bulletin of the American Physical Society* **23**, 387 (1978).
- [33] G. Burns e A. M. Glazer, textSpace Group for Solid State Scientist ACADEMIC PRESS, 1978.
- [34] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, John Wiley and Sons,(1990).
- [35] D. Levenson, *J.Raman Spectroscopy*, **10**, 9-23, (1981)
- [36] E. B. Wilson Jr., *J. Chem. Phys.*, **9** 76(1941).
- [37] E. B. Wilson, J. C. Decius e P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, 1955 (Reprinted by Dover 1980).
- [38] MACDONALD, J. R. (ed.) **Impedance spectroscopy**: emphasizing solid materials and systems. EUA: Jhon Wiley & Sons, 1987.346 p.
- [39] J. C. Tolédano and P. Tolédano, textThe Landau theory of phase transitions: application to structural, incommensurate, magnetic, and liquid crystal systems, World Scientific: Singapore 1987.
- [40] B. J. Kennedy, C. J. Howard, K. S. Knight, Z. M. Zhang e Q. D. Zhou, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **62**, 537 (2006).

- [41] D. L. Rousseau, R. P. Bauman e S. P. S. Porto *J. Raman Spectroscopy* **10**, 253 (1981).
- [42] A. Dias and R. L. Moreira, *Journal of Applied Physics* **94**, 3414 (2003).
- [43] R. Ratheesh, M. Wohlecke, B. Berge, T. Wahlbrink, H. Haeuseler, E. Ruhl, R. Blachnik, P. Balan, N. Santha, and M. T. Sebastian, *Journal of Applied Physics* **88**, 2813 (2000).
- [44] Edson Firmino Viana de Carvalho, Propriedades Estruturais e de Bulk de Cerâmicas Dielétricas $\text{Ba}_2\text{BiMe}^{5+}\text{O}_6$ Investigadas Utilizando Simulações Estáticas, Dissertação de Mestrado, UFMA, 2007.
- [45] TAJIMA, S; YOSHIDA, M; KOSHIZUKA, N; SATO, H; UCHIDA, S, *Phys. Rev. B*, **46** 1232 (1992).
- [46] Prakash, V; Choudhary, SN; Sinha, TP. 2008. Dielectric relaxation in complex perovskite oxide $\text{BaCo}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$. PHYSICA B-CONDENSED MATTER 403 (1): 103-108.
- [47] Dutta, A; Sinha, TP. 2007. Dielectric relaxation in complex perovskite $\text{BaFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$. INTERNATIONAL JOURNAL OF MODERN PHYSICS B 21 (17): 2965-2978.
- [48] Dutta, A; Sinha, TP; Shannigrahi, S. 2007. Dielectric relaxation and electronic structure of $\text{Ca}(\text{Fe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2})\text{O}_3$. PHYSICAL REVIEW B 76 (15): doi:.
- [49] Dutta, A; Sinha, TP; Shannigrahi, S. 2007. Dielectric relaxation and electronic structure of $\text{Ca}(\text{Fe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2})\text{O}_3$ (vol 76, art no 155113, 2007). PHYSICAL REVIEW B 76 (15):
- [50] Prakash, V; Dutta, A; Choudhary, SN; Sinha, TP. 2007. Dielectric relaxation in perovskite $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B-SOLID STATE MATERIALS FOR ADVANCED TECHNOLOGY 142 (2-3): 98-105.