



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

ADRIANO CORREA

ESTUDO DO ESPECTRO DE FÔNONS DAS PEROVSKITAS
 $A_2NiB''O_6$ ($A = Sr, Ba; B'' = W, Mo$) EM FUNÇÃO DA
TEMPERATURA.

São Luís

2018

ADRIANO CORREA

**ESTUDO DO ESPECTRO DE FÔNONS DAS PEROVSKITAS
 $A_2NiB''O_6$ ($A = Sr, Ba$; $B'' = W, Mo$) EM FUNÇÃO DA
TEMPERATURA.**

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

Orientador: Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Eder Nascimento Silva

São Luís

2018

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Correa, Adriano.

Estudo do Espectro de Fônons das Perovskitas $A_2NiB''O_6$
A = Sr, Ba; B'' = W, Mo em Função da Temperatura / Adriano
Correa. - 2018.

66 p.

Coorientador(a): Eder Nascimento Silva.

Orientador(a): Clenilton Costa dos Santo.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Física/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luis,
2018.

1. Acoplamento Spin-Fônons. 2. Espectroscopia Raman.
3. Fônons. 4. Ordenamento Magnético. 5. Perovskitas
duplas. I. Santo, Clenilton Costa dos. II. Silva, Eder
Nascimento. III. Título.

ADRIANO CORREA

**ESTUDO DO ESPECTRO DE FÔNONS DAS PEROVSKITAS
 $A_2NiB''O_6$ ($A = Sr, Ba$; $B'' = W, Mo$) EM FUNÇÃO DA
TEMPERATURA.**

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

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Manoel Carvalho Castro Júnior
Instituto Federal do Maranhão

Prof. Dr. Alan Silva de Menezes
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos (Orientador)
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Eder Nascimento Silva (Coorientador)
Universidade Federal do Maranhão

DEDICATÓRIA

Ao meu Senhor, o Deus Forte, o Príncipe da Paz;
À minha Mãe, Maria Vitória Correa;
À minha família; Ao meu irmão e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado esta oportunidade, por estar presente em cada momento da minha vida e por ter me dado forças para chegar até aqui.

Agradeço aos professores Clenilton Costa dos Santos, Éder Nascimento, Carlos Alberto, Carlos Willian, Eduardo Diniz, Edilberto Oliveira e Antonio Soares, pela contribuição na minha formação acadêmica.

Ao grupo de pesquisa da Universidad Nacional de San Luis (UNSL)-San Luis-Argentina, em especial a M. S. Augsburguer, Carlos Alberto Lopez, S. A. Larregola e Maria del Carmen Viola, J. C. Pedregosa, pelo fornecimento das amostras de perovskitas duplas.

Agradeço aos integrantes do Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância - LEVI, amigos da pós-graduação e graduação em Física da UFMA, pelo devido apoio e convívio.

Agradeço a PPGF - UFMA pela boa administração e apoio necessário e em especial, Josy Moreira, secretária da PPGF, pela paciência, disponibilidade e ajuda prestada.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pelo apoio financeiro e a UFMA pelo espaço, infraestrutura, além de boa administração.

Agradeço novamente a minha mãe, ao meu irmão Adenilton Lino Correa Teixeira, a todos os familiares e amigos por terem me dado o devido apoio e incentivo.

“Não temas, porque eu sou contigo; não te assombres, porque eu sou teu Deus; eu te fortaleço, e te ajudo, e te sustento com a destra da minha justiça”. Isaías 41:10

RESUMO

Nos últimos anos, a comunidade científica dedicada ao estudo na área da física da matéria condensada tem se dedicado ao estudo de materiais do tipo perovskitas óxidas devido ao seu reconhecido potencial tecnológico. O estudo de suas propriedades estruturais e vibracionais têm sido feitas por diversas técnicas, tais como as Difração de Raios-X e Nêutrons e as espectroscopias Raman e o Infravermelho, que se mostram muito sensíveis às mudanças estruturais desses materiais. Este trabalho apresenta um estudo do comportamento dos fônons em função da temperatura, no intervalo de 10 K a 300 K, das perovskitas duplas $A_2N_iB''O_6$ ($A = Sr, Ba$ e $B'' = W, Mo$), por meio da técnica de espectroscopia Raman. É sabido que, à temperatura ambiente, os compostos que contém Estrôncio se cristalizam em uma estrutura tetragonal com grupo espacial $I4/m$ e os que contém Bário cristalizam em uma estrutura cúbica com grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Com base nisso, os espectros Raman a temperatura ambiente foram interpretados por meio da análise do grupo fator em termos dos respectivos grupos espaciais, onde pela primeira vez foi observado os desdobramentos dos fônons duplamente (E_g) e triplamente (T_{2g}) degenerados para a estrutura tetragonal ($I4/m$), que apresenta leve distorção com relação à estrutura cúbica ($Fm\bar{3}m$). Os espectros Raman em função da temperatura apresentam forte indício de acoplamento spin-fônon quando analisados na faixa de temperaturas em que ocorre o ordenamento magnético dessas perovskitas ($T = 70 K$ para o $Ba_2N_iWO_6$, $T = 50 K$ para o $Ba_2N_iMoO_6$, $T = 59 K$ para o $Sr_2N_iWO_6$ e $T = 81 K$ para o $Sr_2N_iMoO_6$).

Palavras-chaves: Fônons, Perovskitas duplas, Espectroscopia Raman e acoplamento spin-fônon.

ABSTRACT

In recent years, the scientific community dedicated to the study in the field of condensed matter physics has been dedicated to the study of materials of the perovskite oxide type due to its recognized technological potential. The study of its structural and vibrational properties have been made by several techniques, such as X-ray Diffraction and Neutrons and Raman and Infrared spectroscopies, which are very sensitive to the structural changes of these materials. This work presents a study of the behavior of the phonons as a function of temperature, in the range of 10 K to 300 K, of the double perovskites $A_2NiB''O_6$ ($A = Sr, Ba$ and $B'' = W, Nb$), by means of Raman spectroscopy technique. It is known that, at room temperature, Strontium-containing compounds crystallize into a tetragonal structure with $I4/m$ space group and those containing Barium crystallize into a cubic structure with space group $Fm\bar{3}m$. Based on this, the Raman spectra at room temperature were interpreted by means of the factor group analysis in terms of the respective space groups, where for the first time the unfolding of the doubly (E_g) and triple (T_{2g}) degenerated phonons for the tetragonal structure, which presents slight distortion with respect to the cubic one. The Raman spectra as a function of temperature presented strong evidence of spin-phonon coupling when analyzed in the temperature range in which the magnetic order of these perovskites occurs ($T = 70$ K for Ba_2NiWO_6 , $T = 50$ K for Ba_2NiMoO_6 , $T = 59$ K for Sr_2NiWO_6 and $T = 81$ K for Sr_2NiMoO_6).

Keywords: Phonons, Double Perovskites, Raman spectroscopy, Spin-phonon coupling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Estrutura da perovskita cúbica $SrTiO_3$, mostrando os octaedros TiO_6 com o cátion Ti^{4+} ocupando o centro do octaedro.....	14
Figura 1.2: Substituições no sítio B dando origem à perovskita complexa ordenada 1:1. Fonte[23].....	15
Figura 1.3: Diagrama esquemático indicando as relações de grupo-subgrupo entre os grupos espaciais das perovskitas complexas com ordenamento 1:1. Fonte [25].....	16
Figura 1.4: Estrutura da perovskita dupla com ordenamento 1:1 mostrando o (a) alinhamento desses grupos ao longo do eixo c e (b) a distorção fora de fase dos octaedros $B'O_6$ e $B''O_6$ no plano ab	18
Figura 2.1: Imagem do almofariz de ágata e reagentes utilizados nas sínteses pelo método de cerâmicos. Fonte [61]......	23
Figura 2.2: Esquema do tratamento térmico realizado durante a síntese do A_2NiWO_6 . Adaptado da fonte[61]......	23
Figura 2.3: Refinamento Rietveld do padrão de DRX a 298K para as amostras (a) Ba_2NiWO_6 e (b) Sr_2NiWO_6 . Fonte [61].....	24
Figura 2.4: Esquema do tratamento térmico realizado durante a síntese do A_2NiMoO_6 . Adaptado da fonte[61]......	26
Figura 2.5: Esquema Refinamento Rietveld do padrão de DRX a 298K para as amostras (a) Sr_2NiMoO_6 (b) Ba_2NiMoO_6 . Fonte[61]......	27
Figura 2.6: Espectrômetro Raman da marca Horiba, modelo iHR550, do Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância (LEVI).....	29
Figura 2.7: Vibrações de grupos moleculares octaedrais XY_6 livres: modos de estiramento e modos de deformação. Fonte: [66]......	32
Figura 2.8: Sequência dos números de onda dos modos vibracionais ν_1, \dots, ν_5 dos octaedros (WO_6 , TeO_6 , UO_6 , MoO_6 , TaO_6 , NbO_6) e das translações da rede $T_1(F_{1u})$, $T_2(F_{1u})$ e $T(F_{2g})$ de várias perovskitas duplas ordenadas como função do fator de tolerância. Fonte: [74]......	33
Figura 3.1: Espectros Raman em temperatura ambiente dos compostos em estudo.	35
Figura 3.2: Desdobramento dos modos $\nu_2(E_g)$ do SNMO(a) e SNWO(b), $\nu_5(F_{2g})$ do SNMO(c) e SNWO(d) e $T(F_{2g})$ do SNMO(e) e SNWO(f) a temperatura ambiente.	Erro!
Indicador não definido.	

Figura 3.3: Espectro Raman do (a) <i>BNMO</i> e (b) <i>BNWO</i> no intervalo de temperatura entre 10 K e 300 K.	40
Figura 3.4: Dependência do número de onda dos modos (a) $\nu_1(A_{1g})$, (b) $\nu_2(E_g)$, (c) $\nu_5(F_{2g})$ e $T(F_{2g})$ com a temperatura para o <i>BNMO</i> ((a) – (d)) e <i>BNWO</i> ((e) – (h)). As curvas vermelhas representam o comportamento puramente anarmônico e as faixas amarelas delimitam a temperatura de Neél (T_N).	41
Figura 3.5: Dependência da largura de linha (Γ) dos modos com a temperatura para o <i>BNMO</i> ((a) – (d)) e <i>BNWO</i> ((e) – (h)). As curvas vermelhas representam o comportamento puramente anarmônico e as faixas amarelas delimitam a temperatura de Neél (T_N).	43
Figura 3.6: Modos vibracionais e ordenamento magnético do íon Ni^{2+} para os compostos $Ba_2NiB''O_6$ ($B'' = Mo, W$). As setas em azul mostram as orientações dos momentos magnéticos e os planos evidenciam a ordem antiferromagnética da estrutura.	44
Figura 3.7: Espectros Raman do (a) <i>SNMO</i> e (b) do do <i>SNWO</i> medido num intervalo entre 10 a 300 K.	45
Figura 3.8: Modos vibracionais e ordenamento magnético dos íons Ni^{2+} para os compostos $Sr_2NiB''O_6$ ($B'' = Mo, W$). As setas em azul mostram as orientações dos momentos magnéticos e os planos evidenciam a ordem ferromagnética no plano e antiferromagnética entre planos da estrutura.	47
Figura 3.9: Dependência dos modos A_g (a), $2\nu_2(A_g+B_g)$ (b) e $2\nu_5(B_g+E_g)$ (c) com a temperatura para o <i>SNMO</i> ((a) – (d)) e <i>SNWO</i> ((e) – (h)). As curvas vermelhas representam o comportamento puramente anarmônico e as faixas amarelas delimitam a temperatura de Neél (T_N).	48
Figura 3.10: Dependência da FWHM dos modos A_g (a), $2\nu_2(A_g+B_g)$ (b) e $2\nu_5(B_g+E_g)$ (c) com a temperatura magnética para o <i>SNMO</i> ((a) – (d)) e <i>SNWO</i> ((e) – (h)). As curvas vermelhas representam o comportamento puramente anarmônico e as faixas amarelas delimitam a temperatura de Neél (T_N).	49
Figura 6.1: Em (a), espalhamento elástico (ou Rayleigh) e, em (b), espalhamento inelástico (ou Raman).	60
Figura 6.2: Representação gráfica das linhas de espectroscopia devido aos espalhamentos Rayleigh e Raman.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Posições atômicas cristalográficas de cada átomo numa perovskita com estrutura cúbica ideal.....	14
Tabela 1.2: Relação entre a notação de Glazer e os possíveis grupos espaciais para a estrutura perovskita convencional e complexa com ordenamento 1:1.	17
Tabela 2.1: Dados cristalográficos, posições (x,y,z), fatores térmicos (B_{iso}) e ocupações (Occ) para a fase Ba_2NiWO_6 a partir de dados de DRX. Estrutura: cúbica. Grupo espacial: $Fm\bar{3}m$. $Z=4$	25
Tabela 2.2: Dados cristalográficos, posições (x,y,z), fatores térmicos (B_{iso}) e ocupações (Occ) para a fase Sr_2NiWO_6 a partir de dados de DRX. Sistema: tetragonal. Grupo espacial $I4/m$, $Z=2$	25
Tabela 2.3: Dados cristalográficos, posições (x,y,z), fatores térmicos (B_{iso}) e ocupações (Occ) para a fase Sr_2NiMoO_6 a partir de dados de DRX. Sistema: tetragonal. Grupo espacial: $I4/m$. $Z = 2$	27
Tabela 2.4: Dados cristalográficos, posições (x,y,z), fatores térmicos (B_{iso}) e ocupações (Occ) para a fase Ba_2NiMoO_6 a partir de dados de DRX. Sistema: cúbico. Grupo espacial: $Fm\bar{3}m$. $Z = 4$	27
Tabela 2.5: Dados cristalográficos das perovskitas duplas $A_2NiB''O_6$	28
Tabela 2.6: Análise do grupo fator para grupos espaciais $Fm\bar{3}m$	30
Tabela 2.7: Análise do grupo fator para grupos espaciais $I4/m$	31
Tabela 2.8: Tabela de correlação para $A_2B'B''O_6$ com grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Raman (R), infravermelho (IR), silencioso(S).	33
Tabela 2.9: Tabela de correlação para $A_2B'B''O_6$ com grupo espacial $I4/m$. Raman (R), infravermelho (IR), silencioso(S).	34
Tabela 2.10: Distribuição dos graus de liberdade das espécies vibracionais (Γ) em termos dos modos translacionais (T), libracionais (L) e internos ($\nu_{(1-6)}$) do octaedro e das representações irredutíveis dos grupos fatores dos grupos espaciais $Fm\bar{3}m$ e $I4/m$	34
Tabela 3.1: Números de ondas em cm^{-1} dos modos Raman para os compostos em estudo.....	37

SUMÁRIO

1	Introdução	13
1.1.1.	Perovskita Simples	13
1.1.2.	Perovskita Complexa	15
1.1.3.	Distorções estruturais e a classificação de Glazer.....	15
2	Metodologia	20
2.1	Método Cerâmico de Altas Temperaturas	21
2.1.1	Síntese do A_2NiWO_6 ($A = Sr, Ba$)	23
2.1.2	Síntese do A_2NiMoO_6 ($A = Sr, Ba$)	25
2.2	Espectroscopia RAMAN	28
2.3	Teoria de Grupos	30
3	Resultados e discussão	35
3.1	Espectros Raman em temperatura ambiente	35
3.2	Espectros Raman em Baixas Temperaturas do $BNWO$ e $BNMO$	40
3.3	Espectros Raman em Baixas Temperaturas do $SNMO$ e $SNWO$	45
4	Conclusões e Perspectivas.....	50
5	Referências	51
6	Apêndice.....	59
6.1	Espectroscopia Raman	59
6.1.1	Efeitos da Temperatura no Espalhamento Raman	62
6.2	Acoplamento Spin-Fônon.....	63

1 Introdução

Em 1839, o químico e mineralogista alemão Gustav Rose descobriu um mineral natural de fórmula química CaTiO_3 e o batizou com o nome de perovskita, em homenagem a Lev Alexeievich Perovsky (um mineralogista russo que serviu como ministro da Administração Interna, sob as ordens de Nicolau I da Rússia). Desde então, materiais com estruturas cristalinas do tipo ABX_3 (onde A e B são cátions e X um ânion), semelhantes à desse mineral, são também identificados por essa designação [1]. Essa designação depois foi estendida a materiais obtidos pela substituição parcial dos cátions dos sítios A e B . Assim, como detalharemos a seguir, as perovskitas podem ser classificadas em simples e complexas, que, por sua vez, essas últimas podem ser ordenadas ou desordenadas. Devido a isso, as propriedades físicas desses materiais podem mudar bastante dependendo do tipo da perovskita, da composição, do método de síntese, etc. Por exemplo, vários compostos dessa família têm sido aplicados como transdutores piezoelétricos e piroelétricos, matriz de lasers, cerâmicas transparentes, chaveadores eletroópticos, geradores de segundo harmônicos, etc. [2–15].

Além disso, tem sido verificado que pequenas alterações podem gerar propriedades físicas completamente diferentes. Portanto, é extremamente importante conhecer em detalhes a estrutura de uma determinada composição e, também, como ela se comporta em determinadas condições como, por exemplo, em função da temperatura ou pressão, pois a melhoria ou descoberta de novas propriedades físicas e composições passa necessariamente por essa etapa. Essas são algumas razões que chamaram a atenção da comunidade científica dedicada ao estudo na área da física da matéria condensada.

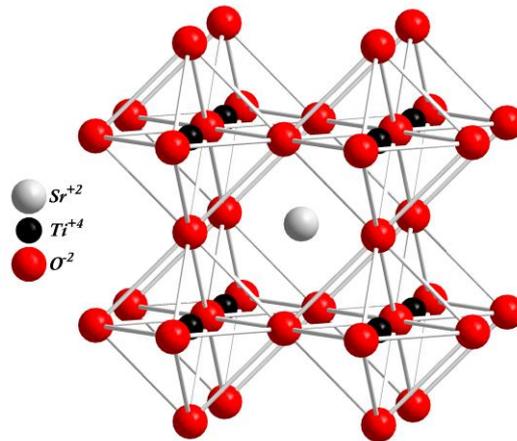
Assim, para um melhor entendimento da estrutura perovskita, vejamos como elas são classificadas e as suas principais diferenças nos tópicos a seguir.

1.1.1. Perovskita Simples

Apesar do nome ter sido originado do mineral natural titanato de cálcio (CaTiO_3), este não apresenta a estrutura classificada como perovskita ideal, que, para estes materiais, deve ser cúbica. O CaTiO_3 possui, na verdade, uma estrutura cristalina ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pnma$ (D_{2h}^{16}), por isso, ele é designado por perovskita simples, enquanto que a estrutura cristalina ideal pertence ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (O_h^1). Um exemplo de material com essa estrutura está mostrado na Figura 1.1, onde $A = Sr^{+2}$, $B = Ti^{+4}$ e $X = O^{-2}$. Neste tipo de estrutura, o sítio A é adequado para

cátions monovalentes, bivalentes ou trivalentes, que podem ser os metais alcalinos, os alcalinos terrosos e as terras raras; já o sítio *B* é adequado para cátions trivalentes, tetravalentes ou pentavalentes; e o sítio *X* para ânions divalentes, como oxigênio e cloro.

Figura 1.1: Estrutura da perovskita cúbica $SrTiO_3$, mostrando os octaedros TiO_6 com o cátion Ti^{4+} ocupando o centro do octaedro.



A estrutura ideal de uma perovskita, portanto, pode ser visualizada como sendo formada por octaedros BX_6 que compartilham os oxigênios das extremidades, criando desta forma um arranjo tridimensional. Percebemos ainda que o átomo do sítio *A* fica rodeado por doze átomos do sítio *X*, formando assim uma estrutura do tipo cubo-octaedral [16]. Assim, para uma perovskita cúbica ideal, as posições de cada átomo, em relação aos eixos cristalográficos, bem como seus respectivos sítios de simetria, estão dispostas na Tabela 1.1, que apresenta também a notação de *Wyckoff* para esses sítios [17].

Tabela 1.1: Posições atômicas cristalográficas de cada átomo numa perovskita com estrutura cúbica ideal.

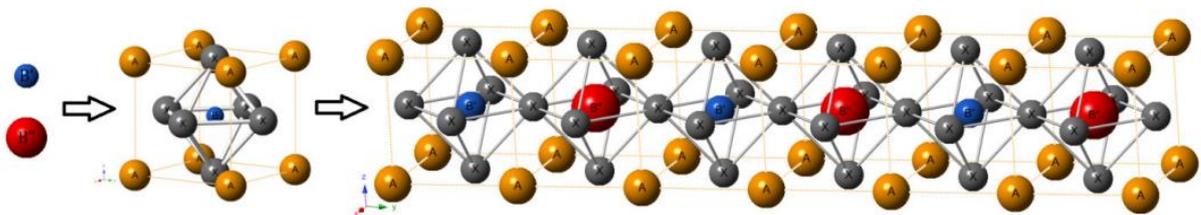
ÍON	SÍTIO DE WYCKOFF	SIMETRIA	COORDENADAS FRACIONADAS
A	1a	m3m	0,0,0
B	1b	m3m	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
X	3c	4/mmm	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

1.1.2. Perovskita Complexa

A possibilidade de substituições parciais na estrutura perovskita simples, no que diz respeito à incorporação de íons metálicos nos sítios A e B , tornou esta estrutura bastante atraente do ponto de vista de aplicações tecnológicas, uma vez que mediante a escolha adequada de cátions pode-se, em princípio, otimizar diversas propriedades físicas. Por exemplo, são bastante sensíveis a substituição total ou parcial dos cátions, devido as mudanças eletrônicas e estruturais que essas substituições provocam. As perovskitas, nas quais ocorre o processo de substituição parcial dos cátions, assume a fórmula geral $A'_y A''_{1-y} B'_x B''_{1-x} O_3$ e são conhecidas como perovskitas complexas [18].

A substituição parcial pode resultar na formação de estruturas ordenadas, nas quais se verifica uma alternância lógica na população dos sítios substituídos, e aquelas desordenadas, onde a distribuição da população torna-se aleatória [19–22]. Dependendo das escolhas dos parâmetros x e y , obtém-se uma variedade de estruturas susceptíveis ao ordenamento estrutural. Este ordenamento estrutural, portanto, depende das características dos íons A' , A'' , B' e B'' , assim como dos raios iônicos, valências, etc. Neste trabalho trataremos de casos em que $y = 0$ e $x = 1/2$ e, ainda, com íons B' e B'' cujos raios iônicos são bem diferentes, para favorecer à obtenção de uma estrutura perovskita complexa ordenada, com ordenamento 1:1 no sítio B . A Figura 1.2 mostra como fica a organização estrutural da perovskita ao longo, do parâmetro de rede.

Figura 1.2: Substituições no sítio B dando origem à perovskita complexa ordenada 1:1. Fonte[23].



1.1.3. Distorções estruturais e a classificação de Glazer

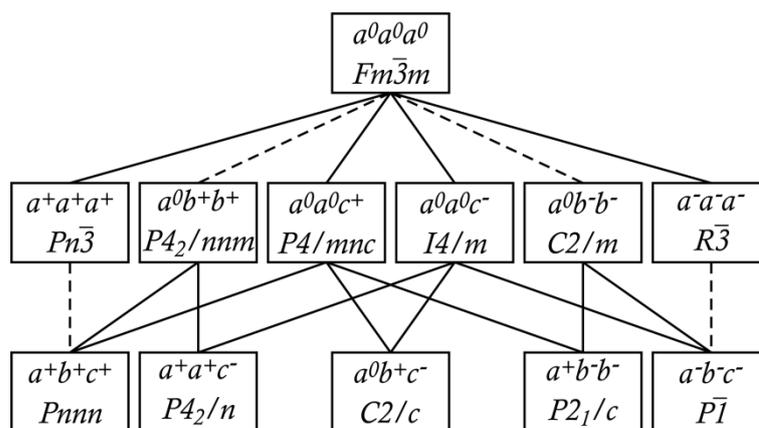
A perovskita ideal recebe a denominação de estrutura *aristotípica*, pela classificação de *Megaw* [24], que representa a estrutura cristalina de mais alta simetria. Quando a perovskita ideal é submetida a variações de pressão ou temperaturas pode resultar na diminuição desta simetria, provocando alterações nas propriedades físicas deste material. As estruturas com menor simetria são denominadas como *heptotípicas*,

que são de interesse dos pesquisadores, pois, dependendo das alterações ocorridas na estrutura, novas propriedades com potencial para aplicações podem surgir.

Em geral as Perovskitas apresentam distorções estruturais que as fazem cristalizar em uma estrutura de menor simetria. Tais distorções podem ser geradas por três mecanismos básicos: *i)* a distorção dos octaedros, que é gerada pelo efeito Jahn-Teller; *ii)* a inclinação ou rotação dos octaedros, que é gerada pela substituição dos íons do sítio *A* por íons de raio iônico diferente; e *iii)* pelo deslocamento dos íons nos sítios *B*. Estes diferentes tipos de distorção podem ocorrer separadamente ou em combinação.

Nas estruturas aristotípicas, as rotações octaedrais podem originar 14 estruturas heptotípicas. Segundo Landau-Lifshitz [25], as perovskitas com ordenamento 1:1 transitam de fase estrutural (1ª e 2ª ordem) segundo as relações entre grupo e subgrupo mostradas na Figura 1.3, onde as linhas tracejadas representam as transições de 2ª ordem.

Figura 1.3: Diagrama esquemático indicando as relações de grupo-subgrupo entre os grupos espaciais das perovskitas complexas com ordenamento 1:1. Fonte [25].



As alterações nos sítios, portanto, provocam modificações na simetria, que resultam em rotações dos octaedros BX_6 . Estas modificações foram estudadas primeiramente por Glazer[26], por este motivo, a classificação das alterações de simetria recebe o nome de classificação de Glazer (ou notação de Glazer). Nesta notação, as rotações em torno de cada eixo são expressas por dois parâmetros: o primeiro, representado por uma letra, indica a magnitude da rotação sobre os eixos [100], [010] e [001], já o segundo parâmetro, representado pelos símbolos +, - e 0, indicam se estas rotações ocorreram em fase (+), fora de fase (-), e se não houve rotação (0), respectivamente, em relação às camadas de octaedros adjacentes. Assim, a notação

$a^+a^+c^-$, por exemplo, indica rotações em fases e magnitudes iguais sobre os eixos [100] e [010] e uma de magnitude diferente e fora de fase sobre o eixo [001][23,26]. Portanto, para representar as modificações, com relação às direções, Glazer elaborou um diagrama esquemático, que representa as possíveis alterações ocorridas ao longo dos eixos. As possíveis distorções tabeladas por Glazer buscam classificar também o grupo espacial a qual uma determinada estrutura pertence, conforme mostra a Tabela 1.2.

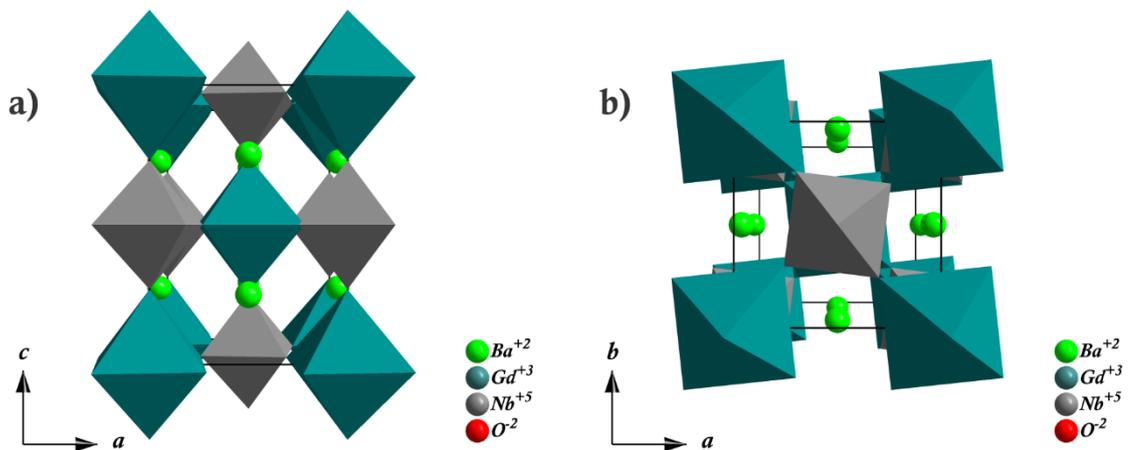
Tabela 1.2: Relação entre a notação de Glazer e os possíveis grupos espaciais para a estrutura perovskita convencional e complexa com ordenamento 1:1.

Nº	SÍMBOLO	GRUPO ESPACIAL	
		CONVENCIONAL	COMPLEXA ORDENADA 1:1
SISTEMA 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	$a^+b^+c^-$	$Pmmm$	$P2/c$
5	$a^+a^+c^-$	$Pmmm$	$P4_2/n$
6	$a^+b^+b^-$	$Pmmm$	$P2/c$
7	$a^+a^+a^-$	$Pmmm$	$P4_2/n$
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	$a^-a^-a^-$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}$
SISTEMA COM DUAS ROTAÇÕES			
15	$a^0b^+c^+$	$Immm$	$Pnnn$
16	$a^0b^+b^+$	$I4/mmm$	$P4_2/nm$
17	$a^0b^+c^-$	$Bmmb$	$C2/c$
18	$a^0b^+b^-$	$Bmmb$	$C2/c$
19	$a^0b^-c^-$	$F2/m11$	$I\bar{1}$
20	$a^0b^-b^-$	$Imcm$	$I2/m$
SISTEMA COM UMA ROTAÇÃO			
21	$a^0a^0c^+$	$C4/mmb$	$P4_2/mnc$
22	$a^0a^0c^-$	$F4/mmb$	$I4/m$
SISTEMA COM ROTAÇÃO NULA			
23	$a^0a^0a^0$	$Pm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$

Para um melhor entendimento das informações contidas na tabela acima, consideremos o seguinte exemplo mostrado na Figura 1.4, uma estrutura perovskita complexa ordenada com ordenamento 1:1. Devido a grande diferença entre os raios iônicos dos íons que se alternam no sítio B, a estrutura cúbica prevista para uma estrutura ideal fica distorcida. Analisando a estrutura, podemos perceber que os octaedros estão

girados fora de fase ao longo do eixo c (direção $[001]$) e, além, disso a estrutura deixa de ser cúbica. Analisando a Tabela 1.2, concluímos, segundo a classificação de Glazer, que houve uma transição estrutura para uma fase menos simétrica, identificada pela notação $a^0a^0c^-$.

Figura 1.4: Estrutura da perovskita dupla com ordenamento 1:1 mostrando o (a) alinhamento desses grupos ao longo do eixo c e (b) a distorção fora de fase dos octaedros $B'O_6$ e $B''O_6$ no plano ab .



Em relação as suas propriedades físicas e aplicabilidade, as perovskitas complexas $A_2B'B''O_6$ ($A = Bi, Sr, Ba, Ca, La, Pr, Nd, Ho$; $B' = Mo, Fe, Ni, Co, Zn, Cu$ e $B'' = Sb, Ta, W, Mo, Mn$) têm chamado bastante atenção da comunidade científica, dedicada ao estudo na área da Física da matéria condensada, devido suas propriedades magnéticas [27–37], magnetoresistivas [38–40], acoplamento spin-fônon [41–43], propriedades elétricas [16,40,44,45], etc. Com relação as propriedades magnéticas dessa família de perovskitas podemos citar a perovskita Ba_2MnMoO_6 que apresenta uma propriedade interessante, um acoplamento magnético-elástico no início do ordenamento antiferromagnético ($T = 11K$). Esse acoplamento foi observado a partir da análise da evolução dos parâmetros de rede em função da temperatura, onde verificou-se que o volume da célula unitária diminuía acentuadamente na temperatura onde o ordenamento antiferromagnético começava a surgir [35]. Numa análise semelhante, o óxido Sr_2MgWO_6 exibiu um coeficiente de expansão térmica negativo em torno da temperatura de 200K, antes da transição de fase estrutural tetragonal-cúbica (que ocorre em $T = 300K$), que não é comum para esses compostos. Na fase cúbica, a rede expande linearmente como esperado [46].

A descoberta da magnetoresistência gigante (diminuição significativa da resistência elétrica em resposta a um campo magnético externo aplicado[47]) à

temperatura ambiente nas perovskitas Sr_2FeMoO_6 [39] e Ca_2FeMoO_6 [48] renovou o interesse nas perovskitas do tipo $A_2B'B''O_6$ ($A = Sr, Ba, Ca, La$; $B' = Mo, Fe, Ni, Co, Cu$ e $B'' = Mo, W$), já que algumas destas foram bastante estudadas desde a década de 60 [30] e foram deixadas de lado por um tempo. As propriedades destas perovskitas são muito sensíveis às mudanças na estrutura desses óxidos [1,29–34,38,45,46,49–58]. Por exemplo, as perovskitas $Sr_2B'WO_6$ ($B' = Ni, Co, Zn, Mg$) são tetragonais a temperatura ambiente e sofrem até duas transições de fases induzidas pela temperatura, da fase tetragonal ($I4/m$) para monoclínica ($P2/m$) e em seguida para a cúbica $Fm\bar{3}m$, ou da fase tetragonal ($I4/m$) para a cúbica $Fm\bar{3}m$ [59]. Quando o cátion B é relativamente pequeno a fase cúbica é alcançada a uma temperatura mais baixa [29,59,60].

Com relação à perovskita multiferroica Sr_2NiMoO_6 , os dados de difração de raios X a temperatura ambiente indicavam que a estrutura possuía simetria tetragonal ($I4/m$) com parâmetros de rede $a = 5,5608(1) \text{ \AA}$ e $c = 7,9191(1) \text{ \AA}$, onde os octaedros $B'O_6$ e $B''O_6$ estão ligados entre si através de seus vértices formando uma rede tridimensional [63]. As medidas de difração de nêutrons realizadas nessa perovskita mostraram novos picos abaixo de $T = 20K$ indicando a presença de um estado ordenado antiferromagnético [29], uma vez que não foi observada transição estrutural para baixas temperaturas [29,45]. Esse ordenamento foi atribuído à formação de uma sub-rede Ni^{2+} ordenada antiferromagneticamente, o que contribuiu para a confirmação da natureza antiferromagnética do Sr_2NiMoO_6 [29,45]. As medidas em função da temperaturas, no intervalo de $T = 20K$ e $T = 600K$, indicaram que essa perovskita sofre uma transição de fase estrutural da fase tetragonal ($I4/m$) para a cúbica ($Fm\bar{3}m$), com parâmetro de rede $a = 7,9019(1) \text{ \AA}$, em aproximadamente $T = 550K$, onde esta transição é associada a rotações fora de fase dos octaedros NiO_6 e MoO_6 ao longo do eixo c [29,45]. Gagulin *et al.* [56] relataram sobre a constante dielétrica e condutividade do Sr_2NiMoO_6 , onde verificaram um pico em sua permissividade elétrica em aproximadamente $T = 463K$. Lufaso *et al.* [55] mostraram uma transição de fase ($I4/m \rightarrow Fm\bar{3}m$) em $T = 503K$ usando dados de difração de Raios-X. Medidas elétricas baseadas no comportamento da constante dielétricas desses compostos indicaram uma transição de fase ($I4/m \rightarrow Fm\bar{3}m$) em aproximadamente $T = 503K$ [53,54].

Com relação as perovskitas $Ba_2NiB''O_6$ ($B'' = Mo, W$), medidas de difração de nêutron e magnéticas confirmaram a natureza antiferromagnética destas amostras [30,32,44,61].

Apesar de haver na literatura diversos trabalhos sobre as propriedades estruturais e magnéticas das perovskitas do tipo $A_2NiB''O_6$ ($A = Sr, Ba$; $B'' = Mo, W$), apenas Manoun *et al.* [33] e Liegeois-Duyckaerts e Tarte [28] reportaram estudos por espectroscopia Raman nas perovskitas Sr_2NiWO_6 e Ba_2NiWO_6 , respectivamente. Porém, os modos vibracionais do tipo ν_2 (estiramento anti-simétrico do octaedro WO_6) não foram observados nas perovskitas duplas Ba_2NiWO_6 estudadas na referência [28]. Com relação as perovskitas Sr_2NiMoO_6 e Ba_2NiMoO_6 , até onde pudemos verificar, não há trabalhos relacionados a medidas Raman reportados.

Em relação a aplicações das perovskitas duplas ordenadas $A_2NiB''O_6$ ($B'' = Mo, W$) estudadas neste trabalho, recentemente verificou-se que a perovskita dupla $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$ poderia ser utilizada como material ânodo de célula de combustível de óxido sólido, com uma espessura de $L = 300 \mu m$ $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,3}O_{3-\delta}$ como eletrólito e $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ como cátodo. Através de dados obtidos de medidas elétricas e térmicas, verificou-se que o $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$ possuía, entre outras características, elevada densidade de potência, boa condutividade térmica e elétrica, coeficiente de expansão térmica quase linear no intervalo de temperatura estudado e não houve reação química entre o ânodo e o eletrólito [62]. Com relação as outras estruturas ainda não existem aplicações conhecidas.

O principal objetivo deste trabalho consiste em analisar os espectros vibracionais das perovskitas duplas $A_2NiB''O_6$ ($A = Sr, Ba$ e $B'' = Mo, W$), por meio da técnica de espectroscopia Raman em função da temperatura. Com a variação da temperatura esperamos confirmar as transições estruturais verificadas por outras técnicas experimentais e, também, detectar possíveis alterações no comportamento dos fônons em baixas temperaturas, possivelmente associados ao acoplamento spin-fônon, pois, como foi verificado nos estudos mencionados acima, as amostras em estudo apresentam mudança de estado magnético (paramagnético \rightarrow antiferromagnético) nesse intervalo de temperatura ($T = 48 K$ a $81 K$).

2 Metodologia

Neste capítulo mostraremos alguns detalhes do processo de síntese dos materiais em estudo, além da descrição do aparato experimental utilizado para estudo dos modos vibracionais.

As etapas de síntese dos compostos estudados neste trabalho foram inteiramente realizados pelos pesquisadores (professores e alunos de pós-graduação) Jose Pedregosa, Maria del Carmen viola, M. S. Augsburg, Sebastian Larregola, Ruben Pinnacae Carlos Lopez do grupo de pesquisa do departamento Química da Faculdade de Química, Bioquímica e Farmácia da Universidade Nacional de San Luís (Argentina) e a técnica utilizada foi a de reação de estado sólido através do método de síntese por cerâmicos.

2.1 Método Cerâmico de Altas Temperaturas

O primeiro passo no processo de síntese pelo método cerâmico de altas temperaturas consiste em estipular a reação estequiométrica. Feito o balanceamento da reação, o passo seguinte consiste na realização da moagem por várias horas. A moagem tem como função, promover a homogeneização do tamanho das partículas envolvidas na reação diminuindo as distâncias de difusão do íon necessária à reação de síntese, além de promover a mistura dos mesmos. Álcool Polivinílico(PVA) é usado durante a moagem como aglutinante. Em alguns casos é necessária a eliminação do líquido remanescente; para isso, é realizada a secagem dos reagentes após a moagem.

Para estipularmos uma rampa de calcinação é realizada a técnica de análise térmica diferencial nos reagentes. Esta técnica é importante, pois permite obter respostas térmicas para a reação, onde são verificadas as temperaturas ideais para calcinação.

O processo de calcinação consiste na queima dos reagentes, ou seja, no fornecimento de energia térmica para promover uma maior interação e difusão entre os reagentes. Experimentalmente, a calcinação é realizada da seguinte forma: colocam-se os reagentes em um cadinho de alumínio, em seguida em um forno. Durante a queima dos reagentes é colocado ar dentro do forno, para que a atmosfera em seu interior fique razoavelmente oxigenada. Isso garante que a estequiometria seja obedecida, caso contrário poderia ter a formação de subfase (fase incompleta) ou fase espúria (fases desconhecidas).

Após a calcinação é realizada a sinterização do material. Para isso é feito o pastilhamento do mesmo, que consiste na compressão dos reagentes em uma pastilha. Neste caso, os reagentes são colocados dentro de um pastilhador e prensados com auxílio de uma prensa uniaxial. Esse procedimento tem como função diminuir a distância de

difusão do íon necessária à reação, reduzindo os buracos entre as partículas reagentes, promovendo uma maior densificação do material.

Após a prensagem das amostras, as mesmas são novamente submetidas a outro tratamento térmico conhecido como sinterização. Nesse caso as temperaturas são maiores que as utilizadas no processo de calcinação. Antes de realizarmos a sinterização colocamos uma pequena quantidade de massa de sacrifício em cima de uma superfície de alumina; em seguida a pastilha prensada é colocada em cima da “massinha”. Isso porque acima de $T = 1100K$, a reação da alumina ($P_F = 933,15K$) com a pastilha poderia causar a contaminação do material, então a função da massa de sacrifício é garantir que a pastilha fique intacta. Feito isto, tampa-se a amostra com um cadinho de platina e utiliza-se novamente um forno controlado para realizar o aquecimento.

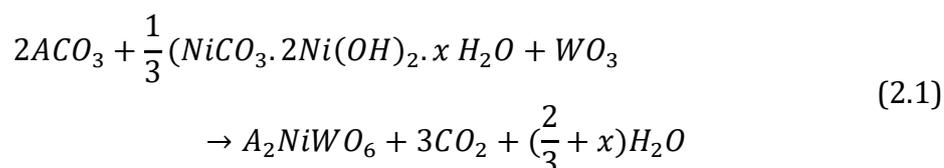
As sínteses dos compostos estudados neste trabalho foram realizadas pelo método cerâmico. Cada uma destas preparações foi sempre cuidadosamente elaborada, padronizando todas as etapas. As moagens foram realizadas em cada etapa a fim de alcançarmos satisfatório contato entre grãos para obtermos o máximo de difusão. Os reagentes (carbonatos e/ou óxidos) foram misturados e homogeneizados em um almofariz de ágata, a seguir a mistura foi transferida para um cadinho de platina (Pt) e introduzida no forno aquecido. As relações estequiométricas para estes compostos, tomando como base óxidos dos cátions envolvidos, foram sempre 2:1:1 para as amostras ($A_2B'B''O_6$). Para cada composto foi testado em diferentes temperaturas até obter fases livres de impurezas. Os processos de moagem e de mistura são muito importantes para esse método para obter uma combinação íntima de reativos levando a uma obtenção de um produto com maior pureza (Figura 2.1). Através desta síntese foram obtidos resultados muito bons, embora, em alguns casos, as temperaturas finais terem sido muito elevadas ($T = 1300K$). A identificação da fase e caracterização das amostras foram realizadas por DRX (Cu, $K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$) usando um difratômetro Rigaku D-MAX-IIIC.

Figura 2.1: Imagem do almofariz de ágata e reagentes utilizados nas sínteses pelo método de cerâmicos. Fonte [61].



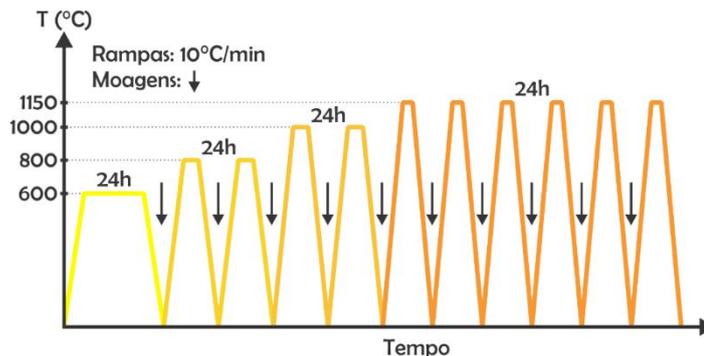
2.1.1 Síntese do A_2NiWO_6 ($A = Sr, Ba$)

As fases estudadas, Sr_2NiWO_6 e Ba_2NiWO_6 , foram obtidas por reação de estado sólido, usando como reagentes ACO_3 ($A=Sr, Ba$), $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot xH_2O$ e WO_3 , de alta pureza. Esses reagentes foram misturados numa proporção 2:1:1 e posteriormente moídos em cadinho de ágata. A reação proposta para essa síntese é:



A mistura foi calcinada em cápsula de platina a 600, 800 e 1000 °C, por 24h, a cada temperatura realizando moagens intermediárias entre os tratamentos térmicos. Em seguida, o produto obtido foi tratado 1150 °C em quatro etapas de 6h, cada uma com moagens ao final de cada passo. O processo de calcinação empregado pode ser visualizado na Figura 2.2, que é uma adaptação da que está na referência [62]. Com relação aos estados de oxidação pode-se prever que a configuração mais provável, considerando as condições de síntese, é: $(A^{2+})_2(Ni^{2+})(W^{6+})O_6$.

Figura 2.2: Esquema do tratamento térmico realizado durante a síntese do A_2NiWO_6 . Adaptado da fonte[61].



A identificação das fases e caracterização das amostras foi realizada por DRX (Cu $K\alpha = 1.5418\text{\AA}$), usando um difratômetro Rigaku D-MAX-IIx. Os padrões foram refinados pelo método Rietveld usando o programa de refinamento FULLPROF [63,64]. Para todas as amostras foram encontrados vestígios menores 10% de fases espúrias. Para os compostos a base de Tungstênio as subfases foram 9,2% de Sr_2WO_5 e 9,7% de Ba_2WO_5 para Sr_2NiWO_6 (SNWO) e Ba_2NiWO_6 (BNWO), respectivamente. Onde verifica-se que estas subfases não apresentam propriedades magnéticas, uma vez que não contém Ni^{2+} sendo este responsável pelo ordenamento magnético nas estruturas. Logo estas subfases não influenciam no comportamento magnéticos das perovskitas Sr_2NiWO_6 e Ba_2NiWO_6 . Os modelos utilizados para ajustar os padrões dessas fases são: aquelas com *Sr* numa estrutura tetragonal, com grupo espacial $I4/m$ e aquelas com *Ba* numa estrutura cúbica, com grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Nas Figura 2.3(a) e (b) podemos observar os resultados dos refinamentos realizados nos difratogramas e na Tabela 2.1 e na Tabela 2.2, os dados obtidos a partir do refinamento [61].

Figura 2.3: Refinamento Rietveld do padrão de DRX a 298K para as amostras (a) Ba_2NiWO_6 e (b) Sr_2NiWO_6 . Fonte [61].

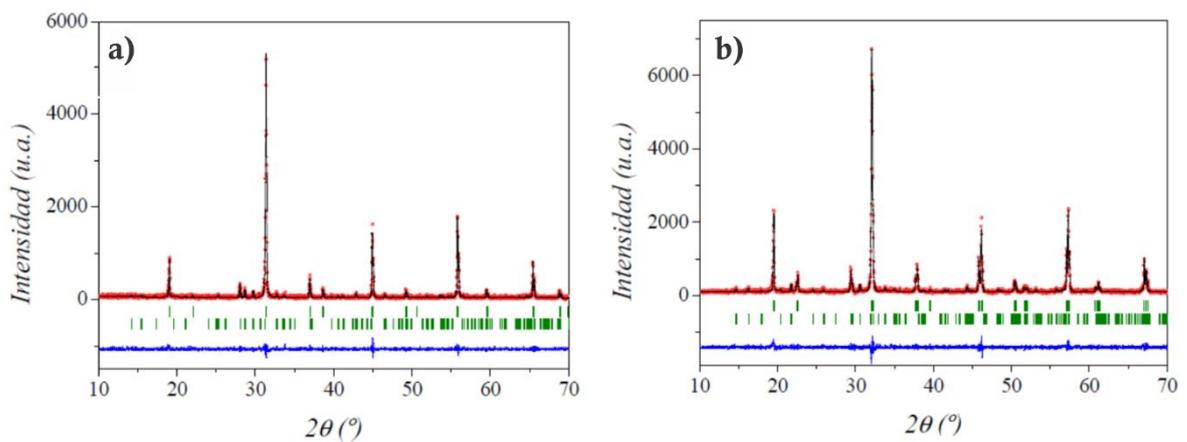


Tabela 2.1: Dados cristalográficos, posições (x,y,z), fatores térmicos (B_{iso}) e ocupações (Occ) para a fase Ba_2NiWO_6 a partir de dados de DRX. Estrutura: cúbica. Grupo espacial: $Fm\bar{3}m$. $Z=4$.

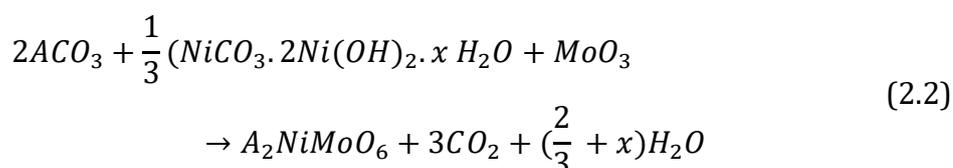
Átomo	Sítio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	$B_{iso}/\text{Å}^2$	Occ
Ba^{2+}	8c	0,25	0,25	0,25	0,4(2)	1
Ni^{2+}	4a	0	0	0	2,0(6)	1
W^{6+}	4b	0,5	0,5	0,5	0,3(2)	1
O^{2-}	24e	0,260(3)	0	0	1,2	1
$R_p = 16,1\%$; $R_{wp} = 22,8\%$; $R_{exp} = 10,3\%$; $\chi^2 = 4,8$; $R_{Braag} = 4,45\%$						

Tabela 2.2: Dados cristalográficos, posições (x,y,z), fatores térmicos (B_{iso}) e ocupações (Occ) para a fase Sr_2NiWO_6 a partir de dados de DRX. Sistema: tetragonal. Grupo espacial $I4/m$, $Z=2$.

Átomo	Sítio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	$B_{iso}/\text{Å}^2$	Occ
Sr^{2+}	4d	0	0,5	0,25	0,9(1)	1
Ni^{2+}	2b	0	0	0,5	0,7(3)	1
W^{6+}	2a	0	0	0	0,4(2)	1
O^{2-}	4e	0	0	0,243(3)	1,2	1
O^{2-}	8h	0,268(3)	0,220(3)	0	1,2	1
$R_p = 11,7\%$; $R_{wp} = 16,0\%$; $R_{exp} = 7,2\%$; $\chi^2 = 4,9$; $R_{Braag} = 3,44\%$						

2.1.2 Síntese do A_2NiMoO_6 ($A = Sr, Ba$)

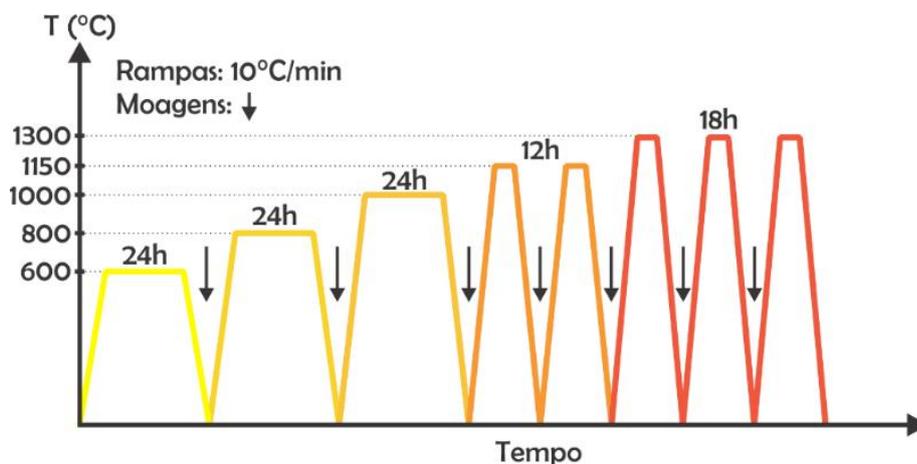
As fases estudadas, Sr_2NiMoO_6 e Ba_2NiMoO_6 , foram obtidas também por reação de estado sólido, usando como reagentes ACO_3 ($A = Sr, Ba$), $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot xH_2O$ e MoO_3 , de alta pureza. Esses reagentes foram misturados numa proporção 2:1:1 e posteriormente moídos em cadinho de ágata. A reação proposta para essa síntese é:



A mistura foi calcinada em cápsula de platina a 600, 800 e 1000 °C, por 24h, a cada temperatura realizando moagens intermediárias entre os tratamentos térmicos. Em

seguida, se realizaram duas etapas de 6h a 1150 °C e, para finalizar o processo de síntese, foi necessário levar a mistura a 1300 °C em três etapas de 6h para diminuir as impurezas, já que para os compostos contendo molibdênio as impurezas observadas foram de 4,4% de $Sr_{11}MoO_{23}$ para Sr_2NiMoO_6 (SNMO) e 6,8% de $BaMoO_4$ e 4,1% de MoO_3 para Ba_2NiMoO_6 (BNMO), identificadas por DRX. Onde verifica-se que estas subfases não apresentam propriedades magnéticas, uma vez que não contém Ni^{2+} sendo este responsável pelo ordenamento magnético nas estruturas. Logo estas subfases não influenciam no comportamento magnéticos das perovskitas Sr_2NiMoO_6 e Ba_2NiMoO_6 . A Figura 2.4 mostra o esquema de aquecimento durante a síntese.

Figura 2.4: Esquema do tratamento térmico realizado durante a síntese do A_2NiMoO_6 . Adaptado da fonte[61].



A identificação das fases e caracterização das amostras foi realizada por DRX ($Cu\ K\alpha = 1.5418\text{Å}$), Usando um difratômetro Rigaku D-MAX-IIIX Os padrões foram refinados pelo método Rietveld usando o programa de refinamento FULLPROF [63,64]. Os modelos utilizados para ajustar os padrões dessas fases são: aquelas com Sr numa estrutura tetragonal, com grupo espacial $I4/m$ [87] e aquelas com Ba numa estrutura cúbica, com grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Nas Figura 2.5(a) e (b) podemos observar os resultados dos refinamentos dos difratogramas e, nas Tabela 2.3 e Tabela 2.4, os dados obtidos apartir do refinamento [61].

Figura 2.5: Esquema Refinamento Rietveld do padrão de DRX a 298K para as amostras (a) Sr_2NiMoO_6 (b) Ba_2NiMoO_6 . Fonte[61].

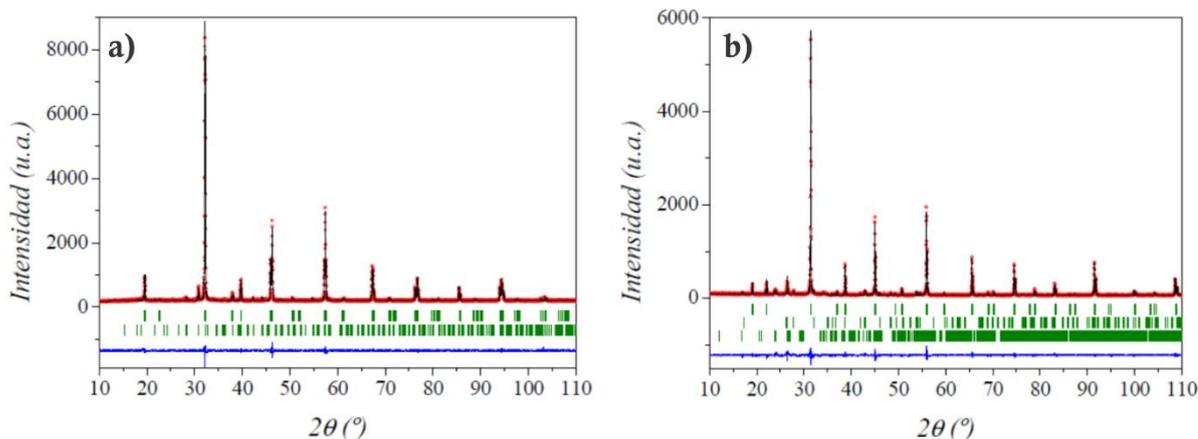


Tabela 2.3: Dados cristalográficos, posições (x,y,z), fatores térmicos (B_{iso}) e ocupações (Occ) para a fase Sr_2NiMoO_6 a partir de dados de DRX. Sistema: tetragonal. Grupo espacial: $I4/m$. $Z = 2$.

Átomo	Sítio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	$B_{iso}/\text{Å}^2$	Occ
Sr^{2+}	4d	0	0,5	0,25	0,65(7)	1
Ni^{2+}	2b	0	0	0,5	0,4(1)	1
Mo^{6+}	2a	0	0	0	0,3(1)	1
O^{2-}	4e	0	0	0,241(1)	0,3(2)	1
O^{2-}	8h	0,266(1)	0,205(2)	0	1,03(3)	1
$R_p = 4,10\%$; $R_{wp} = 5,27\%$; $R_{exp} = 6,22\%$; $\chi^2 = 0,72$; $R_{Braag} = 1,83\%$						

Tabela 2.4: Dados cristalográficos, posições (x,y,z), fatores térmicos (B_{iso}) e ocupações (Occ) para a fase Ba_2NiMoO_6 a partir de dados de DRX. Sistema: cúbico. Grupo espacial: $Fm\bar{3}m$. $Z = 4$.

Átomo	Sítio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	$B_{iso}/\text{Å}^2$	Occ
Ba^{2+}	8c	0,25	0,25	0,25	0,25(3)	1
Ni^{2+}	4a	0	0	0	0,6(1)	1
Mo^{6+}	4b	0,5	0,5	0,5	0,1(1)	1
O^{2-}	24e	0,2651(9)	0	0	0,4(1)	1
$R_p = 7,40\%$; $R_{wp} = 9,70\%$; $R_{exp} = 10,08\%$; $\chi^2 = 0,93$; $R_{Braag} = 2,6\%$						

A Tabela 2.5 abaixo resume as principais informações cristalográficas para as perovskitas duplas em estudo. Chamamos a atenção para a magnitude dos chamados ângulos de inclinação(δ), que é o giro dos octaedros em torno de algum eixo. Tomando

como referência a estrutura cúbica é encontra através dos ângulos $Ni-O-B''$ ($\alpha = 166.0^\circ$ para o *SNMO* e $\alpha = 169.0^\circ$ para o *SNWO*), com $\delta = (180 - \alpha)/2 = 7,0$ para o *SNMO* e 5,5 para o *SNWO*.

Tabela 2.5: Dados cristalográficos das perovskitas duplas $A_2NiB''O_6$.

Parâmetros	<i>BNMO</i>	<i>SNMO</i>	<i>BNWO</i>	<i>SNWO</i>
$a(\text{Å})$	8,0452	5,5473	8,0618	5,5828
$c(\text{Å})$	-	7,8970	-	7,9150
$c/a\sqrt{2}$ *	-	1,0060	-	1,0025
$\delta(deg)\#$	0	7,0	0	5,5
$V_c(\text{Å}^3)$	520,72	242,67	523,96	244,43
$V_p(\text{Å}^3)$	130,20	121,34	131,00	122,22
$\langle A-O \rangle(\text{Å})$	2,847 ^(a)	2,774 ^(a)	2,851 ^(a)	2,779 ^(a)
	-	2,788 ^(b)	-	2,792 ^(b)
$\langle Ni-O \rangle(\text{Å})$	2,097 ^(a)	2,040 ^(a)	2,096 ^(a)	2,034 ^(a)
	-	2,027 ^(b)	-	2,021 ^(b)
$\langle B''-O \rangle(\text{Å})$	1,927 ^(a)	1,909 ^(a)	1,935 ^(a)	1,923 ^(a)
	-	1,919 ^(b)	-	1,927 ^(b)

* medida da cubicidade da métrica da rede.

Ângulo de inclinação.

(a) e (b) são as distâncias em relação oxigênio apical e basal do octaedro, respectivamente.

V_c e V_p denotam o volume das células convencionais e primitivas, respectivamente.

2.2 Espectroscopia RAMAN

A técnica de espectroscopia Raman se baseia no espalhamento inelástico da luz. Essa técnica é reconhecidamente uma das principais ferramentas de análise e identificação estrutural, pois as informações coletadas permitem uma análise mais profunda dos materiais. Por isso, esta técnica é uma das mais indicadas e usadas para análise de transições de fases estruturais, principalmente quando esta transição é de segunda ordem, pois muitas vezes ocorre de forma sutil, ou é devido a efeitos de ordem-desordem, e é justamente esta mudança sutil que pode ser capitada pela espectroscopia Raman.

O processo Raman é considerado um efeito de espalhamento de radiação de baixa eficiência. Para que o sinal Raman seja detectado é necessária a utilização de detectores de alta sensibilidade. Os detectores mais utilizados em espectrômetros Raman são as câmaras CCD (Charge-Coupled Device), em especial as refrigeradas com itrogênio líquido (que diminui a interferência vibracional das moléculas do próprio equipamento de detecção, reduzindo assim, o ruído térmico) que fotografa toda a faixa espectral da radiação que sai do monocromador. Os CCD's (Charge-Coupled Device) são detectores de silício que convertem fótons em sinais elétricos.

Como a energia dos modos vibracionais do material que participam do processo Raman é muito pequena é de se esperar que a diferença entre as frequências da radiação incidente e espalhada seja bem sutil. Para que se possa identificar a modificação da energia da radiação incidente provocada pelo processo de espalhamento inelástico é necessário que a radiação colhida pelo espectrômetro seja difratada em grandes ângulos [65].

Com relação aos espectros Raman obtidos neste trabalho, as medidas foram realizadas em um espectrômetro Raman da marca Horiba, modelo iHR550 (Figura 2.6) acoplado a um microscópio confocal, equipado com uma objetiva de 20X de longa distância de trabalho ($WD = 20,4\text{mm}$). As amostras foram excitadas por um laser de He-Ne (marca MELLES GRIOT) de comprimento de onda de $\lambda = 632,8\text{nm}$ e coletado através de fibras óticas e detectado através de uma CCD Synapse com resolução espectral de $\bar{\lambda} = 2\text{ cm}^{-1}$ resfriada termoeletricamente (Efeito Peltier) a $T = -60^\circ\text{C}$. A potência nominal do laser é de $P = 12\text{ mW}$, resultando na superfície uma potência menor que $P = 2\text{ mW}$. As medidas do espectro Raman foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e de Impedância do Departamento de Física da Universidade Federal do Maranhão.

Figura 2.6: Espectrômetro Raman da marca Horiba, modelo iHR550, do Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância (LEVI).



2.3 Teoria de Grupos

Em geral o uso da teoria de grupos é necessário para prever se um modo é ativo no Raman ou infravermelho. Conforme mencionado no Apêndice 6.1, para um modo vibracional ser ativo na espectroscopia Raman é necessário que o ocorra variação em pelo menos uma componente do tensor polarizabilidade com relação a um modo normal de vibração ($d\alpha_{ij}/dq$). No caso do espalhamento Raman o tensor de polarizabilidade tem seis componentes: α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} , α_{xy} , α_{xz} , e α_{yz} [65,67]. Portanto, o calculo do número de modos vibracionais no centro da primeira zona de Brillouin em termos das representações irreduzíveis dos grupos pontuais é realizado usando-se o método de análise do grupo fator, proposto por Rousseau et al. [68].

Os resultados para as estruturas das perovskitas duplas, objeto de estudo, estão mostrados na Tabela 2.6 e na Tabela 2.7, onde as duas primeiras colunas correspondem as espécies de átomos e suas respectivas simetria e ocupações de sítios (na notação de *Wyckoff*) na célula unitária. A terceira coluna mostra a distribuição dos graus de liberdade em termos das representações irreduzíveis dos grupos fatores. Para cada grupo espacial, são fornecidos separadamente as distribuições dos modos vibracionais que são ativos nas espectroscopias Raman (Γ_{Raman}) e infravermelho ($\Gamma_{Infravermelho}$), assim como os modos silenciosos ($\Gamma_{Silenciosos}$) e acústicos ($\Gamma_{Acústicos}$).

Tabela 2.6: Análise do grupo fator para grupos espaciais $Fm\bar{3}m$.

Íon	Simetria/Sítios de Wyckoff	Representações Irreduzíveis
Cúbica (O_h)		
Ba^{2+}	$T_d/8c$	$F_{1u} \oplus F_{2g}$
Ni^{2+}	$O_h/4a$	F_{1u}
B''^{6+}	$O_h/4b$	F_{1u}
O^{2-}	$C_{4v}/24e$	$A_{1g} \oplus E_g \oplus F_{1g} \oplus 2F_{1u} \oplus F_{2g} \oplus F_{2u}$
$\Gamma_{Total} = A_{1g} \oplus E_g \oplus F_{1g} \oplus 5F_{1u} \oplus 2F_{2g} \oplus F_{2u}$ $\Gamma_{Raman} = A_{1g} \oplus E_g \oplus 2F_{2g} ; \Gamma_{Infravermelho} = 4F_{1u}$ $\Gamma_{Acústicos} = F_{1u} ; \Gamma_{Silenciosos} = F_{1g} \oplus F_{2u}$		

Tabela 2.7: Análise do grupo fator para grupos espaciais $I4/m$.

Íon	Simetria/Sítios de Wyckoff	Representações Irredutíveis
Tetragonal (C_{4h})		
Sr^{2+}	$S_4/4d$	$A_u \oplus B_g \oplus E_g \oplus E_u$
Ni^{2+}	$C_{4h}/2a$	$A_u \oplus E_u$
B''^{6+}	$C_{4h}/4a$	$A_u \oplus E_u$
O^{2-}	$C_4/4e$	$A_g \oplus A_u \oplus E_g \oplus E_u$
O^{2-}	$C_s/8h$	$2A_g \oplus A_u \oplus 2B_g \oplus B_u \oplus E_g \oplus 2E_u$
$\Gamma_{Total} = 3A_g \oplus 5A_u \oplus 3B_g \oplus B_u \oplus 3E_g \oplus 6E_u$ $\Gamma_{Raman} = 3A_g \oplus 3B_g \oplus 3E_g : \Gamma_{infravermelho} = 4A_u \oplus 5E_u$ $\Gamma_{Acústicos} = A_u \oplus E_u : \Gamma_{Silenciosos} = B_u$		

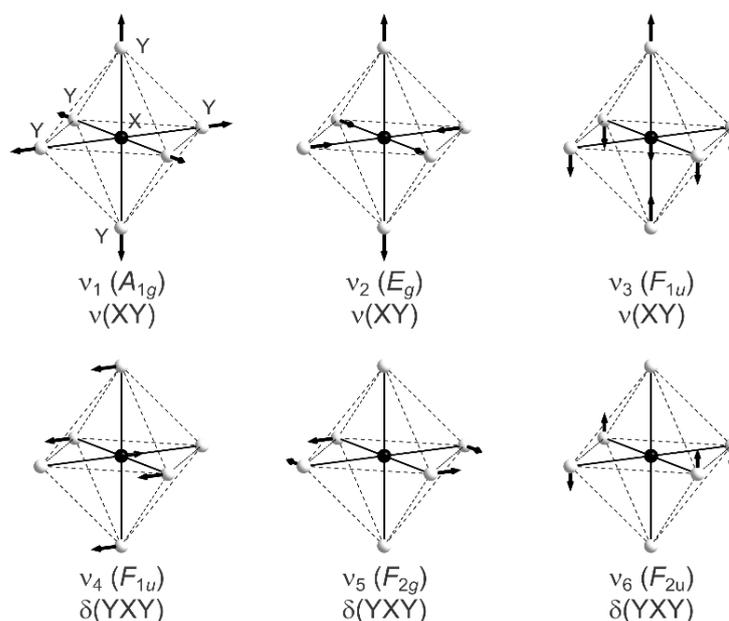
Para extrair maiores informações do espectro vibracional, iremos analisar os modos dos grupos moleculares presentes na estrutura cristalina. Os espectros Raman e infravermelho de muitos óxidos de perovskitas duplas ordenadas com $A = Sr, Ba$ e Pb ; $B' = Mg, Ni, Co, Zn, Cd$ e Ca e $B'' = W, Mo, Tu$ e U , foram medidos [69]. Todos estes compostos possuem grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Nestas perovskitas, ambos os espectros, Raman e infravermelho, são caracterizados por quatro bandas bem definidas. Estes autores associaram as bandas de altos números de onda ($\nu > 350 \text{ cm}^{-1}$) em ambos os espectros, Raman e infravermelho, as vibrações quase isoladas dos íons de oxigênio nos octaedros $B''O_6$, enquanto os modos de baixo número de onda foram classificados como translacionais (externos).

Uma classificação bastante usada no estudo de perovskitas duplas ordenadas do tipo $A_2B'B''O_6$ [69], que se aplica bem ao nosso caso, tem como base o fato de que as ligações do tipo $B''-O$, onde B'' representa cátions com estado de oxidação 6^+ , são mais fortes que as ligações $B'-O$, onde B' representa cátions com estado de oxidação $2+$, visto que, devido ao maior estado de oxidação a interação com o oxigênio é mais forte no primeiro caso. Assim, pode-se pensar na estrutura como sendo composta de uma rede de octaedros quase isolados $B''O_6$ mais duas sub-redes de cátions A e B . Dessa forma, os octaedros $B''O_6$ são os principais responsáveis pelas vibrações na estrutura. Conclusão reforçada pelo fato de não ter sido observado evidências das vibrações do octaedro NiO_6 [70] nos espectros Raman em estudo, que são esperadas em torno de 156, 209, 399 e 451 cm^{-1} . Lembrando que se deve saber qual a simetria do octaedro livre com suas representações irredutíveis, ou seja, quantos e quais tipos de modos internos são permitidos num octaedro livre para depois realizar cálculos de teoria de grupo baseado numa redução de simetria do octaedro dentro da célula unitária, correlacionando com a

estrutura cristalina das perovskitas duplas ordenadas. Isso porque quando um octaedro é colocado numa estrutura cristalina, a interação deste com o campo cristalino provoca deformações reduzindo sua simetria. Daí a ideia de fazer a correlação entre a simetria do octaedro livre, sua simetria no cristal e a simetria da célula unitária. É com base nisso que toda a discussão do espectro vibracional das perovskitas duplas de ordem 1:1 será feita.

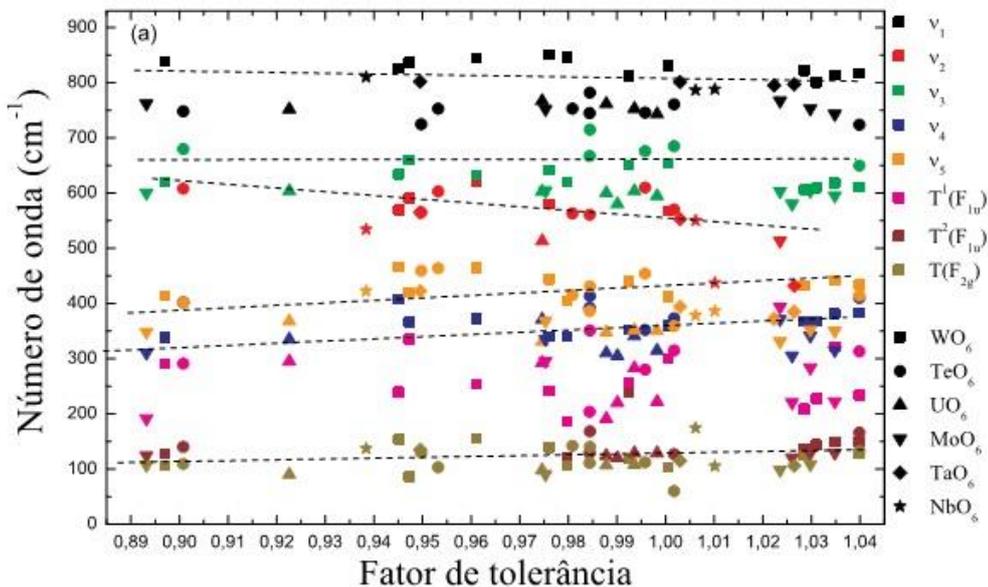
Uma notação comumente usada para representar os modos vibracionais de um determinado grupo molecular é do tipo ν_i , proposta por Herzberg [71]. Neste caso, seis possibilidades para os modos internos do octaedro $B''O_6$, que são: $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$ e $\nu_3(F_{1u})$ são os modos de estiramento das ligações $B''-O$; $\nu_4(F_{1u})$, $\nu_5(F_{2g})$ e $\nu_6(F_{2u})$ são modos de deformação dos ângulos $O-B''-O$. A Figura 2.7 mostra as vibrações de grupos moleculares do tipo octaedrais XY_6 livres.

Figura 2.7: Vibrações de grupos moleculares octaedrais XY_6 livres: modos de estiramento e modos de deformação. Fonte: [66].



A Figura 2.8 mostra a sequência dos números de onda dos modos de estiramento ν_1 , ν_2 e ν_3 , dos modos de deformações angulares ν_4 e ν_5 e dos modos da rede $T_1(F_{1u})$, $T_2(F_{1u})$ e $T_3(F_{2g})$ de várias perovskitas duplas ordenadas. As energias dos modos foram obtidas das referências [69,72,73].

Figura 2.8: Sequência dos números de onda dos modos vibracionais ν_1, \dots, ν_5 dos octaedros (WO_6 , TeO_6 , UO_6 , MoO_6 , TaO_6 , NbO_6) e das translações da rede $T_1(F_{1u})$, $T_2(F_{1u})$ e $T(F_{2g})$ de várias perovskitas duplas ordenadas como função do fator de tolerância. Fonte: [74].



A distribuição dos modos internos é feita utilizando-se a tabela de correlação, proposto por Rousseau [68], este método permite fazer vários diagramas de correlação correspondentes a cada uma das estruturas referidas. A Tabela 2.8 e a Tabela 2.9 mostram os diagramas de correlação dos modos internos dos octaedros nas duas estruturas $Fm\bar{3}m$ e $I4/m$ das perovskitas duplas. T e L referem-se aos modos translacionais e libracionais, este último vindo das pequenas rotações dos octaedros.

Tabela 2.8: Tabela de correlação para $A_2B'B''O_6$ com grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Raman (R), infravermelho (IR), silencioso(S).

Íon/sim. íon livre	Sim. Sítio	Sim. cel. unit.	Modos vibracionais - atividade
A/-	cT_d (8)	O_h	
	(T) F_2	A_{1g}	$1A_{1g} (\nu_1) - R$
B'/-	aO_h (4)	E_g	$1E_g (\nu_2) - R$
	(T) F_{1u}	F_{1g}	$1F_{1g} (L) - S$
$B''O_6/O_h$	bO_h (4)	F_{1u}	$5F_{1u} (2T, \nu_3, \nu_4, ac) - IR$
$(\nu_1) A_{1g}$	A_{1g}	F_{2g}	$2F_{2g} (T, \nu_5) - R$
$(\nu_2) E_g$	E_g	F_{2u}	$1F_{2u} (\nu_6) - S$
(R) F_{1g}	F_{1g}		
$(T, \nu_3, \nu_4) 3F_{1u}$	F_{1u}		
$(\nu_5) F_{2g}$	F_{2g}		
$(\nu_6) F_{2u}$	F_{2u}		

Tabela 2.9: Tabela de correlação para $A_2B'B''O_6$ com grupo espacial $I4/m$. Raman (R), infravermelho (IR), silencioso(S).

Íon/sim. íon livre	Sim. Sítio	Sim. cel. unit.	Modos vibracionais - atividade
A/-	$dS_4(4)$	C_{4h}	
	$(T_z)B$	A_g	$3A_g (L, \nu_1, \nu_2) - R$
	$(T_x; T_y)E$	A_u	$5A_u (2T, \nu_3, \nu_4, ac) - IR$
B'/-	$aC_{4h}(2)$	B_g	$3B_g (T, \nu_2, \nu_5) - R$
	$(T_z)A_u$	B_u	$1B_u (\nu_6) - S$
	$(T_x; T_y)E_u$	E_g	$3E_g (T, L, \nu_5) - R$
$B''O_6/O_h$	$bC_{4h}(2)$	E_u	$6E_u (2T, \nu_3, \nu_4, \nu_6, ac) - IR$
$(\nu_1) A_{1g}$	A_g	A_g	
$(\nu_2) E_g$	A_u	A_u	
$(R) F_{1g}$	B_g	B_g	
$(T, \nu_3, \nu_4) 3F_{1u}$	B_u	B_u	
$(\nu_5) F_{2g}$	E_g	E_g	
$(\nu_6) F_{2u}$	E_u	E_u	

O número de modos internos do octaedro observável pelas espectroscopias Raman e infravermelho pode variar, dependendo do seu sítio cristalino e da própria simetria da célula unitária. A Tabela 2.10 resume os modos internos e da rede em termos das representações irredutíveis dos grupos espaciais $Fm\bar{3}m$ e $I4/m$.

Tabela 2.10: Distribuição dos graus de liberdade das espécies vibracionais (Γ) em termos dos modos translacionais (T), libracionais (L) e internos ($\nu_{(1-6)}$) do octaedro e das representações irredutíveis dos grupos fatores dos grupos espaciais $Fm\bar{3}m$ e $I4/m$.

Grupos espaciais	Distribuição dos graus de liberdade
$Fm\bar{3}m (O_h^5)$	$3T(F_{2g} + F_{1u}) + L(F_{1g}) + \nu_1(A_{1g}) + \nu_2(E_g) + \nu_3(F_{1u}) + \nu_4(F_{2u}) + \nu_5(F_{2g}) + \nu_6(F_{2u})$
$I4/m (C_{4h}^5)$	$6T(2A_u + B_g + E_g + 2E_u) + 2L(A_g + B_g) + \nu_1(A_{1g}) + 2\nu_2(A_g + B_g) + 2\nu_3(A_u + E_u) + 2\nu_4(F_{2u}) + 2\nu_5(B_g + E_g) + 2\nu_6(B_u + E_u)$

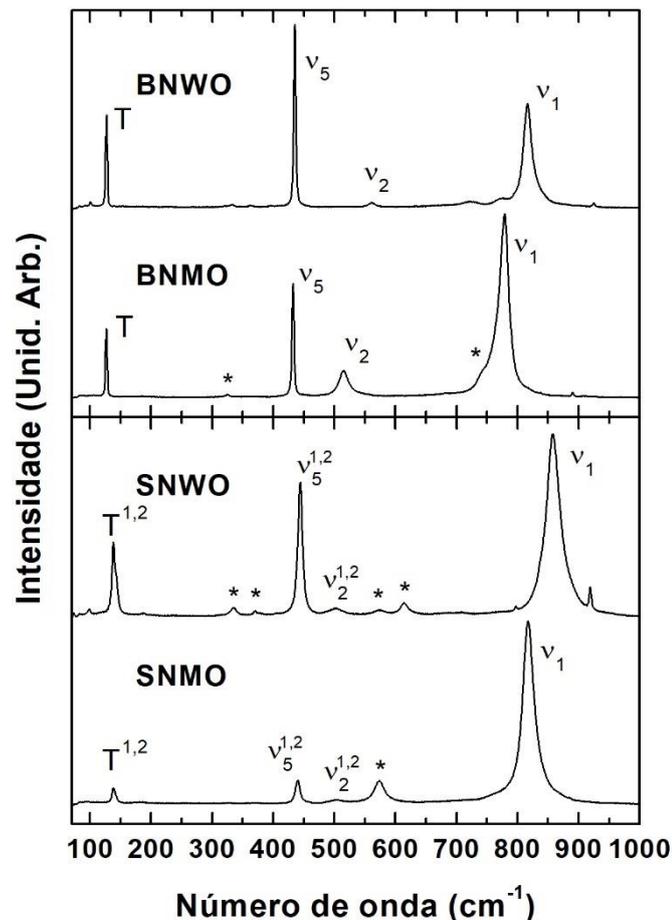
3 Resultados e discussão

Neste Capítulo apresentamos os resultados obtidos. Primeiramente analisaremos os resultados em temperatura ambiente ($T = 300K$) e os analisaremos em termos de resultados previamente reportados na literatura. Posteriormente faremos a análise dos resultados referentes aos espectros Raman obtidos em baixas temperaturas.

3.1 Espectros Raman em temperatura ambiente

A Figura 3.1 mostra os espectros Raman não polarizados medidos em temperatura ambiente ($T = 300K$) na região $70 < \nu < 1000 \text{ cm}^{-1}$ para os compostos cúbicos *BNMO* e *BNWO* e tetragonais *SNMO* e *SNWO*. De forma geral, estes espectros são típicos das perovskitas duplas complexas mostrando quatro bandas localizadas em torno de 130, 440, 515 e 800 cm^{-1} .

Figura 3.1: Espectros Raman em temperatura ambiente dos compostos em estudo.



Segundo os resultados da análise por teoria de grupos, para a estrutura cúbica ($Fm\bar{3}m$) são previstos quatro modos ativos por espectroscopia Raman (Tabela 2.6). Nas

vibrações de estiramento simétrico e antissimétrico (A_{1g} e E_g) somente os oxigênios se move ao longo das ligações $B''-O-Ni$, enquanto todos os cátions permanecem em repouso [69]. Neste caso, as frequências correspondentes são determinadas majoritariamente pelas forças das ligações $Ni-O$ e $B''-O$, uma vez que foi observado uma dependência pequena com o tamanho do cátion A [61]. E, pelos motivos que mencionamos anteriormente, as ligações do tipo $B''-O$ são mais fortes, sendo assim as bandas de maiores frequências devem ser designadas como sendo as vibrações ν_1 e ν_2 do octaedro $B''O_6$, com $\nu_1 > \nu_2$ [69]. As vibrações F_{2g} envolvem os movimentos translacionais (T) dos cátions maiores A ($A = Sr$ e Ba) e também os movimentos dos oxigênios dando ideia do dobramento dos ângulos $O-B''-O$ e $O-Ni-O$, chamado de modo ν_5 , e possuem frequências mais baixas do que aquelas do tipo A_{1g} e E_g [69]. Na referência [69] é feita uma análise de vários espectros raman a temperatura ambiente de perovskitas duplas cúbicas e pseudo-cúbicas, onde os modos de altos números de onda no espectro Raman ($\nu > 770 \text{ cm}^{-1}$) são designados como modos ν_1 , na região $510-620 \text{ cm}^{-1}$ como ν_2 , na região $430-450 \text{ cm}^{-1}$ como ν_5 e na região de $100-150 \text{ cm}^{-1}$ como T (translações da rede).

Com relação à estrutura tetragonal $I4/m$, são previstos 9 (nove) modos ativos no espectro Raman (Tabela 2.7). Em todos os espectros dos compostos $SNMO$ e $SNWO$ foram observadas outras bandas adicionais ($327, 575, 756$ e 886 cm^{-1}) para o $SNMO$ e ($99, 335, 614, 796$ e 919 cm^{-1}) para o $SNWO$, provenientes de fases expúrias que não foram eliminadas durante o processo de sínteses dos compostos. Por meio do ajuste das curvas experimentais com funções do tipo voigt (Gaussiana+Lorentziana) e descontados os modos devidos às fases expúrias, conseguimos identificar e mapear 8 (oito) fônons, concordando bem com o que prevê a teoria de grupo. Como mostrado na Tabela 2.5, a distorção tetragonal dos compostos $SNMO$ e $SNWO$ é pequena $c/a\sqrt{2} \cong 1,006$ e $1,003$, com $\delta = 7,0^\circ$ e $5,5^\circ$, respectivamente. Apesar disso, foi possível observar pela primeira vez os desdobramentos dos fônons duplamente (E_g) e triplamente (F_{2g}) degenerados quando a estrutura perovskita reduz sua simetria da estrutura cúbica ($Fm\bar{3}m$) para a tetragonal ($I4/m$) como mostra Figura 3.2. Também, não observamos os modos de vibrações do octaedro NiO_6 nos compostos em estudo, que são observadas em torno de $156, 209, 399$, e 451 cm^{-1} [70], confirmando o modelo proposto considerando o grupo molecular $B''O_6$ ($B = Mo, W$) como o principal vibrador. Desta maneira temos o espectro completo dos compostos com simetria cúbica e quase completo para os compostos com simetria

tertagonal. Os números de ondas e as propostas para as simetrias dos modos estão dados na Tabela 2.10.

Figura 3.3: Desdobramento dos modos $\nu_2(E_g)$ do SNMO(a) e SNWO(b), $\nu_5(F_{2g})$ do SNMO(c) e SNWO(d) e $T(F_{2g})$ do SNMO(e) e SNWO(f) a temperatura ambiente.

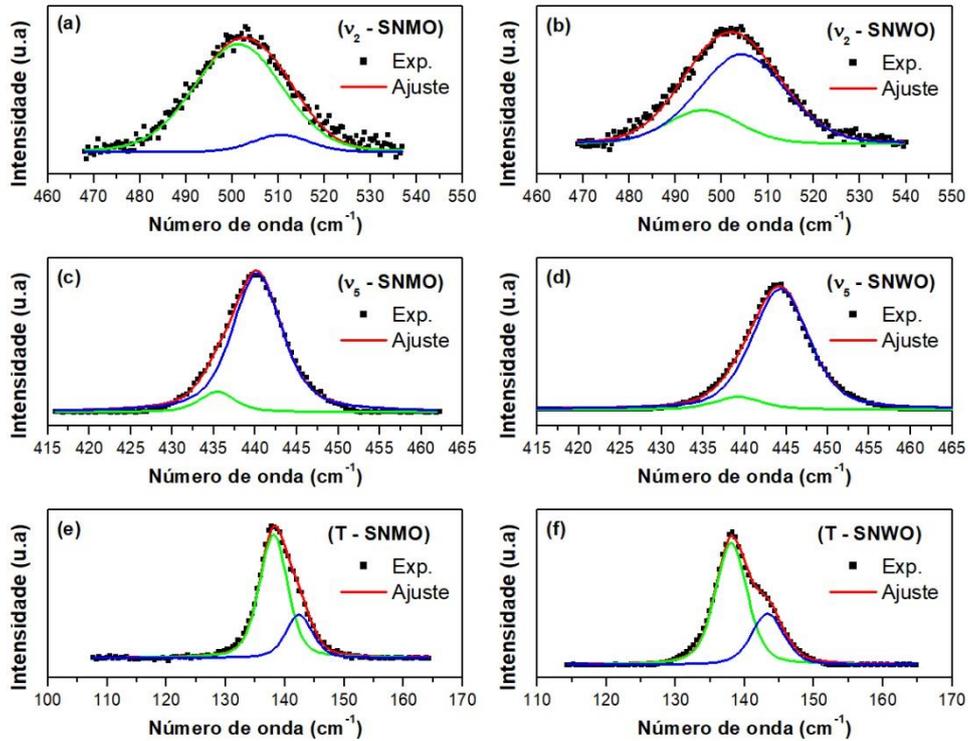


Tabela 3.1: Números de ondas em cm⁻¹ dos modos Raman para os compostos em estudo.

<i>BNMO</i>	<i>BNWO</i>	<i>SNMO</i>	<i>SNWO</i>	Assignments
780	817	818	858	$\nu_1(A_g)$
515	514	514	507	$\nu_2(A_g \text{ ou } B_g)$
		502	500	$\nu_2(A_g \text{ ou } B_g)$
		440	445	$\nu_5(B_g \text{ ou } E_g)$
432	436	437	437	$\nu_5(B_g \text{ ou } E_g)$
		180	187	$L(A_g \text{ ou } B_g)$
		145	144	$T(B_g \text{ ou } E_g)$
127	127	139	138	$T(B_g \text{ ou } E_g)$

Agora comparando-se o comportamento dos compostos com relação a substituição dos cátions bivalentes Sr^{2+} e Ba^{2+} ou hexavalentes W^{6+} ou Mo^{6+} sobre os números de ondas dos modos, observamos que os compostos contendo bário (estrôncio), o número de onda do modo ν_1 é aumentado por aproximadamente 37 cm⁻¹ (40 cm⁻¹)

representando um aumento de 4,5 % (4,7 %), quando W substitui o Mo . Esta alteração se deve a maior eletronegatividade do W (2,36eV) comparado com o Mo (2,16eV), de ~8,5 %, lembrando que quanto maior a eletronegatividade maior será a energia de ligação e maior a energia necessária para deslocar o íon oxigênio de sua posição de equilíbrio. Os modos T , ν_2 e ν_5 são indiferentes à substituição de W por Mo havendo uma variação de 1 a 7 cm^{-1} . No caso dos modos translacionais, estes parecem ser mais sensíveis à diferença de cátions divalentes do que as oscilações dos oxigênios, neste caso era de se esperar que não houvesse variação na energia de tal modo tanto para os compostos cúbicos quanto para os compostos tetragonais. Além disso para os demais modos vimos que através dos dados cristalográficos os comprimentos das ligações possuem uma variação menor que 1% para todos os compostos, quando W substitui o Mo .

Considerando agora a substituição apenas dos cátions divalentes, $BNMO$ e $SNMO$ ($BNWO$ e $SNWO$). Geralmente, quanto menor é o cátion A substituinte, por exemplo, Ba^{2+} ($R = 1,60 \text{ \AA}$) por Sr^{2+} ($R = 1,44 \text{ \AA}$), maiores serão as frequências dos fônons, uma vez os oxigênios são empurrados para fora da linha $B^{6+}-O-Ni$ [61] considerando que esteja ocorrendo somente o efeito de expansão da rede. Observa-se que os respectivos números de ondas dos modos ν_1 , ν_5 e T aumentam de ~5,0 %, 0,2 % para $ANWO$ (1,2 % para $ANMO$) e ~12 %, respectivamente, quando o Sr substitui o Ba , enquanto que o modo ν_2 sofre uma leve diminuição na substituição de 0,2 % para $ANMO$ (1,4 % para $ANWO$).

Embora a substituição de bário por estrôncio não afete significativamente as ligações $Mo-O$, em média há uma redução de 0,7 %, ela altera as ligações $A-O$ e $Ni-O$ em torno de 3%. Como o modo ν_1 teoricamente depende das diferenças entre as ligações $Mo-O$ ou $W-O$, logo a variação de 0,7% não explica um aumento de 5% na energia do modo, o que sugere que a força de interação $Ni-O$ também é fundamental quando há tal substituição, que varia na ordem de 4%. Por outro lado, ν_2 e ν_5 são praticamente independentes da substituição uma vez que ambos dependem das interações $Mo-O$ ou $W-O$.

Considerando os modos translacionais da rede, uma vez que os compostos contendo estrôncio possuem dois modos translacionais, observa-se que eles variam de aproximadamente 12% em ambos os casos. Considerando a aproximação do oscilador harmônico simples,

$$\omega_{ij} = \sqrt{\frac{k_{ij}}{\mu_{ij}}} \quad (3.1)$$

onde apenas os cátions divalentes e oxigênios estão envolvidos na vibração, fazendo com que possamos usar a massa reduzida do cubo-octaedro AO_{12} :

$$\mu_{ij} = \frac{12m_o m_A}{12m_o + m_A} \quad (3.2)$$

Isto se explica porque há uma variação muito pequena entre os comprimentos das ligações $Ni-O$ e $B''-O$. Além disso há uma variação de 2,3 % nas ligações $A-O$, que podemos considerar as constantes de força $Sr-O$ e $Ba-O$ como sendo aproximadamente iguais:

$$\omega_{Sr} = \sqrt{\frac{k_{Sr-O}}{\mu_{Sr-O}}} \quad (3.3)$$

e

$$\omega_{Ba} = \sqrt{\frac{k_{Ba-O}}{\mu_{Ba-O}}} \quad (3.4)$$

Assim a razão entre as frequências de oscilação pode ser dada por:

$$\frac{\omega_{Sr}}{\omega_{Ba}} = \sqrt{\frac{\mu_{Ba-O} k_{Sr-O}}{\mu_{Sr-O} k_{Ba-O}}} = \sqrt{\frac{\mu_{Ba-O}}{\mu_{Sr-O}}} \quad (3.5)$$

onde

$$\frac{\mu_{Ba-O}}{\mu_{Sr-O}} = \frac{m_{Ba}(12m_o + m_{Sr})}{m_{Sr}(12m_o + m_{Ba})} = \frac{12 \frac{m_o}{m_{Sr}} + 1}{12 \frac{m_o}{m_{Ba}} + 1} \quad (3.6)$$

Substituindo as massas atômicas do Oxigênio (15,999 uma), Estrôncio (87,62 uma) e bário (137,3 uma), teremos:

$$\frac{\mu_{Ba-O}}{\mu_{Sr-O}} = 1,331. \quad (3.7)$$

Assim, as variações percentuais, dá:

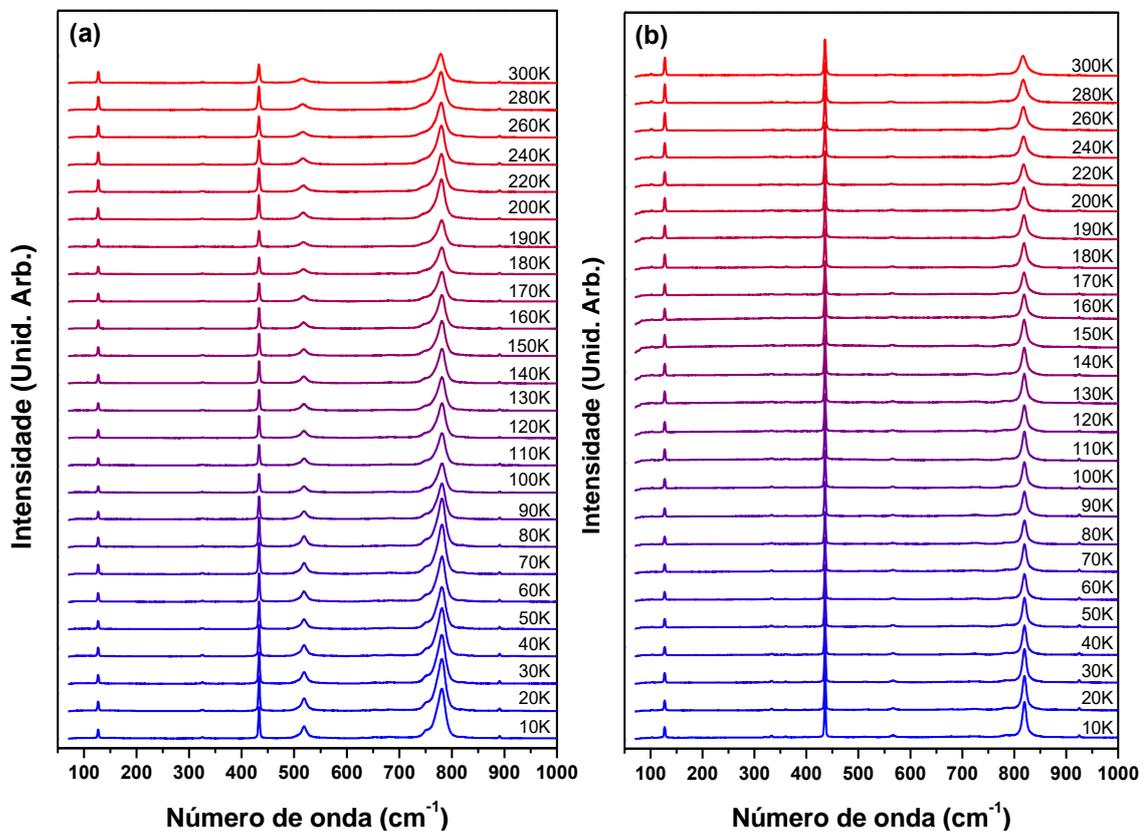
$$\left(\frac{\omega_{Sr}}{\omega_{Ba}} - 1\right) \times 100 = \left(\sqrt{\frac{\mu_{Ba-O}}{\mu_{Sr-O}}} - 1\right) \times 100 \approx 15 \% \quad (3.8)$$

que está muito próximo das variações dos modos translacionais em questão. Confirmando, dessa forma, que a maior influência de fato vem das oscilações dos cátions divalentes na rede.

3.2 Espectros Raman em Baixas Temperaturas do *BNWO* e *BNMO*

Na **Figura 3.4** são mostrados os espectros de fônons do *BNMO* e *BNWO* em função da temperatura. Ambos os conjuntos de espectros mostram espectros típicos de uma estrutura cúbica de face centrada $Fm\bar{3}m$ exibindo as quatro principais bandas até a temperatura de $T = 10K$. O modo E_g possui intensidade mais baixa no *BNWO* do que no *BNMO*. Nenhuma transição de fase foi observada nos espectros de fônons dos compostos neste intervalo de temperatura.

Figura 3.4: Espectro Raman do (a) *BNMO* e (b) *BNWO* no intervalo de temperatura entre 10 K e 300 K.



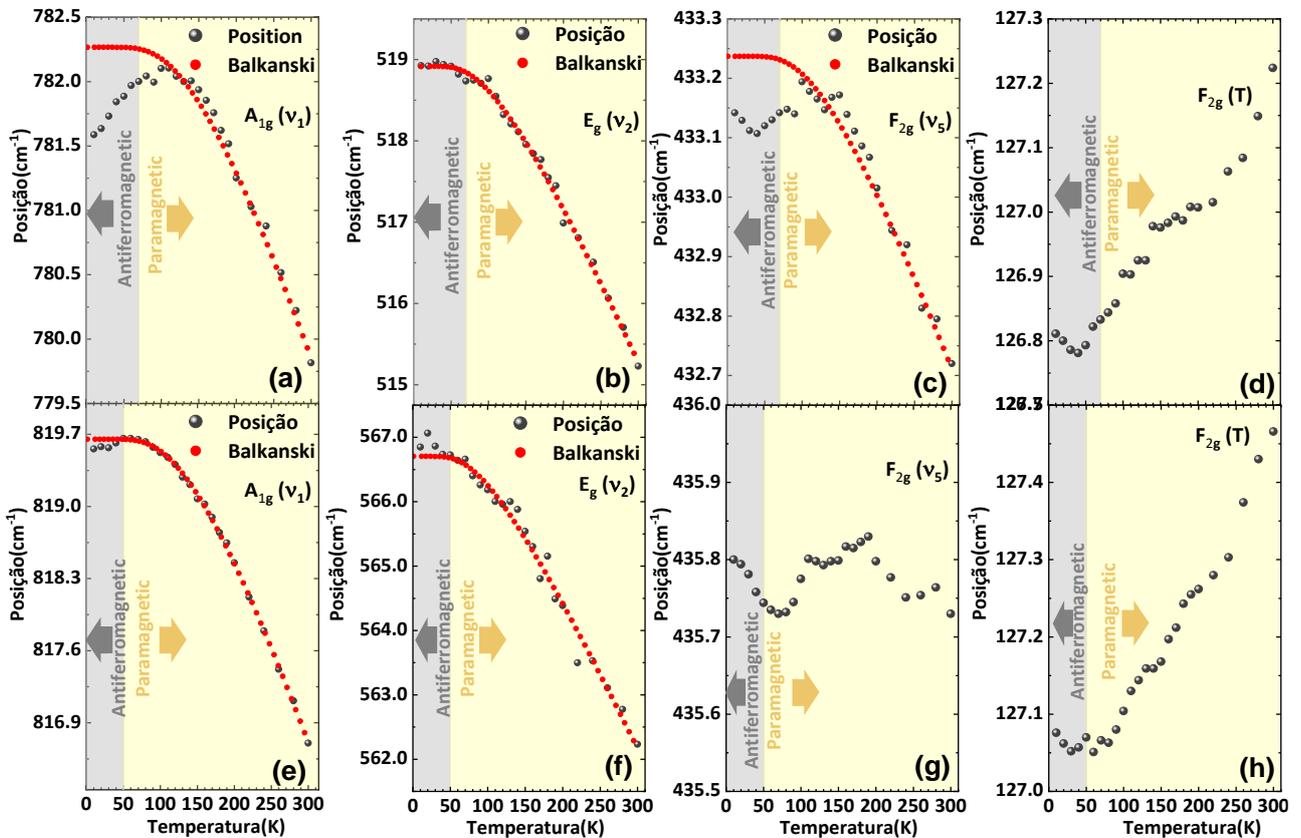
A **Figura 3.5** mostra os gráficos das medidas dos números de ondas dos modos Raman em função da temperatura, para o *BNMO* (Fig. (a) – (d)) e *BNWO* (Fig. (e) – (h)). As regiões cinzas representam as regiões onde ocorrem o ordenamento antiferromagnético dos spins do Níquel (Ni) enquanto as regiões amarelas representam as regiões de ordenamentos paramagnéticos dos spins do Níquel (Ni). De forma geral, a diminuição da temperatura acarreta em uma redução da célula unitária ($\sim 1,7\%$), por conta das alterações dos parâmetros de rede (no caso, a diminui $0,4\%$ e c aumenta $0,1\%$ aproximadamente); comportamento semelhante ao observado por Eriksson *et al.* [29] no

SNMO. Estes autores observaram apenas um pequeno evento em torno de 100 K, que foi um pequeno aumento (0,03 Å, ~1,5 %) nas ligações interatômicas $Mo-O$ e uma redução na ligação $Ni-O$. Contudo, espera-se que a redução da célula unitária devido a redução da temperatura do sistema resulte no aumento na energia dos fônons, cuja dependência com a temperatura é expressa pelo modelo proposto por Balkanski[75], onde a contribuição anarmônica da energia do fônon com a temperatura é expressa por:

$$\omega = \omega_0 - C \left[1 + \frac{2}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1} \right] \quad (3.9)$$

onde C e ω_0 são parâmetros ajustáveis da curva experimental. Assim, na ausência de transição estrutural ou qualquer outra anomalia, o comportamento usual da posição do fônon é exibir uma saturação para uma certa região em baixas temperaturas, a partir da qual a posição decresce monotonicamente.

Figura 3.5: Dependência do número de onda dos modos (a) $\nu_1(A_{1g})$, (b) $\nu_2(E_g)$, (c) $\nu_5(F_{2g})$ e $T(F_{2g})$ com a temperatura para o *BNMO* ((a) – (d)) e *BNWO* ((e) – (h)). As curvas vermelhas representam o comportamento puramente anarmônico e as faixas amarelas delimitam a temperatura de Néel (T_N).



Para ambos os compostos os modos $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$ possuem comportamentos bastante similares entre si. O modo $\nu_5(F_{2g})$ do **BNMO** possui um comportamento similar aos modos supracitados enquanto que para o **BNWO** este é observado bastante disperso. Os modos $T(F_{2g})$ sofrem um amolecimento desde a temperatura ambiente ($T = 300K$) até $T = 10K$.

Na **Figura 3.5** também são mostradas as curvas obtidas dos ajustes proposto pelo modelo de Balkaski, para aqueles modos que visivelmente apresentaram um comportamento desse tipo. Para ambos os compostos pode ser observado que os fônons de simetria $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$ e $\nu_5(F_{2g})$ possuem um pequeno desvio do comportamento puramente anarmônico para temperaturas que começa um pouco acima de T_N . O fraco amortecimento destes modos pode estar relacionado à pequena expansão nas distâncias do $Mo-O$ mais o acoplamento spin-fônon.

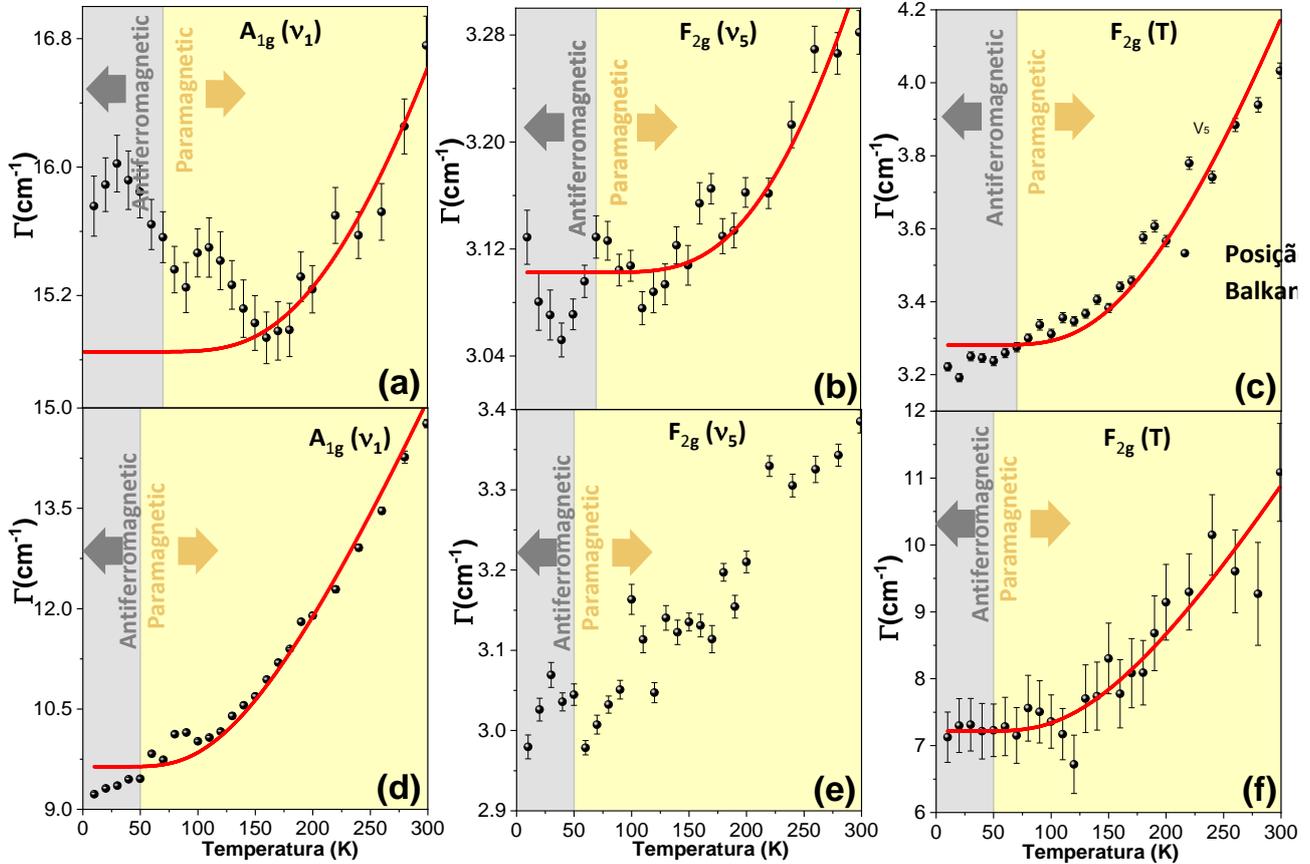
Para dar maior confiabilidade da origem do comportamento anômalo da frequência dos modos, obtivemos a dependência com a temperatura da largura de linha dos modos na **Figura 3.6**. Uma vez que as larguras de linhas dos modos Raman estão relacionadas aos tempos de vida dos fônons que não são afetados pelas súbitas mudanças no volume da rede devido à magnetostrição, é melhor estudar a largura de linha dos fônons do que as posições propriamente ditas para observar o acoplamento spin-fônons. Sendo assim, é esperado um decrescimento monotônico da largura de linha com a diminuição da temperatura devido a anarmonicidade [75]. De acordo com Balkanski [75] para contribuições puramente anarmônicas, a largura do fônon em função da temperatura pode ser expressa pela Eq. (3.10):

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 \left[1 + \frac{2}{\left(e^{\hbar\omega_0/2k_B T} - 1 \right)} \right] \quad (3.10)$$

onde Γ_0 é um parâmetro obtido através do ajuste.

Dessa forma, a **Figura 3.6** mostra o comportamento de Γ em função da temperatura, onde vários modos possui um desvio do comportamento puramente anarmônico indicando os possíveis acoplamentos spin-fônons.

Figura 3.6: Dependência da largura de linha (Γ) dos modos (a) $\nu_1(A_{1g})$, (b) $\nu_5(F_{2g})$, (c) $T(F_{2g})$ com a temperatura para o *BNMO* ((a) - (c)) e *BNWO* ((d) - (f)). As curvas vermelhas representam o comportamento puramente anarmônico e as faixas amarelas delimitam a temperatura de Néel (T_N).



Como podemos observar em tais figuras, Γ também desvia do comportamento compatível com o modelo de Balkanski. O que podemos sugerir frente a tais comportamentos na ausência de transição estrutural e de anomalias nos parâmetros de rede [45,61,76] na região de temperatura onde foram feitas as medidas ($T = 300K$ a $T = 10K$) é que este comportamento pode ser atribuído ao acoplamento spin-fônon, ou seja um acoplamento entre as vibrações atômicas e o ordenamento magnético, uma vez que nesta faixa de temperatura onde foi observado o ordenamento magnético ($T \approx 50K$ para o *BNWO* e $T \approx 70K$ para o *BNMO*) houve um amolecimento dos fônons $\nu_1(A_{1g})$ e $\nu_5(F_{2g})$ do *BNMO* do fônon $\nu_1(A_{1g})$ do *BNWO*. Como podemos perceber o amolecimento dos fônons $\nu_1(A_{1g})$ e $\nu_5(F_{2g})$ do *BNMO* e $\nu_1(A_{1g})$ do *BNWO* foi pequeno ($\approx 0,5\%$ para o $\nu_1(A_{1g})$ do *BNMO*, $\sim 0,2\%$ para o $\nu_5(F_{2g})$ do *BNMO* e de $\sim 0,1\%$ para o $\nu_1(A_{1g})$ do *BNWO*) provavelmente devido ao fato dos íons magnético (Ni^{2+}) estarem muito distantes entre si ($\sim 8\text{\AA}$) levando a interações de super trocas de longo alcance enfraquecidas

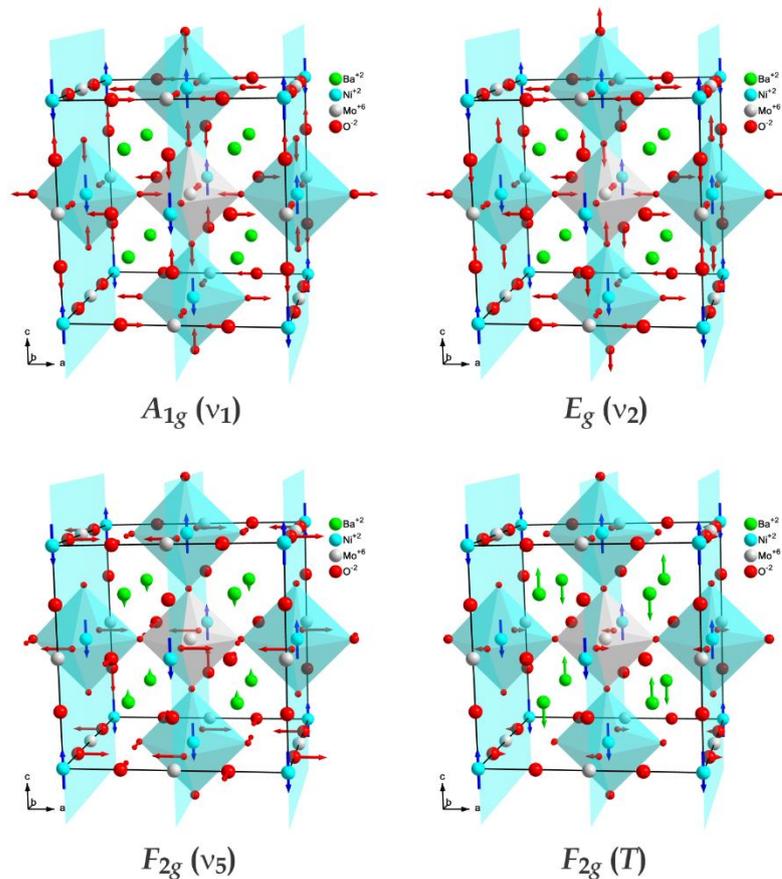
[45,77–79]. De acordo com [80] para materiais que apresentam propriedades magnéticas a frequência de um fônon apresenta duas contribuições:

(i) uma que representa a mudança na energia do fônon devido à expansão/contração da rede, levando às mudanças nas energias de ligação interatômicas.

(ii) devido à contribuição do acoplamento spin-fônon causada pela modulação da integral de troca e as vibrações da rede.

Sendo assim sugerimos que a anomalias observadas nos modos $\nu_1(A_{1g})$ e $\nu_5(F_{2g})$ (*BNMO*) e $\nu_1(A_{1g})$ (*BNWO*) na região próxima onde foram observado ordenamento magnético, a saber $T \sim 50K$, para o do *BNWO* [30,61] e $T \sim 70K$ para *BNMO* [32,45] ao acoplamento spin-fônon. O ordenamento magnético observado nas perovskitas *BNMO* e *BNWO* é do tipo antiferromagnético como mostrado na **Figura 3.7** que mostra também as vibrações dos ions magnéticos da estrutura (Ni^{2+}).

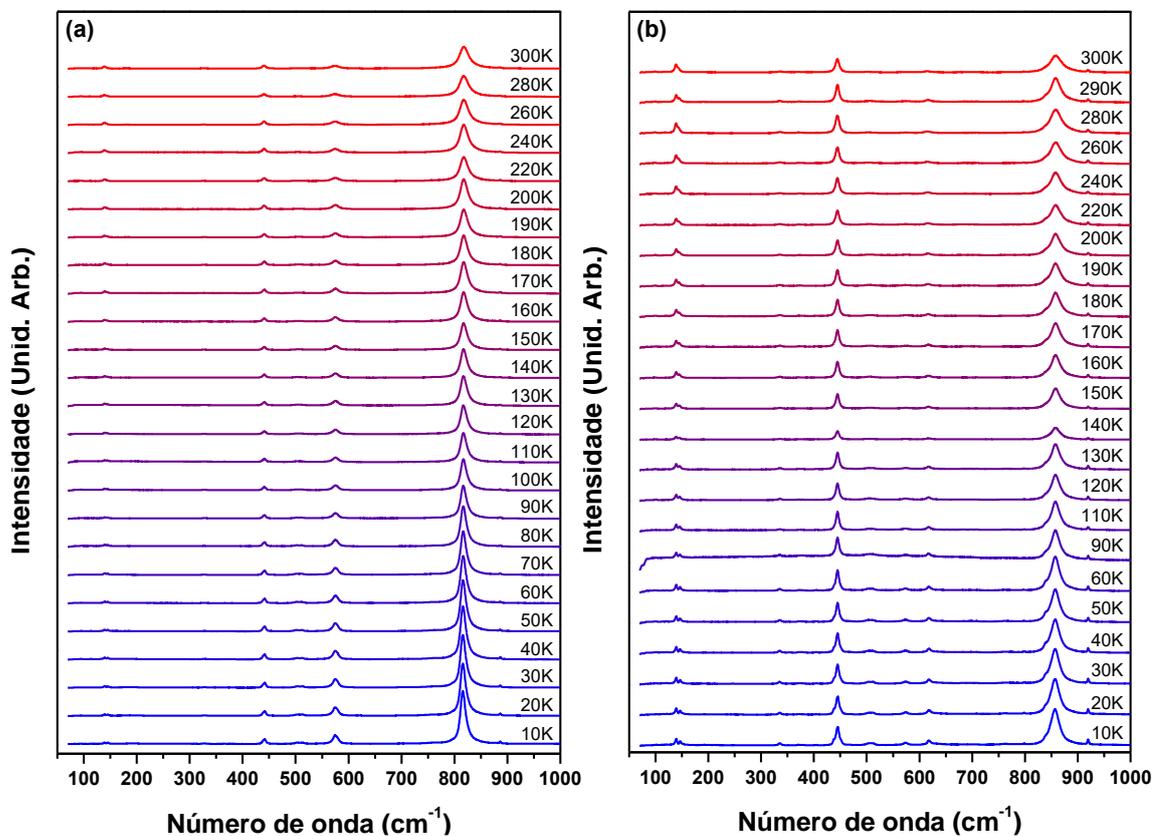
Figura 3.7: Modos vibracionais e ordenamento magnético do íon Ni^{2+} para os compostos $Ba_2NiB''O_6$ ($B'' = Mo, W$). As setas em azul mostram as orientações dos momentos magnéticos e os planos evidenciam a ordem antiferromagnética da estrutura.



3.3 Espectros Raman em Baixas Temperaturas do *SNMO* e *SNWO*

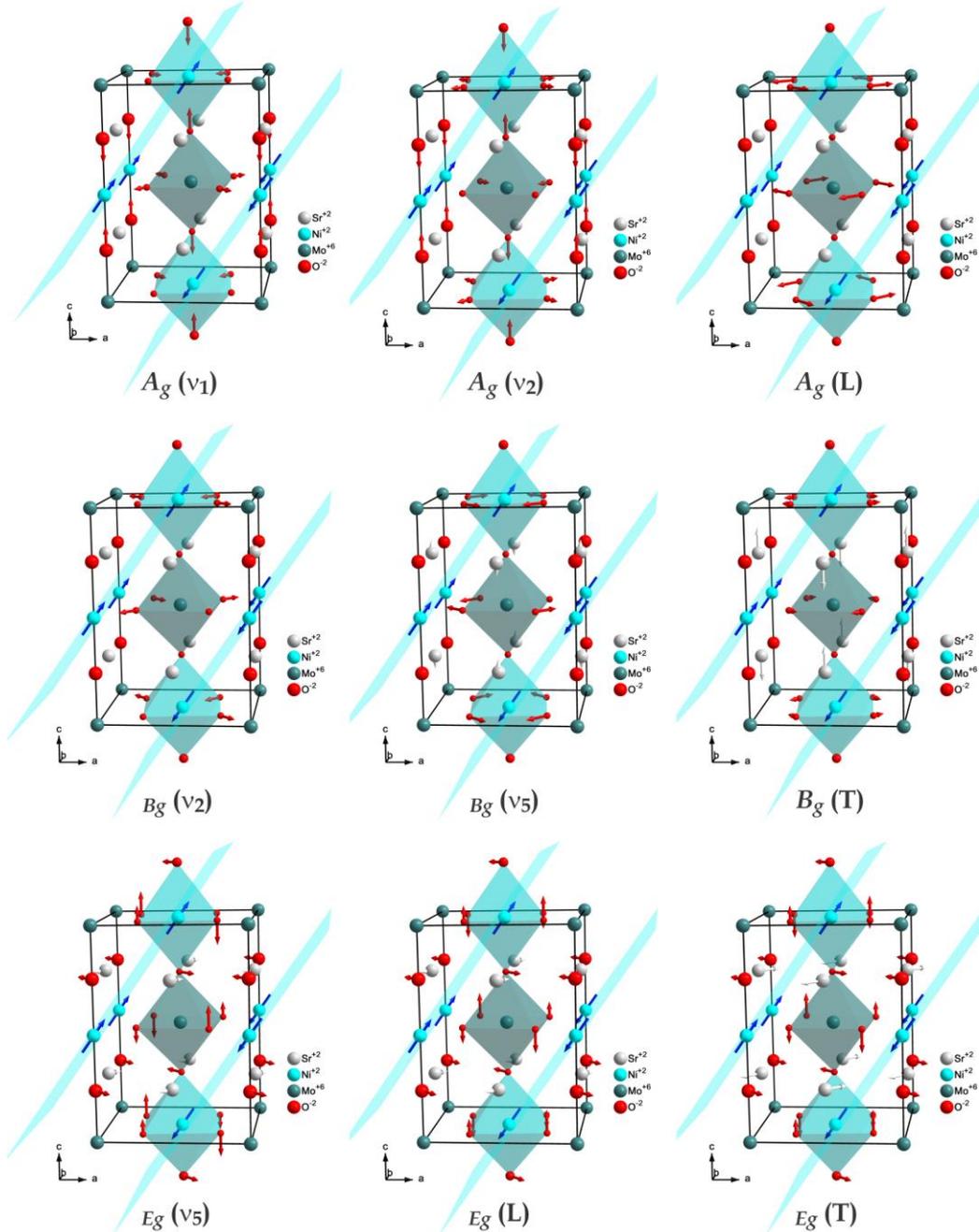
Na **Figura 3.8** são mostrados os espectros de fônons do *SNMO* e *SNWO* em função da temperatura. Os espectros do *SNMO* e *SNWO* exibem um padrão de bandas típicas de uma perovskita dupla. De forma geral a diferença entre os espectros dos compostos do *SNMO* e *SNWO* está no número de bandas adicionais no espectro, caracterizando bem uma estrutura tetragonal que exhibe mais de 4 bandas no espectro. Também, não foi observado nenhum indício de transição de fase concordando bem com a literatura [32,61,62,76,81]. As amostras *SNMO* e *SNWO* assim como as amostras *BNMO* e *BNWO* também sofrem transições de fase magnéticas da fase, paramagnéticas para a antiferromagnética nas temperaturas $T \sim 81K$ para o *SNMO* e $T \sim 59K$ para o *SNWO* [29,61,81]. Porém nas amostras *SNMO* e *SNWO* apesar do acoplamento antiferromagnético ser predominante existe também um fraco acoplamento ferromagnético entre planos distinto [29,45].

Figura 3.8: Espectros Raman do (a) *SNMO* e (b) do do *SNWO* medido num intervalo entre 10 a 300 K.



Na **Figura 3.10** são mostradas as posições dos modos $\nu_1(A_g)$, $\nu_2(A_g \text{ ou } B_g)$ e $\nu_5(B_g \text{ ou } E_g)$ e $T(B_g \text{ ou } E_g)$ em função da temperatura juntamente com o ajuste pelo modelo de Balkanski [75] (linha vermelha). De forma geral, os modos de ambos os compostos seguem o mesmo comportamento. Primeiramente, observamos que os modos $\nu_1(A_g)$ nas partes (a) e (e) da **Figura 3.10**, sofrem um amolecimento em sua energia desde a temperatura ambiente. Não podendo ser classificado como apenas um comportamento anarmônico devido a redução da temperatura. Como foi observado que existe uma coexistência entre dois ordenamentos magnéticos (ferromagnético no dentro do mesmo plano e antiferromagnético entre planos) provavelmente o ordenamento magnético inicial é o ferromagnético e depois a o ordenamento antiferromagnético, levando a ao amolecimento mais intenso do modo $\nu_1(A_g)$, tanto no **SNMO** quanto no **SNWO**. Também para o **SNMO** [29,32,45] não foi observado um aumento significativo nas distâncias interatômicas do $Mo-O$ para justificar a redução sistemática na energia do fônon A_{1g} . Um comportamento semelhante ocorreu com o modo de vibração de estiramento $Mn-O$, $B_{2g}(1)$, do $PrMnO_3$ [82], no qual os autores inferem esse comportamento por uma correlação ferromagnética no plano $\langle \Delta \vec{S}_i \cdot \Delta \vec{S}_j \rangle$ que existe mesmo na fase paramagnética. No caso do **SNMO** a estrutura magnética pode ser descrita como conjuntos alternados de planos (2 0 2) ferromagnéticos que se acoplam um ao outro de forma antiferromagnética, como mostra a **Figura 3.9** que também mostra as vibrações dos íons magnéticos (Ni^{2+}). Em monocristais de **SNWO**, Blum *et al.* [83] mediram o momento magnético como campo magnético aplicado na direção do eixo c , $\mu_{eff} = 3,26\mu_B$, e no plano ab , $\mu_{eff} = 3,31\mu_B$, do cristal. Observando a **Figura 3.11** as larguras de linhas dos modos $\nu_1(A_g)$ de ambos os compostos possuem um desvio do comportamento puramente anarmônico abaixo da temperatura de transição magnética. Este amolecimento é observado para os modos $\nu_5(E_g)$ do **SNMO** e do **SNWO** apesar de não ser possível obter a curva de Balkanski para estes modos.

Figura 3.9: Modos vibracionais e ordenamento magnético dos íons Ni^{2+} para os compostos $Sr_2NiB''O_6$ ($B'' = Mo, W$). As setas em azul mostram as orientações dos momentos magnéticos e os planos evidenciam a ordem ferromagnética no plano e antiferromagnética entre planos da estrutura.



Por outro lado, os modos $\nu_5(B_g)$ experimentam um endurecimento para temperaturas menores que T_N . Os demais modos das estruturas $SNMO$ e $SNWO$ apresentaram algumas oscilações possivelmente devido ao fato de haver uma pequena coexistência entre as fases cúbicas e tetragonais, logo uma pequena parte da estrutura deve está tentando se conformar na simetria tetragonal.

Figura 3.10: Dependência dos modos $A_g(\nu_1)$ (a), $B_g(\nu_5)$ (b) e $(B_g(T)+E_g(T))$ (c) com a temperatura para o *SNMO* ((a) - (d)) e *SNWO* ((e) - (h)). As curvas vermelhas representam o comportamento puramente anarmônico e as faixas amarelas delimitam a temperatura de Néel (T_N).

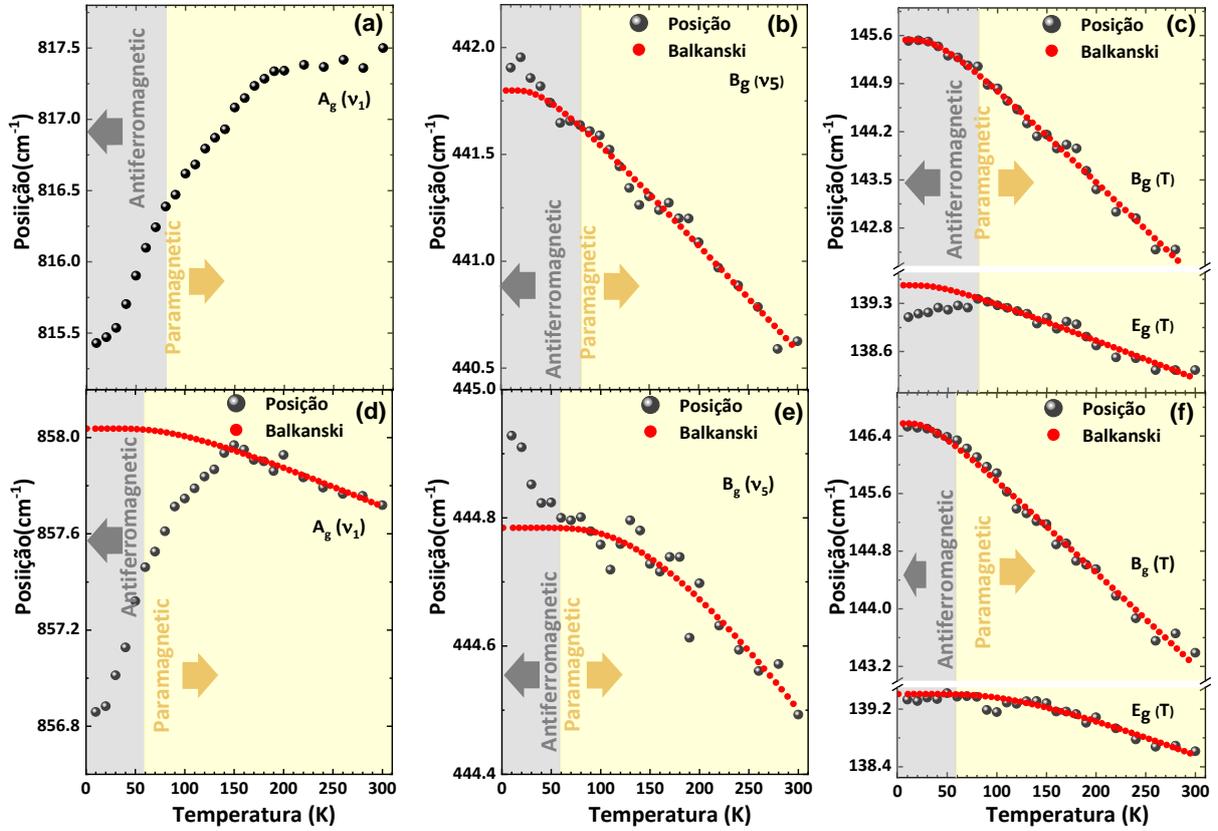
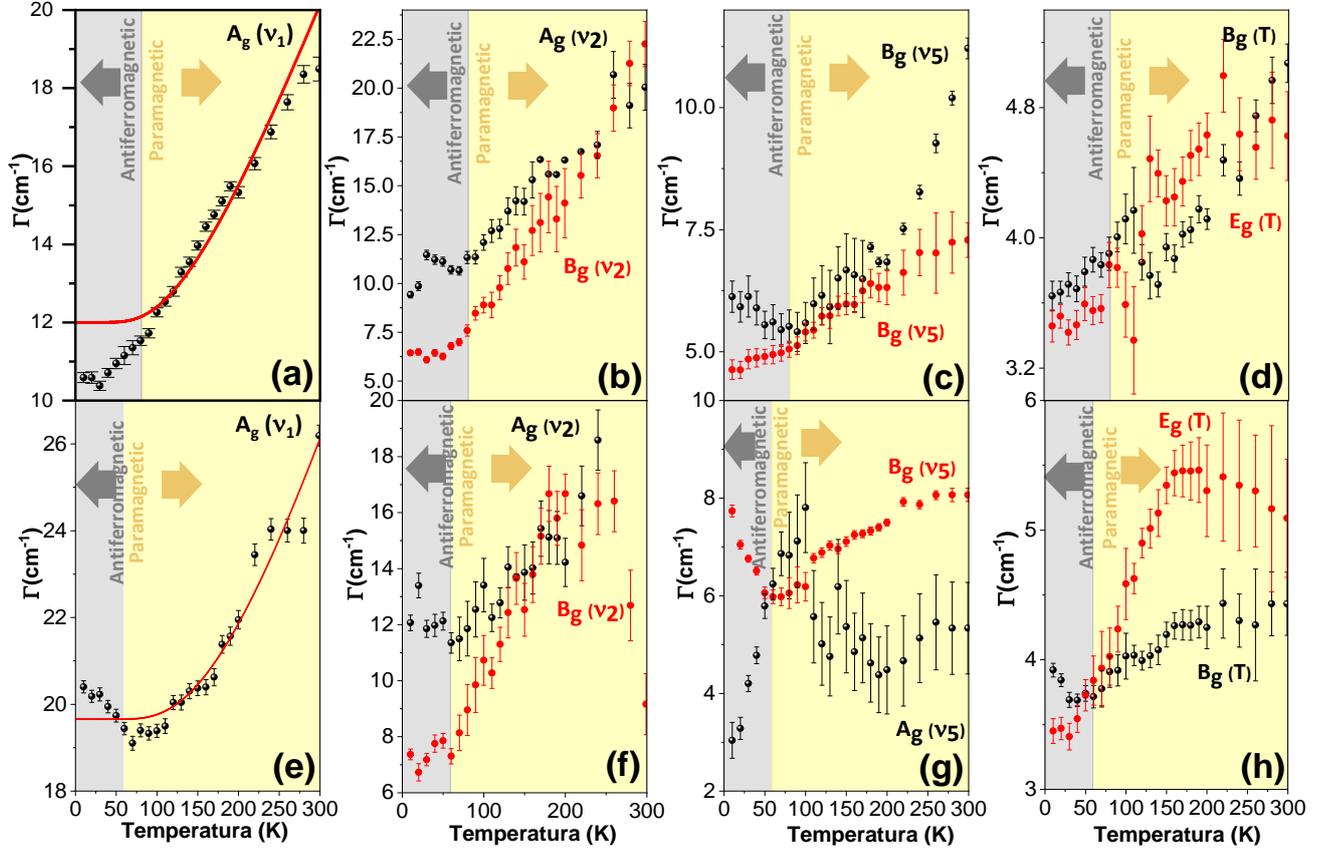


Figura 3.11: Dependência da FWHM dos modos A_g (a), $2\nu_2(A_g+B_g)$ (b) e $2\nu_5(B_g+E_g)$ (c) com a temperatura magnética para o *SNMO* ((a) – (d)) e *SNWO* ((e) – (h)). As curvas vermelhas representam o comportamento puramente anarmônico e as faixas amarelas delimitam a temperatura de Néel (T_N).



Se compararmos os raios iônicos do estrôncio, $r_{Sr^{2+}} = 1,12 \text{ \AA}$ e do Bário, $r_{Ba^{2+}} = 1,35 \text{ \AA}$, vemos que nos compostos *SNMO* e *SNWO* os íons magnéticos, Ni^{2+} , estão mais próximos dos oxigênios aumentando a interação de super troca entre os mesmos [78,79]. Além disso, as interações magnéticas para estes compostos são maiores quando comparada com as dos compostos *BNMO* e *BNWO*, pois nestes últimos só há acoplamento antiferromagnético [30,32,45,81], enquanto que nos compostos *SNMO* e *SNWO*, além do acoplamento antiferromagnético é observado também acoplamento ferromagnético [29,32,45,84], corroborando, desta forma, para um forte acoplamento spin-fônon.

4 Conclusões e Perspectivas

No presente trabalho investigamos os espectros Raman das perovskitas complexas, $A_2NiB''O_6$ ($A = Ba$ e Sr , $B'' = Mo$ e W) em temperatura ambiente e em baixas temperaturas. Foi investigado o espectro completo de fônons dos compostos contendo Bário e quase todos os fônons dos compostos contendo Estrôncio. Pela primeira vez foi observado os desdobramentos dos fônons duplamente (E_g) e triplamente (T_{2g}) degenerados quando a estrutura de uma perovskita reduz da estrutura cúbica ($Fm\bar{3}m$) para a tetragonal ($I4/m$). Ainda não foi possível determinar as simetrias corretas dos modos da estrutura tetragonal, pois não foi possível realizar medidas Raman dependentes da polarização. Observamos um comportamento anômalo do número de onda e da largura de linha de alguns modos em todos os compostos em torno da temperatura de transição magnética e foi possível observar uma clara tendência de um acoplamento spin-fônon.

5 Referências

- [1] A.D.J.W. Navrotsky, *Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science*, Allmerican Geophysical Union, Washington D.C, (1989).
- [2] A.S. Bhalla, R.Y. Guo, R. Roy, "The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology", *Mater. Res. Innov.* 4 (2000) 3–26.
- [3] L.A. Khalam, H. Sreemoolanathan, R. Ratheesh, P. Mohanan, M.T. Sebastian, "Preparation, characterization and microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{B}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ [B = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Yb and In] ceramics", *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.* 107 (2004) 264–270.
- [4] K.P. Chandra, K. AmarNath, A.R. Kulkarni, K. Prasad, "Rietveld refinement of perovskite $\text{Ba}(\text{Re}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$; Re = Pr, Nd, Sm, Gd and Dy ceramics", in: *Recent Trends Appl. Phys. Mater. Sci.*, (2013): pp. 1001–1002. doi:10.1063/1.4810570.
- [5] W. Li, L. Ning, P.A. Tanner, "Double perovskite structure: a vibrational and luminescence investigation providing a perspective on crystal field strength", *J. Phys. Chem. A.* 116 (2012) 7337–44. doi:10.1021/jp303626v.
- [6] A. Dias, L.A. Khalam, M.T. Sebastian, C. William, C.W.A. Paschoal, R.L. Moreira, Chemical substitution in $\text{Ba}(\text{RE}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (RE = La, Nd, Sm, Gd, Tb, and Y) microwave ceramics and its influence on the crystal structure and phonon modes, *Chem. Mater.* 18 (2006) 214–220.
- [7] R. Zurmühlen, J. Petzelt, S. Kamba, V. V. Voitsekhovskii, E. Colla, N. Setter, R. Zurmühlen, J. Petzelt, S. Kamba, V. V. Voitsekhovskii, E. Colla, N. Setter, Dielectric spectroscopy of $\text{Ba}(\text{B}_{1/2}\text{B}'_{1/2})\text{O}_3$ complex perovskite ceramics: Correlations between ionic parameters and microwave dielectric properties. I. Infrared reflectivity study (1012–1014 Hz), *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 5341. doi:10.1063/1.359597.
- [8] L.A. Khalam, M.T. Sebastian, "Microwave Dielectric Properties of $\text{Sr}(\text{B}'_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ [B'=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Yb, and In] Ceramics", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 3 (2006) 364–374. doi:10.1111/j.1744-7402.2006.02096.x.
- [9] P. Kumar, Dielectric Relaxation in Complex Perovskite Oxide $\text{Sr}(\text{Gd}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$, *Mater. Sci. Appl.* 3 (2012) 369–376. doi:10.4236/msa.2012.36053.
- [10] R. Ratheesh, M. Wöhlecke, B. Berge, T. Wahlbrink, H. Haeuseler, E. Rühl, R. Blachnik, P. Balan, N. Santha, M.T. Sebastian, Raman study of the ordering in $\text{Sr}(\text{B}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ compounds, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 2813. doi:10.1063/1.1287762.
- [11] L.A. Khalam, M.T. Sebastian, Low loss dielectrics in the $\text{Ca}(\text{B}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ [B =

- lanthanides, Y] system, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1467–1474.
- [12] H. Ikawa, M. Takemoto, Products and microwave dielectric properties of ceramics with nominal compositions $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{B}_{1/2}\text{B}'_{1/2})\text{O}_3$ ($\text{B} = \text{Y}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$; $\text{B}' = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$), *Mater. Chem. Phys.* 79 (2003) 222–225.
- [13] José Figueiredo, *Notas de Física do Estado Sólido*, Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade do Algarve, Algarve, 2006.
- [14] A. Dias, L.A. Khalam, M.T. Sebastian, M.M. Lage, F.M. Matinaga, R.L. Moreira, Raman scattering and infrared spectroscopy of chemically substituted $\text{Sr}_2\text{LnTaO}_6$ (Ln = lanthanides, Y, and In) double perovskites, *Chem. Mater.* 20 (2008) 5253–5259. doi:10.1021/cm800969m.
- [15] A.N. Radhakrishnan, P.P. Rao, K.S.M. Linsa, M. Deepa, P. Koshy, Influence of disorder-to-order transition on lattice thermal expansion and oxide ion conductivity in $(\text{Ca}_x\text{Gd}_{1-x})_2(\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_7$ pyrochlore solid solutions., *Dalton Trans.* 40 (2011) 3839–3848. doi:10.1039/C0D01688h.
- [16] E.F.V. de Carvalho, *Propriedades Estruturais e de Bulk de Cerâmicas Dielétricas $\text{Ba}_2\text{BiM}^{5+}\text{O}_6$ Investigadas Utilizando Simulações Estáticas*, Universidade Federal do Maranhão, (2007).
- [17] A.J.M. Luiz, FÔNONS ÓPTICOS DE PEROVSKITAS DUPLAS $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{B}''\text{O}_9$ ($\text{B}'' = \text{W}$ e Nb), (2013) 58.
- [18] H. Ikawa, M. Takemoto, Products and microwave dielectric properties of ceramics with nominal compositions $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{B}_{1/2}\text{B}'_{1/2})\text{O}_3$ ($\text{B} = \text{Y}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$; $\text{B}' = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$), *Mater. Chem. Phys.* 79 (2003) 222–225. doi:10.1016/S0254-0584(02)00263-8.
- [19] P.K. Davies, H. Wu, A.Y. Borisevich, I.E. Molodetsky, L. Farber, *Crystal Chemistry of Complex Perovskites: New Cation-Ordered Dielectric Oxides*, *Annu. Rev. Mater. Res.* 38 (2008) 369–401. doi:10.1146/annurev.matsci.37.052506.084356.
- [20] P.K. Davies, Cation ordering in complex oxides, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 4 (1999) 467–471. doi:10.1016/S1359-0286(00)00002-4.
- [21] R.H. Mitchell, *Perovskites - Modern and Ancient*, Almaz Press, Thunder Bay, Ontario, 2002.
- [22] A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology, *Mater. Res. Innov.* 4 (2000) 3–26. doi:10.1007/s100190000062.

- [23] D.A.B. Barbosa, Síntese e Caracterização Vibracional de Perovskitas Complexas com Estequiometria $A(\text{Ni}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ com $A=\text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} ; e $\text{B}''=\text{Nb}^{5+}$, Ta^{5+} , Universidade Federal do Maranhão, 2011.
- [24] H.D. Megaw, Crystal structure of double oxides of the perovskite type, *Proc. Phys. Soc.* 58 (2002) 340–340. doi:10.1088/0959-5309/58/3/514.
- [25] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Statistical Physics*, 3 edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, (1980).
- [26] A.M. Glazer, Simple ways of determining perovskite structures, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 31 (1975) 756–762. doi:10.1107/S0567739475001635.
- [27] Y. Du, Z.X. Cheng, S.X. Dou, X.L. Wang, H.Y. Zhao, H. Kimura, Magnetic properties of $\text{Bi}_2\text{FeMnO}_6$: A multiferroic material with double-perovskite structure, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 135–138. doi:10.1063/1.3490221.
- [28] D.A. Landínez Téllez, D. Llamosa P., C.E. Deluque Toro, A. V. Gil Rebaza, J. Roa-Rojas, Structural, magnetic, multiferroic and electronic properties of $\text{Sr}_2\text{ZrMnO}_6$ double perovskite, *J. Mol. Struct.* 1034 (2013) 233–237. doi:10.1016/j.molstruc.2012.10.023.
- [29] A.K. Eriksson, S.-G. Eriksson, S.A. Ivanov, C.S. Knee, J. Eriksen, H. Rundlöf, M. Tseggai, High temperature phase transition of the magnetoelectric double perovskite $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ by neutron diffraction, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 144–157. doi:10.1016/j.materresbull.2005.07.028.
- [30] G.S. and B.C.F. D. E Cox, Neutron-diffraction study of antiferromagnetic Ba_2CoWO_6 and Ba_2NiWO_6 , *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 1–2.
- [31] M.J. Martí, Preparation, Crystal and Magnetic Structure of the Double Perovskites Ca_2TWO_6 (T = Co, Ni), 6 (2003) 127–132.
- [32] A. Alonso, J. Martí, Synthesis, Crystal and Magnetic Structure of the Double Perovskites A_2NiMoO_6 (A = Sr, Ba): A Neutron Diffraction Study, 6 (2003) 2839–2844. doi:10.1002/ejic.200300063.
- [33] T.K. Mandal, V. V. Poltavets, M. Croft, M. Greenblatt, Synthesis, structure and magnetic properties of $\text{A}_2\text{MnB}'\text{O}_6$ (A=Ca, Sr; B'=Sb, Ta) double perovskites, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 2325–2331. doi:10.1016/j.jssc.2008.04.038.
- [34] M.N. Iliev, M.M. Gospodinov, M.P. Singh, J. Meen, K.D. Truong, P. Fournier, Growth, magnetic properties, and Raman scattering of $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ single crystals, (2009) 1–5. doi:10.1063/1.3176945.
- [35] M.J. Martínez-Lope, J. Alonso, M.T. Casais, Synthesis, crystal and magnetic structure

- of the new double perovskite $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$, *Zeitschrift Für Naturforsch. B.* 58 (2003) 571–576.
- [36] a. . Azad, S.-G. Eriksson, S. Ivanov, R. Mathieu, P. Svedlindh, J. Eriksen, H. Rundlöf, Synthesis, structural and magnetic characterisation of the double perovskite A_2MnMoO_6 (A=Ba, Sr), *J. Alloys Compd.* 364 (2004) 77–82. doi:10.1016/S0925-8388(03)00611-X.
- [37] B. Manoun, J.M. Igartua, P. Lazor, M. Gateshki, J.M. Igartua, C.J. Howard, V. Luca, K.S. Knight, J.A. Flores, X-ray powder diffraction results for the phase transitions in Sr_2MWO_6 (M = Ni, Zn, Co, Cu) double perovskite oxides, *J. Mol. Struct.* 6 (2003) 18–22. doi:10.1016/j.molstruc.2010.02.060.
- [38] J.A. Alonso, P. Velasco, J.L. Martí, Induction of Colossal Magnetoresistance in the Double Perovskite $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$, (2002) 812–818.
- [39] K.I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure, *Nature.* 395 (1998) 677–680. doi:10.1038/27167.
- [40] Y. Zhai, J. Qiao, G. Huo, S. Han, Synthesis, magnetic and electrical transport properties of magnetoresistance material $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ by microwave sintering, *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 2006–2010. doi:10.1016/j.jmmm.2012.01.029.
- [41] X. Luo, Y.P. Sun, B. Wang, X.B. Zhu, W.H. Song, Z.R. Yang, J.M. Dai, The magnetic entropy change in the double perovskite $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ with strong spin-phonon coupling, *Solid State Commun.* 149 (2009) 810–813. doi:10.1016/j.ssc.2009.02.020.
- [42] D. Kumar, S. Kumar, V.G. Sathe, Spin-phonon coupling in ordered double perovskites A_2CoMnO_6 (A=La, Pr, Nd) probed by micro-Raman spectroscopy, *Solid State Commun.* 194 (2014) 59–64. doi:10.1016/j.ssc.2014.06.017.
- [43] R.X. Silva, M.C. Castro Júnior, S. Yáñez-Vilar, M.S. Andújar, J. Mira, M.A. Señarís-Rodríguez, C.W.A. Paschoal, Spin-phonon coupling in multiferroic Y_2CoMnO_6 , *J. Alloys Compd.* 690 (2017) 909–915. doi:10.1016/j.jallcom.2016.07.010.
- [44] D.K. Mahato, A. Dutta, T.P. Sinha, Electrical properties and scaling behaviour of rare earth based $\text{Ho}_2\text{CoZrO}_6$ double perovskite ceramics, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 4226–4232. doi:10.1016/j.materresbull.2012.09.028.
- [45] A.K. Eriksson, S. Eriksson, S.A. Ivanov, C.S. Knee, Ferroelectrics Phase Transitions of the Magnetoelectric, (2011) 37–41. doi:10.1080/00150190600740317.

- [46] S.J. Patwe, S.N. Achary, M.D. Mathews, A.K. Tyagi, Synthesis, phase transition and thermal expansion studies on M_2MgWO_6 ($M = Ba^{2+}$ and Sr^{2+}) double perovskites, *J. Alloys Compd.* 390 (2005) 100–105. doi:10.1016/j.jallcom.2004.05.093.
- [47] A.P. Ramirez, Colossal magnetoresistance, *J. Phys. Condens. Matter.* 9 (1997) 8171–8199. doi:10.1088/0953-8984/9/39/005.
- [48] and M.T.F.-D. J. A. Alonso, M.T. Casais, M.J. Martínez-Lope, J.L. Martínez, P. Velasco, A. Muñoz, Preparation, Crystal Structure, and Magnetic and Magnetotransport Properties of the Double Perovskite Ca_2FeMoO_6 , *Chem. Mater.* 12 (2000AD) 161–168. doi:10.1021/cm990512g.
- [49] Y. Huang, G. Liang, M. Croft, M. Lehtima, M. Karppinen, J.B. Goodenough, Double-Perovskite Anode Materials Sr_2MMoO_6 ($M = Co, Ni$) for Solid Oxide Fuel Cells, 6 (2009) 2319–2326.
- [50] Y. Fujioka, J. Frantti, M. Kakihana, Raman Scattering Studies of the Ba_2MnWO_6 and Sr_2MnWO_6 Double Perovskites, (2006) 777–783.
- [51] J. Curiale, M.C. Viola, J.C. Pedregosa, R.D. Sa, C.A. Lo, Magnetic behavior of Ca_2NiWO_6 double perovskite, 398 (2007) 256–258. doi:10.1016/j.physb.2007.04.073.
- [52] Q. Zhou, P. Blanchard, B.J. Kennedy, E. Reynolds, Z. Zhang, W. Miiller, J.B. Aitken, M. Avdeev, L. Jang, J. a Kimpton, Synthesis, Structural and Magnetic Studies of the Double Perovskites Ba_2CeMO_6 ($M = Ta, Nb$), *Chem. Mater.* 24 (2012) 2978–2986. doi:10.1021/cm301278a.
- [53] A. Prasatkhetragarn, P. Ketsuwan, S. Maensiri, R. Yimnirun, C.C. Huang, D.P. Cann, Structure and electrical properties of double perovskite $Sr(Ni_{1/2}Mo_{1/2})O_3$ ceramics, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 1–5. doi:10.1063/1.3212978.
- [54] A. Prasatkhetragarn, S. Kaowphong, R. Yimnirun, Synthesis, structural and electrical properties of double perovskite Sr_2NiMoO_6 ceramics, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 107 (2012) 117–121. doi:10.1007/s00339-011-6744-y.
- [55] M.W. Lufaso, R.B. MacQuart, Y. Lee, T. Vogt, H.C. Zur Loye, Structural studies of Sr_2GaSbO_6 , Sr_2NiMoO_6 , and Sr_2FeNbO_6 using pressure and temperature, *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) 8761–8780. doi:10.1088/0953-8984/18/39/008.
- [56] V. V Gagulin, V. V Gagulin, S.K. Korchagina, S.K. Korchagina, V. V Ivanova, V. V Ivanova, Synthesis and Properties of Sr_2CoMoO_6 and Sr_2NiMoO_6 , *Inorg. Mater.* 39 (2003) 739–740. doi:10.1023/A:1024061506053.
- [57] M.J. Martínez-Lope, J.A. Alonso, M.T. Casais, M.T. Fernández-Díaz, M.J. Martinez-

- Lope, J.A. Alonso, M.T. Casais, M.T. Fernandez-Diaz, Preparation, Crystal and Magnetic Structure of the Double Perovskites Ba₂CoBO₆ (B = Mo, W), *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002 (2002) 2463–2469. [http://dx.doi.org/10.1002/1099-0682\(200209\)2002:93C2463](http://dx.doi.org/10.1002/1099-0682(200209)2002:93C2463).
- [58] C. Meneghini, S. Ray, F. Liscio, F. Bardelli, S. Mobilio, D.D. Sarma, Nature of “disorder” in the ordered double perovskite Sr₂FeMoO₆, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.103.046403.
- [59] M. Gateshki, J.M. Igartua, A. Faik, Crystal structure and phase transitions of Sr₂CdW₆, 180 (2007) 2248–2255. doi:10.1016/j.jssc.2007.05.022.
- [60] B. Manoun, J.M. Igartua, P. Lazor, High temperature Raman spectroscopy studies of the phase transitions in Sr₂NiWO₆ and Sr₂MgWO₆ double perovskite oxides, *J. Mol. Struct.* 971 (2010) 18–22. doi:10.1016/j.molstruc.2010.02.060.
- [61] Diseño, síntesis y caracterización de perovskitas dobles A₂B'B''O₆, A₂B'_{1+x}B''_{1-x}O₆ y A₂La_xB'B''O₆ de interés en el campo de materiales Inorgánicos, (2011) 1–234.
- [62] T. Wei, Y. Ji, X. Meng, Y. Zhang, Sr₂NiMoO₆-d as anode material for LaGaO₃-based solid oxide fuel cell, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1369–1372. doi:10.1016/j.elecom.2008.07.005.
- [63] R.A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [64] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Phys. B Condens. Matter.* 192 (1993) 55–69. doi:10.1016/0921-4526(93)90108-I.
- [65] D.L. a. De Faria, L.G.C. Santos, N.S. Gonçalves, Demonstração Sobre a Dispersão Inelástica de Luz, *Quim. Nova.* 20 (1997) 319–323. doi:10.1590/S0100-40421997000300014.
- [66] R. Marya, S.D.E. Oliveira, Fônons ópticos das perovskitas duplas A₂NiB''O₆ (A = Ba, Sr e B'' = Mo, W) Fônons ópticos das perovskitas duplas A₂NiB''O₆ A = Ba, Sr e B'' = Mo, W), (2013) 1–79.
- [67] Sala - Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho - 2a ed., (2008) 1–140.
- [68] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, Normal mode determination in crystals, *J. Raman Spectrosc.* 10 (1981) 253–290. doi:10.1002/jrs.1250100152.
- [69] M. Liegeois-Duyckaerts, P. Tarte, Vibrational studies of molybdates, tungstates and related c compounds-III. Ordered cubic perovskites A₂BIIBVIO₆, *Spectrochim. Acta*

- Part A Mol. Spectrosc. 30 (1974) 1771–1786. doi:10.1016/0584-8539(74)80128-5.
- [70] N. Chaban, M. Weber, S. Pignard, J. Kreisel, Phonon Raman Scattering of Perovskite LaNiO₃ Thin Films, Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 31913–31915. doi:10.1063/1.3464958.
- [71] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, (1945) 632.
- [72] A. Dias, L.A. Khalam, M.T. Sebastian, R.L. Moreira, Raman-spectroscopic investigation of and perovskites, J. Solid State Chem. 180 (2007) 2143–2148. doi:10.1016/j.jssc.2007.05.021.
- [73] A.P. Ayala, I. Guedes, E.N. Silva, M.S. Augsburger, M. Del, J.C. Pedregosa, Raman investigation of A₂CoBO₆(A=Sr and Ca, B=Te and W) double perovskites, J. Appl. Phys. 101 (2007) 1–6. doi:10.1063/1.2745088.
- [74] E.N. Silva, A.P. Ayala, Propriedades Vibracionais de Perovskitas Complexas Ordenadas, Universidade Federal do Ceará, 2008.
- [75] M. Balkanski, R.F. Wallis, E. Haro, Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon, Phys. Rev. B. 28 (1983) 1928–1934. doi:10.1103/PhysRevB.28.1928.
- [76] A.K. Eriksson, S. Eriksson, S.A. Ivanov, C.S. Knee, High temperature phase transition of the magnetoelectric double perovskite Sr₂NiMoO₆ by neutron diffraction, 41 (2006) 144–157. doi:10.1016/j.materresbull.2005.07.028.
- [77] P.W. Anderson, Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction, Phys. Rev. 79 (1950) 350–356. doi:10.1103/PhysRev.79.350.
- [78] J. Kanamori, Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals, J. Phys. Chem. Solids. 10 (1959) 87–98. doi:10.1016/0022-3697(59)90061-7.
- [79] J.B. Goodenough, Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La,M(II)]MnO₃, Phys. Rev. 100 (1955) 564–573. doi:10.1103/PhysRev.100.564.
- [80] E. Granado, A. García, J.A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, F. Prado, R.D. Sánchez, A. Caneiro, S.B. Oseroff, Magnetic ordering effects in the Raman spectra, Phys. Rev. B. 60 (1999) 11879–11882. doi:10.1103/PhysRevB.60.11879.
- [81] Y. Todate, Exchange interactions in antiferromagnetic complex perovskites, 60 (1999) 1173–1175.

- [82] J. Laverdière, S. Jandl, A.A. Mukhin, V.Y. Ivanov, V.G. Ivanov, M.N. Iliev, Spin-phonon coupling in orthorhombic RMnO_3 (R=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y): A Raman study, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 214301. doi:10.1103/PhysRevB.73.214301.
- [83] C.G.F. Blum, A. Holcombe, M. Gellesch, M.I. Sturza, S. Rodan, R. Morrow, A. Maljuk, P. Woodward, P. Morris, A.U.B. Wolter, B. Büchner, S. Wurmehl, Flux growth and characterization of Sr_2NiWO_6 single crystals, *J. Cryst. Growth.* 421 (2015) 39–44. doi:10.1016/j.jcrysgro.2015.04.004.
- [84] D. Iwanaga, Y. Inaguma, M. Itoh, Structure and Magnetic Properties of Sr_2NiAO_6 (A = W, Te), 35 (2000) 449–457.
- [85] C. V. Raman, A new radiation, *Proc. Indian Acad. Sci. - Sect. A.* 37 (1953) 333–341. doi:10.1007/BF03052651.
- [86] K.N. and C.W.B. John R. Ferraro, *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd ed., Academic Press, Amsterdam, 2003.
- [87] T.M.G. de Mesquita, *Estatística do ganho dependente da polarização em sistemas ópticos com amplificação Raman*, Pontifícia Universidade Católica, 2003.
- [88] Paulo Dantas Sesion Júnior, *Confinamento de Fónons Ópticos Em Estruturas Piezoelétricas Periódicas E Quase Periódicas*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.
- [89] W. Baltensperger, J.S. Helman, Influence of magnetic order in insulators on the optical phonon frequency, *Helv. Phys. Acta.* 41 (1968) 668–673. doi:10.5169/seals-113910.
- [90] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Cengage Learning, New York, 1976.

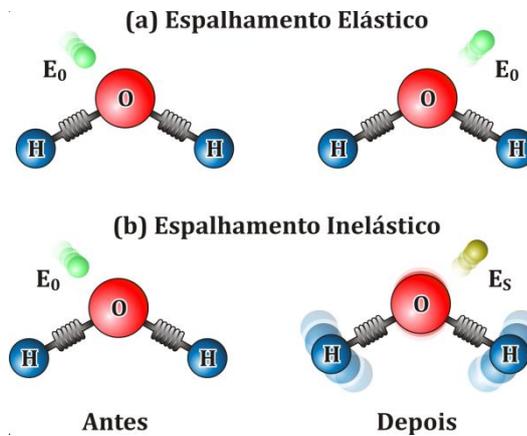
6 Apêndice

6.1 Espectroscopia Raman

No ano de 1923 já haviam muitos estudos sobre a dispersão da luz na água, principalmente sobre a cor azul do mar. Até que em 1928, após vários experimentos, um físico indiano chamado **Chandrasekhar Venkata Raman**, juntamente com seu aluno **Krishnan** publicou um artigo em que explicavam de forma diferente a coloração azul observada por nós nas águas do mar [85]. E, por esse trabalho, em 1930, já com o título de *Sir Raman*, recebeu o prêmio Nobel de Física. Sir Raman baseou seus trabalhos nos estudos realizados por Rayleigh, porém diferentemente de Rayleigh, que afirmava que a coloração do mar nada mais era do que uma reflexão da cor do céu, para Raman o real motivo era, na verdade, o resultado da interação da luz do sol com as moléculas de água, ou seja, era resultado de um fenômeno próprio ocorrido nas moléculas de água, que posteriormente foi explicado como espalhamento da luz devido à interações com suas moléculas [86]. Para justificar a sua afirmativa, Raman confeccionou um experimento bastante simples, mas muito eficiente, que consistia de uma fonte de luz (o sol), um coletor (um telescópio) e um detector (seus próprios olhos). Com este aparato simples, Raman conseguiu comprovar que a luz emanada da amostra era composta por outras componentes de luz, diferentes da incidente. Após essa confirmação experimental, esse fenômeno passou a ser chamado de *Espalhamento Raman*.

A luz espalhada, portanto, era composta por luz oriunda de dois diferentes mecanismos, um chamado de espalhamento Rayleigh (elástico), que é bem intenso e tem a mesma frequência que da luz incidente (ν_0), e um outro, chamado espalhamento Raman (inelástico) [87], que é bem mais fraco ($\sim 10^{-5}$ da luz incidente) e tem frequências $\nu_0 \pm \nu_{vib}$, onde ν_{vib} é uma frequência de vibração de uma molécula. Para entender melhor este efeito, considere a situação pictórica mostrada na Figura 6.1, onde um fóton interage com uma molécula de água (H₂O). Na parte (a) está o espalhamento Rayleigh, no qual a molécula permanece na mesma configuração vibracional antes e depois da interação com o fóton, e na parte (b) está o efeito Raman, no qual a molécula passa a vibrar num dos modos normais de vibração esperados para a molécula de H₂O, enquanto que o fóton é espalhado com sua energia alterada.

Figura 6.1: Em (a), espalhamento elástico (ou Rayleigh) e, em (b), espalhamento inelástico (ou Raman).



As frequências $\nu_0 - \nu_{vib}$ e $\nu_0 + \nu_{vib}$, são chamadas de linhas *Stokes* e *anti-Stokes*, respectivamente, e estão mostradas na Figura 6.2. Classicamente as duas bandas deveriam ter a mesma intensidade, mas observa-se que as bandas do lado Stokes, que corresponde a uma diminuição de energia, são mais intensas do que a Anti-Stokes, que expressa um aumento de energia, isto porque à temperatura ambiente a quantidade de moléculas que já se encontram em estados vibracionais excitados é menor que aquelas que estão no estado fundamental. Assim, é preferível medir os espectros Raman no lado do espalhamento Stokes. A intensidade relativa das duas linhas relaciona-se com a temperatura da amostra através da seguinte relação:

$$\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = \left(\frac{\nu_{vib} + \nu_0}{\nu_{vib} - \nu_0} \right)^4 \exp\left(-\frac{h\nu_0}{k_B T}\right) \quad (6.1)$$

em k_B a constante de Boltzmann e T é a temperatura da amostra.

Assim, na espectroscopia Raman, medimos a frequência vibracional (ν_{vib}) como uma mudança de frequência do feixe incidente (ν_0) [88]. Pela lei de conservação de energia, o fóton espalhado deve ter uma energia igual a energia do fóton incidente menos a energia do fônon resultante, deste modo:

$$E_e = E_0 \pm E_{vib} \quad (6.2)$$

em que:

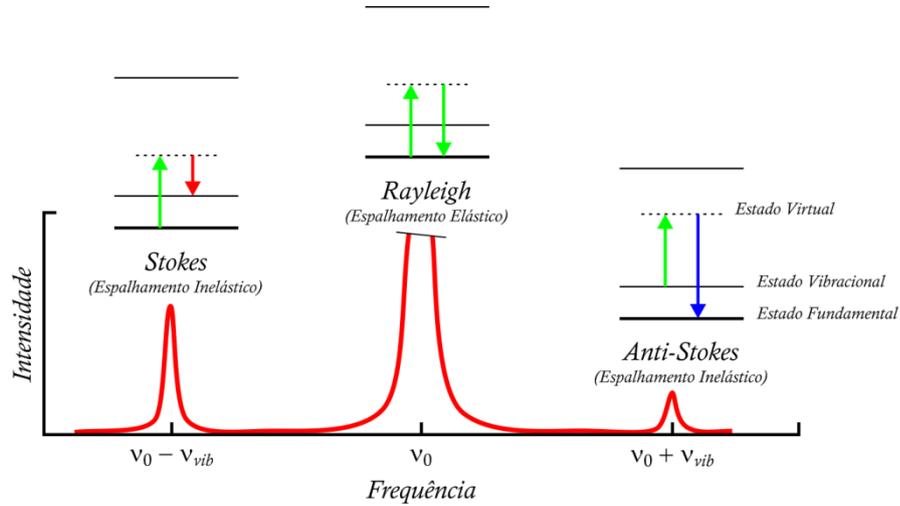
$$E_e = h\nu_e \rightarrow \text{Energia do fóton espalhado,}$$

$$E_0 = h\nu_0 \rightarrow \text{Energia do fóton incidente,}$$

$$E_{vib} = h\nu_{vib} \rightarrow \text{Energia do fônon ótico}$$

e h é a constante de Planck.

Figura 6.2: Representação gráfica das linhas de espectroscopia devido aos espalhamentos Rayleigh e Raman.



De acordo com a teoria clássica, sabemos que o vetor momento de dipolo elétrico induzido oscila com sobreposições de frequências, dado por:

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E} \quad (6.3)$$

onde α é uma constante de proporcionalidade chamada de *polarizabilidade*. O espalhamento Raman, como ficará claro, torna-se possível devido ao fato da polarizabilidade eletrônica depender da deformação. Portanto, para pequenas amplitudes de vibração, α pode ser escrita como uma série de potências, em 1ª ordem, nas amplitudes de vibração q , dada por:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 + \dots \quad (6.4)$$

onde α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e $(\partial \alpha / \partial q)$ é a taxa de variação α em relação a amplitude da vibração em torno da posição de equilíbrio.

Considerando uma onda eletromagnética, cujo vetor campo elétrico varia com o tempo, conforme a equação abaixo:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t, \quad (6.5)$$

e que a molécula vibra com uma frequência ν_{vib} , cujos deslocamentos dos núcleos são descritos por:

$$q(t) = q_0 \cos 2\pi\nu_{vib} t, \quad (6.6)$$

o momento de dipolo elétrico induzido fica descrito pela seguinte relação:

$$\mathbf{p} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t] \quad (6.7)$$

O primeiro termo do lado direito desta equação contém apenas a frequência da radiação incidente e corresponde ao espalhamento Rayleigh (elástico). O segundo termo contém termos que oscilam com frequências $\nu_0 - \nu_{vib}$ e $\nu_0 + \nu_{vib}$, que correspondem aos espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Observe que o segundo termo depende do fator $(\partial\alpha/\partial q)_0$, o que evidencia que o efeito Raman ocorre apenas quando há variação de polarizabilidade com a deformação, isto é, apenas quando a estrutura vibra e modifica a polarizabilidade. No entanto, essa não é a única condição para o que o efeito Raman aconteça. É necessário que o modo vibracional investigado atenda a algumas regras de seleção que entram no campo da mecânica quântica.

6.1.1 Efeitos da Temperatura no Espalhamento Raman

Alterações espectrais podem ser causadas por variações de temperaturas. Geralmente, quando variamos a temperatura modificamos o espaçamento interatômico de equilíbrio via expansão térmica e a amplitude de vibração dos átomos do cristal em torno de suas posições de equilíbrio. Lembrando que com a diminuição da temperatura tem-se a tendência de se aproximar os átomos do cristal, ou seja, aumentar a energia de interação entre os mesmos. Logo quando a temperatura diminui a tendência é que os modos vibracionais sejam deslocados para menores números de onda, pois a interação entre os átomos está aumentando. Para o caso contrário, ou seja, aumento da temperatura existe uma tendência para que haja um afastamento dos átomos (diminuição da energia de interação), sendo assim os modos vibracionais tendem a se deslocar para maiores números de onda.

A simetria do cristal determina as regras de seleção que influencia na forma do espalhamento Raman, se uma transição de fase estrutural provocada por uma variação da temperatura provocando assim uma mudança da simetria do cristal as regras de seleção mudam levando ao surgimento de novas bandas, correspondendo a modos Raman antes proibidos pelas regras de seleção e agora ativos. Também pode ocorrer o desaparecimento de modos. Em geral é que quando a temperatura da amostra aumenta, a simetria da mesma aumenta gerando uma combinação de alguns modos e quando a temperatura diminui a simetria é reduzida e ocorre o desdobramento de alguns modos.

6.2 Acoplamento Spin-Fônon

O acoplamento entre os modos vibracionais de um cristal e o ordenamento magnético é um mecanismo fundamental de mediação entre as propriedades elétricas e magnéticas nas perovskitas duplas multiferroicas, pois o acoplamento spin-fonon é fundamental no entendimento das propriedades magnéticas [89]. Em nosso caso, o acoplamento spin-fônon manifestou-se através de uma modificação na dependência dos fônons óticos com a temperatura. Um mecanismo adotado para o acoplamento spin-fônon, considera que as vibrações da rede modulam a integral de troca do hamiltoniano de Heisenberg, que descreve as interações de troca entre íons magnéticos. Como resultado dessa modulação adota-se um modelo simples para a interação spin-fônon que consiste em expandir a integral de troca no Hamiltoniano de Heisenberg em série de potência dos deslocamentos atômicos mantendo somente os termos quadráticos.

As interações magnéticas entre spins de íons magnéticos em um material magnético é dado por:

$$H^{spin} \approx \sum_{i,j>i} J_{i,j} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \quad (6.8)$$

onde $J_{i,j}$ é a integral de troca entre os spins de dois íons magnéticos, esta interação pode ser direta, quando há superposição direta e significativa entre as funções de onda de íons magnéticos, ou indireta, quando os íons magnéticos i e j interagem entre si por intermédio de um íon intermediário. A integral de troca $J_{i,j}$ na Equação (6.8) depende da posição espacial dos íons magnéticos i e j , no caso da interação ser mediada por um íon não magnético, a posição também deve ser contabilizada. O somatório em i é feita sobre todos os íons magnéticos enquanto que o somatório em j é realizado de tal forma que cada par não seja considerado duas vezes. Finalmente, $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ é a função escalar média de correlação entre spins. Fazendo uma expansão em série de Taylor em função da posição nuclear de íon k , a variação da integral de troca $J_{i,j}$ com a posição deste íon k pode ser escrita como:

$$\Delta J_{i,j}(\vec{u}_k) = [\vec{u}_k \cdot \nabla_k] J_{i,j} + \frac{1}{2} [\vec{u}_k \cdot \nabla_k]^2 J_{i,j} + \dots \quad (6.9)$$

onde \vec{u}_k representa o deslocamento do íon k em relação a posição de equilíbrio a uma dada temperatura tomada como referência. Existem duas contribuições para o vetor \vec{u}_k , uma devido a flutuações na posição de equilíbrio pelas vibrações, conhecida como

componente dinâmica e outra devido a mudanças nas posições de equilíbrio com a temperatura, conhecida como componente estática, isto é:

$$\vec{u}_k = \vec{u}_k^o + \vec{u}_k(t) \quad (6.10)$$

onde \vec{u}_k^o e $\vec{u}_k(t)$ são os deslocamentos estáticos e dinâmicos, respectivamente, do íon k .

Assim reescrevemos a equação (6.9) de forma que esta fica separada em contribuições estáticas e harmônicas:

$$\Delta J_{i,j}(\vec{u}_k(t)) = [\vec{u}_k^o \cdot \nabla_k] J_{i,j} + \frac{1}{2} [\vec{u}_k^o \cdot \nabla_k]^2 J_{i,j} + \frac{1}{2} [\vec{u}_k(t) \cdot \nabla_k]^2 J_{i,j} + \dots \quad (6.11)$$

Em torno da temperatura de ordenamento de spin os termos estáticos serão responsáveis por pequenas acomodações em torno das posições de equilíbrio. Assim o termo dinâmico será o responsável pelo acoplamento spin-fônon. A variação da integral de troca em termos dos deslocamentos harmônicos é dada por:

$$\Delta J_{i,j}(t) = \frac{1}{2} \sum_k [\vec{u}_k(t) \cdot \nabla_k]^2 J_{i,j} \quad (6.12)$$

onde a somatória é feita sobre todos os íons do cristal. Sendo assim, a variação na energia de interação entre spins devido a vibração da rede é dada por:

$$\Delta H^{sp-fon} = \frac{1}{2} \sum_{i,j>i} \sum_k [\vec{u}_k(t) \cdot \nabla_k]^2 J_{i,j} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \quad (6.13)$$

$$\Delta H^{sp-fon} = -\frac{1}{2} \left(\sum_K [\vec{u}_k(t) \cdot \nabla_k]^2 \right) \left(\sum_{i,j>i} J_{i,j} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \right) \quad (6.14)$$

Devido a dependência da variação da energia de troca somente com termos quadráticos do deslocamento de cada íon, podemos rescrever esta variação da seguinte forma:

$$\Delta H^{sp-fon} = -\frac{1}{2} \sum_k \vec{u}_k(t) D_k^{spin} \vec{u}_k(t) \quad (6.15)$$

onde D_k^{spin} é um tensor 3 x 3, cujas componentes são derivadas das integrais de troca, $J_{i,j}$, em relação as coordenadas cartesianas do íon k multiplicado pela função escala de correlação de spin, $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$, somados em i e j para os íons magnéticos, ou seja:

$$(D_k^{spin})_{l,m} = - \sum_{i,j>i} \frac{\partial^2 J_{i,j}}{\partial (\vec{u}_k)_l \partial (\vec{u}_k)_m} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \quad (6.16)$$

Observamos que o termo ΔH^{sp-fon} é responsável tanto por uma mudança na energia de interação entre spins como também por uma mudança na energia elástica do

crystal, que está associada com a frequência de vibração de alguns fônons. Lembrando que, em uma aproximação harmônica, o potencial elástico dos íons pode ser escrito como [90]:

$$U^{harm} = \frac{1}{2} \sum_{k,p} \vec{u}_k(t) D_{k,p}^{elast} \vec{u}_p(t) \quad (6.17)$$

sendo que,

$$D_{k,p}^{elast} = \delta_{k,p} \sum_p \Phi_{k,p} + \Phi_{k,p} \quad (6.18)$$

onde

$$(\Phi_{k,p})_{l,m} = \frac{\partial^2 \Phi_{k,p}}{\partial (r_{k,p})_l \partial (r_{k,p})_m} \quad (6.19)$$

a função $\Phi_{k,p}$ representa a energia potencial de ligação entre o íon k e o íon p e $(r_{k,p})_l$ é a componente l do vetor posição entre os íons k e p . Então, uma expressão para o potencial levando em consideração as interações entre spins é dada por:

$$U^{harm} = \frac{1}{2} \sum_k \vec{u}_k(t) (D_{k,p}^{elast} + D_k^{spin}) \vec{u}_p(t) + \frac{1}{2} \sum_{k,p \neq k} \vec{u}_k(t) D_{k,p}^{elast} \vec{u}_k(t) \quad (6.20)$$

Para temperaturas significativamente maiores que a temperatura de ordenamento magnético, a agitação térmica é suficiente para quebrar o ordenamento entre os spins, sendo assim os elementos do tensor D_k^{spin} se anula para temperaturas elevadas ($(T > T_C$ ou $T > T_N)$), pois são compostos por termos proporcionais a $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$. Porém o tensor D_k^{spin} possui componentes não nulas para $T < T_C$ ou $T < T_N$. Assim, espera-se as vibrações que modulam o acoplamento magnético, sofram desvios a $T < T_C$.

As equações de movimento para um íon k podem ser escritas como:

$$M_k \ddot{\vec{u}}_k = -\nabla U^{harm} = - \sum_{p \neq k} (D_{k,p}^{elast} + \delta_{p,k} D_k^{spin}) \vec{u}_p \quad (6.21)$$

soluções na forma de onda plana, pois a mesma consegue representar bem o movimento coletivo dos átomos na rede:

$$\ddot{\vec{u}}_k(t) = \vec{\epsilon}_k \exp[i(\vec{K}\vec{R} - \omega t)] \quad (6.22)$$

onde \vec{R} é um vetor da rede recíproca, e $\vec{\epsilon}_k$ são vetores idênticos para átomos que ocupam o mesmo ponto em diferentes células unitárias, ou seja, $\vec{\epsilon}_k = \vec{\epsilon}_k$, se $\vec{r}_p = \vec{r}_p + \vec{R}$.

Substituindo a equação (6.22) no conjunto de equações diferenciais acopladas (6.21), obtemos:

$$M_k \omega^2 \vec{\epsilon}_k = \left(\sum_{q=1}^N D_{k,p}^{elast}(\vec{K}) + \delta_{p,k} D_k^{spin} \right) \vec{\epsilon}_q \quad (6.23)$$

$$D_{k,p}^{elast} = \sum_R D_{k,p}^{elast}(\vec{R}, q) \quad (6.24)$$

Na equação (6.23), o índice q representa um íon no interior da célula unitária, portanto pode variar de 1 a N , ao passo que o índice p representa qualquer íon do cristal, que pode ser identificado sem ambiguidade a partir dos índices \vec{R} e q , ou seja, $p = p(\vec{R}, q)$. Podemos reescrever a equação (6.23) de uma forma mais compacta:

$$(D^{elast} + D^{spin}) \vec{\epsilon} = \omega^2 \vec{\epsilon} \quad (6.25)$$

onde o vetor $\vec{\epsilon}$ possuindo $3N$ elementos é formado pelos N vetores $\vec{\epsilon}$, e D^{elast} e D^{spin} são formados pelos tensores $\frac{1}{M_k} D_{k,p}^{elast}(\vec{K})$ e $\frac{1}{M_k} D_{k,p}^{spin}(\vec{K})$. Para obter os autovalores (quadrado das frequências) e os autovetores (modos normais de vibração) no centro da primeira zona de brillouin, basta diagonalizar o tensor $(D^{elast} + D^{spin})$.

Podemos separar a contribuição do termo de spin a frequência de um determinado fônon, considerando que esta contribuição é muito menor que a do termo elástico. Então obtemos:

$$\omega_\alpha^2 = \hat{\epsilon}_\alpha D^{elast} \hat{\epsilon}_\alpha + \hat{\epsilon}_\alpha D^{spin} \hat{\epsilon}_\alpha \quad (6.26)$$

onde o índice refere-se a um fônon em particular, e $\hat{\epsilon}_\alpha \cdot \hat{\epsilon}_\alpha = 1$. Assim a mudança na frequência de um fônon α devido ao acoplamento spin-fônon será dado por:

$$\Delta \omega_\alpha^{sp-fon} = \frac{1}{2\omega_\alpha} \hat{\epsilon}_\alpha D^{spin} \hat{\epsilon}_\alpha \quad (6.27)$$

$$\Delta \omega_\alpha^{sp-fon} = \frac{1}{2\omega_\alpha M_k} \hat{\epsilon}_\alpha \left(\sum_{i,j>i} \frac{\partial^2 J_{i,j}}{\partial (\vec{u}_k)_l \partial (\vec{u}_k)_m} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \right) \hat{\epsilon}_\alpha \quad (6.28)$$

O acoplamento spin-fônon nos diz que, na ausência de anomalias na rede (transições de fase estruturais, variações anômalas nos parâmetros de rede etc.) o ordenamento magnético na estrutura não é livre mas sim acoplado com a dinâmica vibracional do sistema. Assim sendo o acoplamento spin-fônon nos permite mapear a região de ordenamento magnético.