



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

ROSIVALDO XAVIER DA SILVA

**PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E TRANSIÇÃO DE FASE DO
PIROCLORO $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$**

São Luís – MA

2012

ROSIVALDO XAVIER DA SILVA

**PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E TRANSIÇÃO DE FASE DO
PIROCLORO $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$**

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal.

São Luís – MA

2012

Silva, Rosivaldo Xavier da.

Propriedades vibracionais e transição de fase do pirocloro $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$
/Rosivaldo Xavier da Silva. – São Luís, 2012.

150f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: Carlos William de Araújo Paschoal.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa
de Pós-Graduação em Física, 2012.

1. Pirocloro - Propriedades vibracionais. 2. Espectroscopia Raman. 3.
Infravermelho. I. Título.

CDU 534-16

ROSIVALDO XAVIER DA SILVA

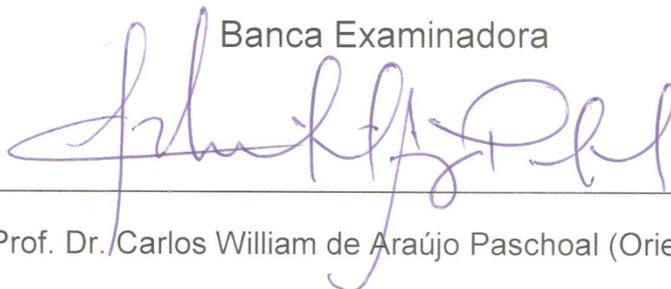
PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E TRANSIÇÃO DE FASE DO

PIROCLORO $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

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

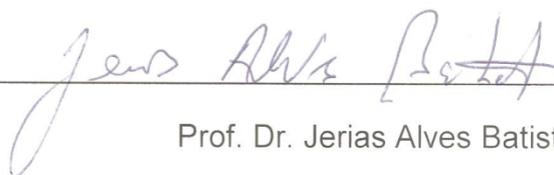
Aprovada em 28 / 03 / 2012

Banca Examinadora



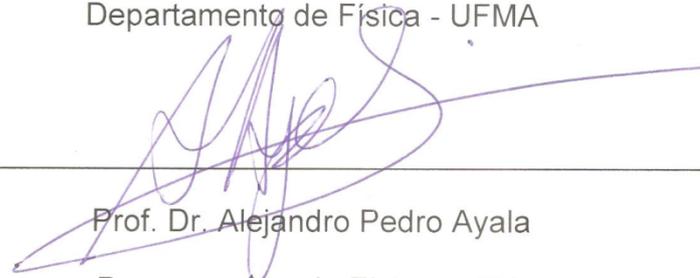
Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal (Orientador)

Departamento de Física - UFMA



Prof. Dr. Jerias Alves Batista

Departamento de Física - UFMA



Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala

Departamento de Física - UFC

Dedicatória

Aos meus pais Valter e Rosana.

À minha esposa Lucianne.

Aos meus amigos.

*"²⁰Seja bendito o nome de Deus para todo o sempre, porque dele é a sabedoria e a força;
²¹Ele muda os tempos e as horas; Ele dá sabedoria aos sábios e ciência aos inteligentes. ²²
Ele revela o profundo e o escondido e conhece o que está em trevas; e com Ele mora a luz".*

Daniel 2:20-22

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por ser meu porto seguro nessa jornada de trabalho e de luta por dias ainda mais felizes.

Agradeço ao Prof. Dr. Carlos William (*affectionately, the Boss*). Pois sem ele não realizaria esse trabalho. Agradeço pela dedicação, paciência ao me ensinar, pelas palavras de motivação, por estar presente nos momentos difíceis e por ser além de um grande profissional uma pessoa excepcional.

Ao Prof. Dr. Manoel Messias pela sua competência, velocidade em responder e-mails e por acreditar na minha capacidade para realizar esse trabalho, me dando a oportunidade de fazer parte do programa de Pós-graduação em física.

Agradeço a minha queridíssima esposa Lucianne, pelo amor, dedicação, companheirismo e principalmente pela paciência, me tolerando nos momentos difíceis e de ausência.

A meus familiares, meus pais, irmãos, tios e “primos irmãos” por me amar, incentivar a prosseguir e não desacreditar na concretização dos meus planos.

Aos meus amigos Ariel (*Grande Nonato*) e Eduardo (*Bob*), por fazer com que escolhas importantes de minha vida se tornassem mais fáceis, pelo companheirismo e lealdade. Sem dúvida não conseguiria essa vitória sem vocês.

Agradeço a Rodolfo Mouta (*Quack*), por se debruçar sobre os meus problemas quando me encontrava “enganchado”, pelo exemplo de caráter e por me ensinar como fazer curto circuito em armadilhas para rato.

Ao Prof. Dr. Juan Alberto por me iniciar na pesquisa científica. Por me ajudar a redescobri meu potencial e também por ser um grande amigo.

Aos professores Edson e Eduardo e também aos meus colegas do LEVI João Elias, Diego Barbosa, Ulisses, Ezequiel, Águida, Phelipe (*o Boy*), por me

receberem cordialmente no laboratório, me ajudarem com a física, pelas conversas, os momentos de confraternização e pelo apoio moral.

À Josy, Secretária do programa de Pós Graduação em Física, pela cordialidade, sempre me atendendo com muita atenção e competência.

Ao Dr. Michael Luffaso da University of North Florida, por fornecer as amostras de estanho de bismuto bem como informações úteis que tornaram possível a realização deste trabalho.

Finalmente, as agências de fomento à pesquisa que me deram o apoio financeiro, FAPITEC, FAPEMA, CNPq e CAPES.

Resumo

Neste trabalho investigamos as propriedades vibracionais, estruturais e dielétricas do pirocloro $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (BSO) através das técnicas de espectroscopia Raman, calorimetria diferencial por varredura (DSC) e reflectância especular no infravermelho. O espectro Raman do BSO foi obtido em função da temperatura na faixa de 23°C até 427 °C. Foram observados 18 modos largos Raman à temperatura ambiente (fase α) que foram classificados com base na literatura. A investigação da evolução da posição, largura, área integrada e intensidade relativa dos modos Raman em função da temperatura permitiu estimar a temperatura de transição estrutural do BSO α (Pc) \rightarrow β ($P3_1$) em aproximadamente 127°C. Os termogramas obtidos por DSC sob taxas de aquecimento de 10 K/min e 20 K/min exibiram um pico entálpico com *onset* em 98°C. Tal pico foi associado ao desaparecimento de domínios estruturais discutidos na literatura. Além disso, cálculos teóricos indicam que o pico observado está relacionado a uma transição de fase displaciva. O espectro de reflectância no infravermelho foi obtido à temperatura ambiente na faixa de 60 a 4000 cm^{-1} , cujo ajuste nos permitiu identificar as frequências transversais e longitudinais ópticas dos fônons que também foram classificados com base na literatura. Foram estimadas a constante dielétrica estática, as perdas dielétricas $\tan \delta_j$ e o fator de qualidade Q para o BSO na região de microondas. Os parâmetros de dispersão dielétrica obtidos numericamente via relação de Kramers – Kronig mostraram estar em acordo com resultados obtidos a partir do ajuste da curva de reflectância.

Abstract

In this work we investigated the vibrational, structural and dielectric properties of pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (BSO) by Raman spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC) and infrared specular reflectance. The Raman spectrum of BSO was obtained as a function of temperature in the range from 23°C to 427°C. It was observed 18 broad Raman bands at room temperature (α phase) which have been classified according to the literature. The investigation of the evolution of the position, width, integrated area and intensity on the Raman modes depending on the temperature allowed estimating the temperature of the structural transition $\text{BSO } \alpha (Pc) \rightarrow \beta (P3_1)$ by approximately 127°C. The thermogram obtained by DSC under heating rates of 10K/min and 20K/min showed a peak with onset enthalpy at 98°C. Such peak was associated with the loss of structural domains discussed in the literature. Furthermore, theoretical calculations indicate that the observed peak is related to a displacive phase transition. The infrared reflectance spectrum was obtained at room temperature in the range 60 – 4000 cm^{-1} , whose setting allowed us to identify the frequencies of transverse and longitudinal optical phonons which were also classified based on the literature. It was estimated the static dielectric constant, the dielectric losses $\tan \delta_j$ and quality factor Q for the BSO in the microwave region. The dispersion parameters numerically obtained by Kramers - Kronig show to be in agreement with results obtained from the reflectance fitting.

Sumário

Lista de Figuras.....	13
Lista de Tabelas.....	16
1 Introdução.....	18
2 Fônons em Pirocloros.....	26
3 Fundamentação Teórica.....	61
3.1 Espectroscopia Raman.....	61
3.2 Calorimetria Diferencial por Varredura.....	70
3.3 Espectroscopia no Infravermelho.....	74
3.3.1 Reflexão de uma onda eletromagnética.....	75
3.3.2 Modelo teórico para ϵ	79
4 Estrutura Cristalina do $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ e Teoria de grupos.....	85
4.1 Estrutura Cristalina de um Pirocloro Ideal.....	85
4.2 Teoria de Grupos Aplicada à Fase $Fd\bar{3}m (O_h^7)$	95
4.3 Estrutura cristalina do $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ na fase $P3_1(C_3^2)$	97
4.4 Teoria de Grupos Aplicada à Fase $P3_1(C_3^2)$	99
4.5 Estrutura cristalina do $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ na fase $Pc (C_2^2)$	100
4.6 Teoria de Grupos Aplicada à Estrutura $Pc (C_2^2)$	103
5 Metodologia.....	106
5.1 Síntese.....	106
5.2 Espectroscopia Raman.....	107
5.3 Calorimetria Diferencial por Varredura.....	110
5.4 Espectroscopia no Infravermelho.....	111
6 Resultados e Discussões.....	114
6.1 Espectroscopia Raman.....	114
6.1.1 Espectro Raman à temperatura ambiente.....	114
6.1.2 Espectros Raman em função da temperatura.....	119
6.2 Calorimetria Diferencial por Varredura.....	128
6.3 Espectroscopia no Infravermelho.....	131

7	Conclusões e Perspectivas.....	141
8	Referências.....	144

Lista de Figuras

FIGURA 1– POSSÍVEIS SUBSTITUIÇÕES NOS SÍTIOS A E B DOS PIROCLOROS DO TIPO III-IV.....	20
FIGURA 2– DIGRAMA QUE ILUSTRA O POLIMORFISMO DO BSO, COM AS TEMPERATURAS PREVISTAS DAS TRANSIÇÕES DE FASE E O GRUPO ESPACIAL PREVISTO PARA CADA FASE.....	24
FIGURA 3– ESQUEMA QUE REPRESENTA A RADIAÇÃO INCIDENTE COM FREQUÊNCIA ω_1 E UMA COMPONENTE DE RADIAÇÃO ESPALHADA COM FREQUÊNCIA ω_s	62
FIGURA 4– ESPECTRO RAYLEIGH E RAMAN DO TETRACLORETO DE CARBONO (LÍQUIDO) EXCITADO POR UM LASER DE ARGÔNIO, $\nu_1 = 20\,487\text{ cm}^{-1}$ (4879.9 \AA , 487.99 nm).	67
FIGURA 5 – MODULAÇÃO DA FREQUÊNCIA DA RADIAÇÃO INCIDENTE PELA VIBRAÇÃO MOLECULAR.	68
FIGURA 6 – O DIAGRAMA MOSTRA UM SISTEMA DE MEDIDAS DE DSC POR FLUXO DE CALOR DO TIPO DISCO. NA FIGURA, 1 INDICA O DISCO, 2 O FORNO, 3 A TAMPA DO FORNO, 4 OS TERMOACOPLADORES RESPONSÁVEIS PELAS MEDIDAS DE TEMPERATURA E T(T) INDICA O CONTROLE DE TEMPERATURA E O PROGRAMA DE TEMPERATURA.....	71
FIGURA 7– TERMOGRAMA TÍPICO OBTIDO VIA DSC MOSTRANDO VARIAÇÕES DE C_p E UMA TRANSIÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM EXOTÉRMICA.....	73
FIGURA 8 – POLIEDROS DE COORDENAÇÃO DOS ÍONS A E B NA ESTRUTURA PIROCLORO QUANDO $x=0,3125$	88
FIGURA 9– REPRESENTAÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA DE UM PIROCLORO NO CASO IDEAL A) SE O VALOR DE $x = 0,3750$ E B) QUANDO $x = 0,3125$	88
FIGURA 10– DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA DAS REDES A_2O E B_2O_6 E DO EMARANHAMENTO DAS MESMAS FORMANDO A ESTRUTURA PIROCLORO $A_2B_2O_6O'$. AS ESFERAS VERMELHAS REPRESENTAM OS ÍONS A, ENQUANTO AS VERDES MENORES REPRESENTAM OS ÍONS O' . TAMBÉM REPRESENTADO O COMPARTILHAMENTO DOS VÉRTICES DOS OCTAEDROS BO_6	90
FIGURA 11 – CÉLULA UNITÁRIA DE UMA ESTRUTURA FLUORITA CaF_2 . AS ESFERAS VERMELHAS REPRESENTAM OS CÁTIOS E AS CINZAS OS ÂNIOS.....	91
FIGURA 12 – CÉLULA UNITÁRIA DO PIROCLORO DESCRITA SEGUNDO UMA ESTRUTURA FLUORITA.....	92
FIGURA 13– DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA $A_2B_2O_6O'$ BASEADA NO EMARANHAMENTO DAS REDES TETRAÉDRICAS. À ESQUERDA A REDE $B_4/2\text{ }O_6$ EXIBE O CÁTION B COMPARTILHADO POR DOIS TETRAEDROS E SITUADO EM UM AMBIENTE OCTAEDRAL DE OXIGÊNIO. A DIREITA É EXIBIDO O CÁTION A OCUPANDO OS CANTOS DO TETRAEDRO E O CENTRO DO MESMO SENDO OCUPADO PELOS ÁTOMOS O'	94
FIGURA 14 – À ESQUERDA TEMOS A CÉLULA UNITÁRIA DA ESTRUTURA CRISTALINA DE UM PIROCLORO CÚBICO DE FÓRMULA $A_2B_2O_6O'$ PERTENCENTE AO GRUPO ESPACIAL $Fd\bar{3}m$. A DIREITA É EXIBIDA UMA COROA HEXAGONAL DE OCTAEDROS BO_6 , VISÃO AO LONGO DA DIREÇÃO $[111]$	95

FIGURA 15 – ESTRUTURA DO B-Bi ₂ Sn ₂ O ₇ VISTA AO LONGO DE [010] COM OS OCTAEDROS SnO ₆ EM VERMELHO E OS ÁTOMOS DE BISMUTO EM AMARELO.....	97
FIGURA 16 – (A) COORDENAÇÃO DO ÍON DE Bi ³⁺ , MOSTRANDO O ANEL HEXAGONAL DISTORCIDO COM SEIS ÁTOMOS O E DOIS O' ACIMA E ABAIXO. (B) VISÃO DA CAVIDADE FORMADA PELOS OCTAEDROS LIGADOS PELOS VÉRTICES NA FASE α -Bi ₂ Sn ₂ O ₇	98
FIGURA 17 – (A) POLIEDROS FORMADOS PELOS ÁTOMOS DE BISMUTO. (B) VISÃO DA REDE Bi – O' (C) CÉLULA UNITÁRIA DO PIROCLORO α -Bi ₂ Sn ₂ O ₇ COM ADICIONAIS.....	100
FIGURA 18 – DISTRIBUIÇÃO DO DESLOCAMENTO ESTÁTICO DOS ÁTOMOS A PARTIR DOS SÍTIOS DE UM PIROCLORO IDEAL.....	101
FIGURA 19 – DIAGRAMA DE CORRELAÇÃO ENTRE OS GRUPOS FATOR DA ESTRUTURA PIROCLORO IDEAL O_h , A ESTRUTURA INTERMEDIÁRIA C_3	104
FIGURA 20 – DIAGRAMA DE CORRELAÇÃO ENTRE OS GRUPOS FATOR DA ESTRUTURA PIROCLORO IDEAL O_h E A ESTRUTURA MONOCLÍNICA A TEMPERATURA AMBIENTE C_s	105
FIGURA 21 – DIAGRAMA ÓPTICO DO ESPECTRÔMETRO MODELO T64000 EQUIPADO COM MICROSCÓPIO.....	108
FIGURA 22 – DETALHAMENTO DOS SUBTRATORES E ESPECTRÓGRAFO DO ESPECTRÔMETRO JOBIN- YVON.....	109
FIGURA 23 – SISTEMA UTILIZADO NAS MEDIDAS DE DSC. (A) VISÃO GERAL DO EQUIPAMENTO; (B) VISÃO DETALHADA DA CÉLULA DE MEDIDA.....	110
FIGURA 24 – ARRANJO EXPERIMENTAL MONTADO PARA AS MEDIDAS DE REFLECTÂNCIA NO INFRAVERMELHO.....	112
FIGURA 25 – ESPECTRÔMETRO NEXUS™ 870 FT-IR. (A) VISÃO GERAL DO EQUIPAMENTO; (B) VISÃO DETALHADA DO INTERIOR DO EQUIPAMENTO.....	113
FIGURA 26 – ESPECTRO RAMAN OBTIDO PARA O BSO A TEMPERATURA AMBIENTE.....	114
FIGURA 27 – COMPARAÇÃO DO ESPECTRO DO BSO E DO Bi ₂ Hf ₂ O ₇ A TEMPERATURA AMBIENTE.....	115
FIGURA 28 – (A) DEPENDÊNCIA DO ESPECTRO RAMAN OBTIDO PARA O Bi ₂ Sn ₂ O ₇ . (B) VISÃO AMPLIADA DO ESPECTRO NA REGIÃO PRÓXIMA A 100 cm ⁻¹	119
FIGURA 29 – DEPENDÊNCIA DA POSIÇÃO DOS MODOS RAMAN COM A TEMPERATURA OBSERVADA PARA O Bi ₂ Sn ₂ O ₇ . (A) MOSTRA TODOS OS MODOS JUNTOS. (B)-(F) MOSTRA O COMPORTAMENTO INDIVIDUAL DOS MODOS REPRESENTADOS. A LINHA SÓLIDA SERVE COMO GUIA PARA OS OLHOS.....	121
FIGURA 30 – DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DA INTENSIDADE RELATIVA DOS MODOS PRÓXIMOS A 100 cm ⁻¹ . TODAS AS INTENSIDADES FORAM CALCULADAS RELATIVA A INTENSIDADE DO MODO PRÓXIMO A 140 cm ⁻¹ . OS MODOS DESIGNADOS COMO 1 A 4 INDICAM OS MODOS EM ORDEM CRESCENTE DE NÚMERO DE ONDA MOSTRADOS NA FIGURA 28 (B).....	123

FIGURA 31 – DEPENDÊNCIA DA LARGURA (FWHM) DOS MODOS RAMAN COM A TEMPERATURA OBTIDA PARA O $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	125
FIGURA 32 – DEPENDÊNCIA DA INTEGRAL DE ÁREA DOS MODOS RAMAN COM A TEMPERATURA OBTIDA PARA O $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	126
FIGURA 33 – TERMOGRAMA OBTIDO PARA O $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ SOB DIFERENTES TAXAS DE AQUECIMENTO NO INTERVALO DE TEMPERATURA ENTRE 22°C E 580°C.	128
FIGURA 34 – MAGNIFICAÇÃO DO TERMOGRAMA OBTIDO PARA O $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ NA REGIÃO PRÓXIMA A TRANSIÇÃO PARA A TAXA DE 20K/MIN.	129
FIGURA 35 – ESPECTRO DE REFLECTÂNCIA NO INFRAVERMELHO DO CERÂMICO BSO A TEMPERATURA AMBIENTE...	131
FIGURA 36 – (A) PARTE REAL (B) PARTE IMAGINARIA E (C) PARTE IMAGINARIA DO RECÍPROCO DA CONSTANTE DIELÉTRICA, OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DA CURVA DE REFLECTÂNCIA (TRACEJADO) E CALCULADO NUMERICAMENTE ATRAVÉS DAS RELAÇÕES DE KRAMER-KRONIG.	134
FIGURA 37 – ÍNDICE DE REFRAÇÃO COMPLEXO DO BSO DETERMINADO A PARTIR DO AJUSTE DO ESPECTRO DE REFLECTÂNCIA (FIT) E TAMBÉM A PARTIR DAS RELAÇÕES DE KRAMERS-KRONIG (KKG).....	136

Lista de Tabelas

TABELA I – POSIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DAS BANDAS RAMAN (EM CM^{-1}) PARA OS TITANATOS $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (RE = Dy, Gd, Er, Tb).....	29
TABELA II – POSIÇÃO DAS BANDAS RAMAN E IR (EM CM^{-1}) CALCULADAS E OBSERVADAS PARA A OS TITANATOS $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (A = Y, Sm, Gd, Yb).....	32
TABELA III – POSIÇÃO DAS BANDAS RAMAN (EM CM^{-1}) CALCULADAS E OBSERVADAS PARA A OS TITANATOS, $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (A = Gd, Tb, Dy, Ho).....	34
TABELA IV – POSIÇÃO DAS BANDAS RAMAN (EM CM^{-1}) OBSERVADAS PARA A OS ZINCONATOS DE NEODÍMIO.	42
TABELA V – POSIÇÃO DAS BANDAS RAMAN (CM^{-1}) OBSERVADAS PARA O $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ E $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ OBTIDOS A 10K [93].	43
TABELA VI – POSIÇÃO DAS BANDAS RAMAN (CM^{-1}) OBSERVADAS PARA OS PIROCLOROS, LZT, EZT, DZT E GZT CALCINADOS A 900°C [94].....	44
TABELA VII – POSIÇÃO DAS BANDAS RAMAN (CM^{-1}) OBSERVADAS PARA OS PIROCLOROS, LZT, EZT, DZT E GZT CALCINADOS A 900°C [64].....	46
TABELA VIII – POSIÇÃO DAS BANDAS RAMAN E IR (CM^{-1}) OBSERVADAS PARA O $\text{RE}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (RE = Y, Dy, Er, Yb [64], IN E TL [97]).	46
TABELA IX – POSIÇÃO DAS BANDAS RAMAN E IR (EM CM^{-1}) OBSERVADAS PARA O $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (RE = La, Nd, Sm, Eu) [63].....	47
TABELA X – POSIÇÃO DAS BANDAS RAMAN E IR (CM^{-1}) OBSERVADAS PARA O $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (RE = La, Sm, Yb, Lu) [61].	51
TABELA XI – POSIÇÃO DAS BANDAS RAMAN OBSERVADAS PARA O $\text{NaCdZn}_2\text{F}_7$, ASSINATURA DOS MODOS E DEPENDÊNCIA DO NUMERO DE ONDA COM A TEMPERATURA [106].	54
TABELA XII – POSIÇÃO DAS BANDAS RAMAN OBSERVADAS PARA O $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnTa}_{1.5}\text{O}_7$ (BZT), $\text{Bi}_{1.5}\text{MgNb}_{1.5}\text{O}_7$ (BMN), $\text{Bi}_{1.5}\text{MgTa}_{1.5}\text{O}_7$ (BMT) E $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nd}_{1.5}\text{O}_{6.92}$ (BZN), A TEMPERATURA AMBIENTE. ALÉM DOS MODOS CALCULADOS PARA O $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [107].	55
TABELA XIII – POSIÇÃO DOS MODOS OBSERVADOS NO IR RAMAN PARA OS PIROCLOROS DE BISMUTO E AS RESPECTIVAS CLASSIFICAÇÕES. (*, ** E ***, INDICAM AS CORRESPONDÊNCIAS) [113].	58
TABELA XIV – POSIÇÃO DAS BANDAS RAMAN OBSERVADAS PARA PIROCLOROS DE BISMUTO E AS RESPECTIVAS ASSINATURAS DOS MODOS RAMAN.....	59

TABELA XV – POSIÇÃO DAS BANDAS RAMAN OBSERVADAS PARA OS PIROCLOROS DE BISMUTO, BZN E BZNT COM SUAS RESPECTIVAS ASSINATURAS.....	60
TABELA XVI – DADOS ESTRUTURAIS DO PIROCLORO $A_2B_2O_6O'$ COM ORIGEM LOCALIZADA NO SÍTIO B.....	87
TABELA XVII – DADOS CRISTALOGRAFICOS DO BSO NA FASE CÚBICA A TEMPERATURA DE 850°C.....	95
TABELA XVIII – DISTRIBUIÇÃO DOS MODOS VIBRACIONAIS PARA O B-BSO NA FASE $P3_1 (C_3^2)$	99
TABELA XIX – DISTRIBUIÇÃO DOS ÍONS NOS SÍTIOS 2A DE WYCKOFF, SIMETRIA E REPRESENTAÇÕES IRREDUTÍVEIS..	103
TABELA XXII – FÔNONS ATIVOS NO ESPECTRO RAMAN OBSERVADOS PARA O CERÂMICO BSO A TEMPERATURA AMBIENTE.....	116
TABELA XXIII – PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS OBTIDOS PARA TRANSIÇÃO DE FASE ESTRUTURAL SOFRIDA PELO BSO ATRAVÉS DO DSC.....	130
TABELA XXIV – PARÂMETROS DE DISPERSÃO DIELÉTRICA DO MELHOR AJUSTE DO ESPECTRO DE REFLECTÂNCIA EXPERIMENTAL DO $Bi_2Sn_2O_7$	133
TABELA XXV – TENTATIVA DE CLASSIFICAÇÃO DOS FÔNONS OBSERVADOS NO IR PARA O BSO.....	137

1 Introdução

Óxidos metálicos ternários com fórmula geral $A_2B_2O_7$, representam uma família de fases isoestruturais do mineral pirocloro – $(NaCa)(NbTa)O_6F/(OH)$. A origem etimológica do termo pirocloro é grega, *fogo* e *verde*, isso por conta de alguns espécimes minerais tornarem-se verdes ao sofrer combustão. *Pirocloro* denota um grande grupo de 22 minerais cristalograficamente similares que são altamente diversificados quimicamente e amplamente distribuídos geologicamente. A fórmula geral desses minerais é dada por $A_{2-m}B_2O_6(O,OH,F)_{1-n} \cdot pH_2O$ ou alternativamente $A_{2-m}B_2O_{6-w}(Y)_{1-n} \cdot pH_2O$ onde $m = 0$ a $1,7$, $w = 0$ a $0,7$; $n = 0$ a $1,0$ e $p = 0$ a $1,75$; A é um cátion relativamente grande (Ca, K, Ba, Y, Ce, Pb, U, Sr, Cs, Na, Sb^{3+} , Bi, e/ou Th), de raio maior ou igual a 1Å ; B é um cátion menor em relação a A (Nb, Ta, Ti, Sn, Fe e/ou W), e os sítios dos ânions na estrutura cristalina podem ser ocupados pelos íons O^{2-} , OH^- ou F^- [1,2].

O pirocloros são bastante estudados, e por conta das diversas possibilidades de substituintes nos sítios A, B e O dos compostos com estrutura pirocloro exibem uma ampla variedade de propriedades físicas e químicas, tais como ferroeletricidade [3-5], a exemplo do $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = La - Nd$) [6], interessantes propriedades magnéticas como frustração magnética de spin, gelo de spin ($Ln = Dy, Ho$) [7,8], líquido de spin ($Ln = Tb$), ordenamento antiferromagnético em muito baixas temperaturas ($Ln = Er, Gd$) [9-11], permissividade elétrica elevada

e estável sob uma ampla faixa de temperaturas [12,13], rápida condutividade iônica de oxigênio, condutividade metálica, semicondutividade ($\text{Ln}_2\text{V}_2\text{O}_7$, com Ln = Tm, Yb e Lu) [14], supercondutividade ($\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$) e transições de fase eletrônicas [3,15-20], magnetorresistência colossal (MRC), $\text{A}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (A = Tl), comportamento ferromagnético em baixas temperaturas, (A = Y, terras raras, In e Tl) [21-24], alto ponto de fusão, $\text{A}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ [25], estabilidade sob ambientes radioativos de alta e baixa energia, em especial o $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [26]. Em virtude dessa ampla variedade de propriedades, os pirocloros têm importantes aplicações tecnológicas como catalisadores, a exemplo do $\text{A}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (A = La, Sm e Gd) [27-29], centro de fluorescência [30], matrizes para actinídeos de resíduos nucleares [31], materiais catódicos e eletrólitos para células de combustível de óxido sólido (CCOS) [32-35], isolantes térmicos de alta temperatura, devido à estabilidade química, baixa condutividade térmica e alto coeficiente de expansão térmica, a exemplo dos zirconatos de terras raras ($\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, Re = La, Gd, Eu, Dy) [36-40], capacitores multicamadas e ressonadores elétricos de microondas [41], sensores de gás, termistores, elementos de comutação e resistores [42,43].

Os óxidos pirocloros são predominantemente cúbicos e naturalmente iônicos. A vasta variedade de substituintes nos sítios dos cátions A e B são limitadas pelas dimensões do raio iônico e pelo critério de neutralidade de cargas que deve ser satisfeito. A maioria dos óxidos pirocloros conhecidos na literatura são do tipo III-IV ($\text{A}_2^{3+}\text{B}_2^{4+}\text{O}_7$), devido ao fato do maior número de cátion A^{3+} e B^{4+} possuírem raios iônicos adequados à formação da estrutura pirocloro [3]. A Figura 1 ilustra de forma resumida as possíveis substituições nos sítios ocupados pelos íons A^{3+} e B^{4+} deste tipo de pirocloro. Entretanto, também podem ser formados compostos de tipo II-V ($\text{A}_2^{2+}\text{B}_2^{5+}\text{O}_7$). Além das substituições, podem ocorrer

vacâncias nos sítios A e O da estrutura cristalina, o que facilita a migração de cátions dentro do sólido; desse modo, os pirocloros passam a exibir condutividade elevada e podem ser considerados eletrólitos sólidos.

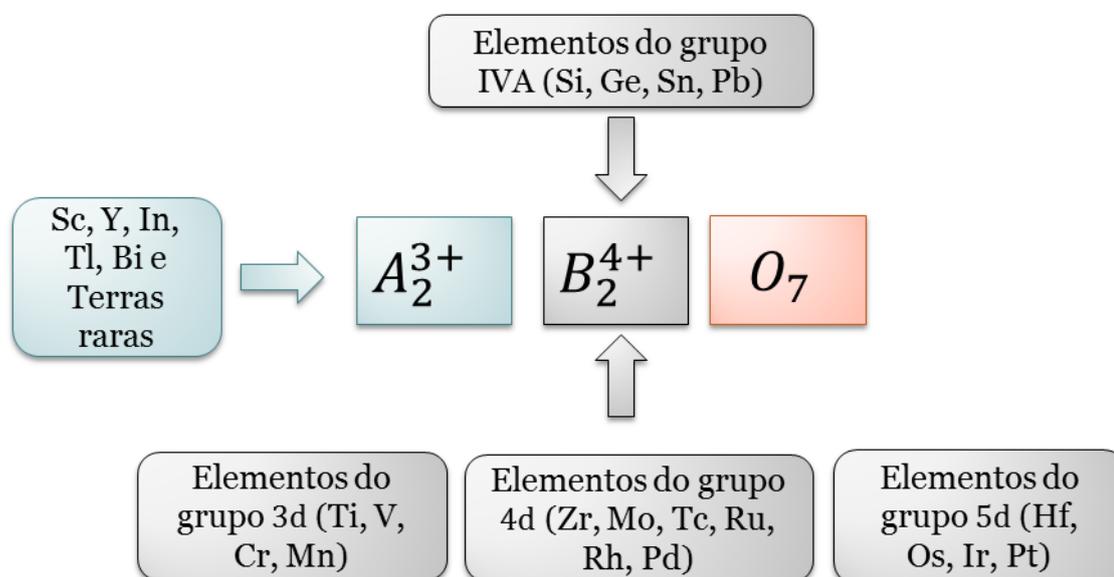


Figura 1– Possíveis substituições nos sítios A e B dos pirocloros do tipo III-IV.

Particular interesse tem sido dado aos pirocloros baseados em Sn, tal como o $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (BSO), devido a sua capacidade de catálise em processos importantes incluindo oxidação de hidrocarbonetos e parcial oxidação de isobuteno [44]; em termos de sensibilidade a gás, exibe forte sensibilidade ao monóxido de carbono (CO) que é conhecido como um dos principais contaminantes da atmosfera e, portanto, o monitoramento eficiente de gás requer o desenvolvimento de sensores químicos seletivos e de alta sensibilidade. A sensibilidade e seletividade de sensores de gás baseado em óxido de estanho (SnO_2) foi estudada por Devi *et al* [45]. Resultados indicam que a adição de Bi_2O_3 em SnO_2 acarreta na otimização da sensibilidade dos sensores ao gás CO. A calcinação da mistura entre esses óxidos a 800°C , reação do estado sólido, resultou na formação do BSO. Foi notado

que a formação do BSO resultou em um melhoramento de sensibilidade dos sensores para o gás CO, e forneceu maior seletividade. Adicionalmente, a mistura de Bi_2O_3 e SnO_2 calcinada em $800^\circ C$ exibiu bandas Raman extra em 160 cm^{-1} e 508 cm^{-1} que foram associadas ao BSO. Malinovskaya *et al* [46] relataram o possível uso de filmes de BSO como sensores seletores de CO em uma larga faixa de concentrações e na presença de H_2 e CH_4 . Em concentrações devidamente escolhidas, eles podem ser usados como células sensíveis de absorção de sensores semicondutores seletivos para monóxido de carbono e hidrogênio na presença de metano, para hidrogênio na presença de monóxido de carbono, e CO na presença de hidrogênio.

Almeida R. M. [47] realizou medidas de espectroscopia de impedância no BSO entre $23\text{ }^\circ C$ e $326\text{ }^\circ C$. Dentre os principais resultados do BSO, pode-se destacar o efeito PTCR (do inglês, *Positive Temperature Coefficient of Resistivity*). Quando se analisou a dependência da resistência elétrica com a temperatura constatou-se que a resistência aumenta com a temperatura. A parte imaginária do módulo elétrico (M'') apresenta um comportamento anômalo no intervalo de temperatura investigado. A análise da dinâmica dos picos permitiu estimar o valor da transição de fase como sendo igual a $121,5^\circ C$. Observou-se também que essa transição é possivelmente ferróica, pois a dependência da capacitância com a temperatura mostra um comportamento tipo Curie. Por outro lado, a análise da parte real da permissividade elétrica com a temperatura evidenciou que a temperatura de transição do BSO situa-se em algum ponto próximo de $125^\circ C$.

Coffeen [48] e Roth [49] foram os primeiros a estudar o sistema $B_2O_3 - SnO_2$ na razão 1:2. Entretanto Roth foi o primeiro a obtê-lo, associá-lo à fórmula química $Bi_2Sn_2O_7$ e indicar a similaridade com a estrutura pirocloro. Padrões de difração de

raios X (DRX) no BSO indicaram uma estrutura distorcida, não cúbica [50]. Vetter *et al* [51] evidenciaram por meios termodinâmicos e por DRX uma fase tetragonal e o surgimento da fase cúbica a partir de 740°C. Segundo os autores, a última deve manter-se estável até 1450°C. Wang *et al* [52] obtiveram que o limite superior de estabilidade do BSO está por volta de 1365°C, sendo que a partir dessa temperatura o sistema se decompõem nos óxidos de partida Bi_2O_3 e SnO_2 .

Shannon *et al* [53] identificaram três diferentes formas polimórficas do BSO de alta pureza. A primeira fase, denominada α , com célula unitária tetragonal de parâmetros 21.328 Å e 21.525 Å é considerada estável até ~ 90°C. A partir dessa temperatura o BSO assumiria a forma cúbica de face centrada com estabilidade entre ~ 90°C e 680°C, chamada fase β . A fase γ é descrita como estável em temperaturas acima de 680°C e provavelmente assume a estrutura pirocloro ideal, entretanto apresenta uma redução na dimensão da célula unitária por um fator de dois em relação à fase α . A transição $\alpha \rightarrow \beta$ é de primeira ordem, e a transição $\beta \rightarrow \gamma$ é sugerida ser de segunda ordem. Medidas elétricas, térmicas e de DRX revelaram que a transição de fase no BSO policristalino ocorre entre a temperatura ambiente e 135°C. Além disso, o BSO exibiu GSH (geração de segundo harmônico) e domínios em temperatura ambiente que desaparecem em torno de 93°C.

A combinação de Bi^{3+} e Sn^{4+} na estrutura pirocloro não é muito favorável ao refinamento da estrutura pirocloro baseado em medidas de DRX, uma vez que esses cátions são fortes centros espalhadores comparados com os ânions O^{2-} , reduzindo a sensibilidade. Logo, medidas de difração de nêutrons foram realizadas para investigar melhor tais estruturas na fase γ [54,55]. Medidas de calorimetria diferencial por varredura (DSC, do inglês *differential scanning*

calorimeter) revelaram que a transição $\beta \rightarrow \gamma$ ocorre por volta de 626°C e é de primeira ordem, com entalpia de transição $\beta \leftrightarrow \gamma$ de aproximadamente 1,2 J.g⁻¹, e é sugerido que a transição é impulsionada, principalmente, pelo deslocamento dos íons de bismuto [54]. Além disso, ambos os trabalhos confirmam que a fase γ tem estrutura pirocloro cúbica pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$, com parâmetro posicional do oxigênio $x = 0,4242$. Por sua vez, Evans *et al* [56] realizaram uma cuidadosa investigação da estrutura do BSO a temperatura ambiente (fase α) combinando medidas de DRX e difração de nêutrons, e reportaram que entre a temperatura ambiente e 137°C o BSO cristaliza-se em uma estrutura monoclinica pertencente ao grupo espacial Pc , com 176 átomos cristalograficamente independentes, considerada uma das estruturas de óxidos mas complexas já resolvidas usando a técnica de DRX em pó. O mesmo trabalho observou ainda que as duas transições de fase previstas com a variação da temperatura estão associadas com uma diminuição no volume da célula unitária no aquecimento, o oposto da maioria das transições de fase. Além disso, estudando as propriedades eletrônicas através de métodos teórico e experimental combinados, *ab initio* e espectroscopia de fotoemissão de raios X, Walsch *et al.* [57] estipularam um *gap* de 1,98 eV entre as bandas de valência e de condução. Henderson *et al* [58] obtiveram que a transição $\alpha \rightarrow \beta$ ocorre por volta de 140°C para uma estrutura cúbica de face centrada.

Kennedy *et al* [59] usando também técnicas combinadas de difração de nêutrons e de raios X sugeriram que o BSO, na fase β , pertence ao grupo espacial $F\bar{4}3c$. Entretanto, em um trabalho recente desenvolvido por Salamat *et al* [60], o BSO foi investigado quando estava sendo comprimido com pressão de até 40 GPa, e apresentou transições de fase estruturas com o aumento da pressão

semelhantes as observadas com o incremento da temperatura. A fase β foi resolvida usando a técnica de difração nêutrons de pó em altas temperaturas. O BSO na fase β cristaliza em uma célula trigonal hexagonal pertencente ao grupo espacial $P3_1$ como mostra a Figura 2.

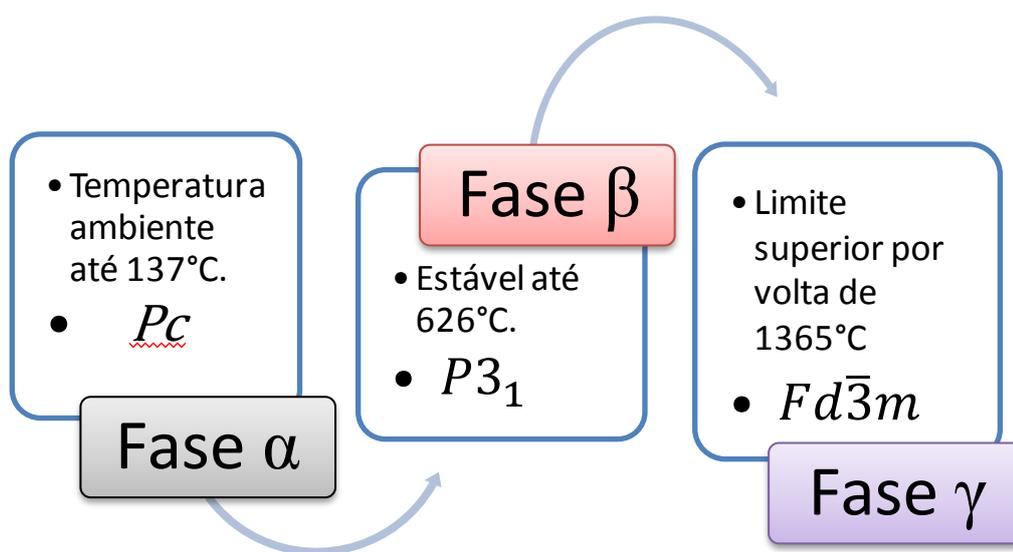


Figura 2 – Digrama que ilustra o polimorfismo do BSO, com as temperaturas previstas das transições de fase e o grupo espacial previsto para cada fase.

Um dos objetivos desse trabalho é investigar as propriedades vibracionais do BSO através das técnicas de espectroscopia Raman e por reflectância no infravermelho. A principal motivação para realização desse estudo é o fato de que até então não há na literatura nenhum trabalho que investigue tais propriedades nesse composto. O espectro Raman e o espectro de reflectância no infravermelho a temperatura ambiente nos permite observar os modos vibracionais e até compreender fenômenos relacionados à simetria, estrutura, força das ligações, etc. A reflectância no infravermelho, particularmente, nos permite obter propriedades

ópticas, dielétricas e até mesmo avaliar a viabilidade de aplicação do BSO em ressonadores dielétricos.

A investigação do espectro Raman em função da temperatura possibilita uma melhor compreensão das transições de fase estruturais no BSO, que podem ser identificadas e analisadas sob uma nova ótica no que se refere às técnicas de DRX e difração de nêutrons. A técnica de calorimetria diferencial por varredura (DSC) também foi utilizada com a finalidade de complementar a investigação acerca das transições de fase fornecendo informações adicionais como calor de transição, tipo de transição, etc.

No que segue, este trabalho está subdividido da seguinte forma: no capítulo 2 é apresentada uma investigação acerca dos fônons em pirocloros. Foram observadas as frequências dos modos ativos no Raman e no infravermelho, a classificação dos modos com respeito à simetria, atribuição das vibrações de rede aos modos observados, isso, para mais diversas composições e para variadas condições de temperatura, pressão, composição, etc. No capítulo 3, discutimos alguns aspectos teóricos necessários para a compreensão das técnicas experimentais utilizadas. São elas: espectroscopia Raman, reflectância no Infravermelho e DSC. No capítulo 4 são descritas as possíveis estruturas cristalinas nas quais o BSO pode cristalizar; além disso, nesse capítulo foi realizada a análise de grupo a fim de prevê o número e a simetria dos modos em cada fase prevista. O capítulo 5 trata da metodologia empregada nas técnicas experimentais, bem como das especificações técnicas dos equipamentos utilizados na investigação do BSO. No capítulo 6 são apresentados os resultados obtidos acerca das propriedades físicas investigadas e da transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$. Finalmente, no capítulo 7 são apresentadas as discussões e perspectivas do trabalho.

2 Fônons em Pirocloros

Com base no que foi discutido anteriormente, fica claro como os compostos com estrutura pirocloro tem atraído interesse nos últimos anos, principalmente por conta desses materiais apresentarem uma grande variedade de propriedades físicas e químicas. Com isso, as espectroscopias Raman e no infravermelho têm sido largamente utilizadas no estudo desses compostos uma vez que estes métodos apresentam uma grande potencialidade de fornecer várias informações sobre a estrutura, transições de fase estruturais, propriedades ópticas, dielétricas, enfim, que podem ajudar a elucidar problemáticas e até viabilizar aplicações tecnológicas desses compostos.

Na literatura há diversos trabalhos de investigação da dinâmica da rede cristalina para vários compostos com estrutura pirocloro tais como estannatos $A_2Sn_2O_7$ [61], titanatos $A_2Ti_2O_7$ [62], hafnatos $A_2Hf_2O_7$ [63] e manganatos $A_2Mn_2O_7$ [64], onde o íon A, para todos esses compostos, são em geral, elementos da família dos terras raras. Os estudos supracitados foram realizados com base em um pirocloro ideal cristalizado com estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (No. 227 – O_h^7) que será estudado com mais detalhes posteriormente. Os estudos da dinâmica vibracional desses pirocloros são baseados no método matricial FG de Wilson e fazem uso de coordenadas cartesianas de simetria [65]. Esse estudo prévio dos modos ativos no Raman e IR nos permitem notar que os modos Raman A_{1g} , E_g e F_{2g} dependem apenas das massas do oxigênios, já os

modos ativos no infravermelho dependem também da massa dos íons A e B para o pirocloro ideal.

Heredia *et al* [66] estudaram a estrutura cristalina, o estado químico e os modos vibracionais do titanato de gadolínio dopado com Te, com estequiometria $Gd_2(Ti_{2-y}Te_y)O_7$, com ($y \leq 0,2$), usando DRX, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês X-ray photoelectron spectroscopy) e espectroscopia Raman. O estudo por DRX e XPS indicaram que o íon de telúrio ocupa o sítio do titânio com uma valência mista (Te^{6+} e Te^{4+}) sendo que a porcentagem Te^{6+} cresce com o teor telúrico. Essas distorções induzem o aumento no volume do octaedro TiO_6 devido ao incremento no comprimento das ligações $Ti - O'$, preservando o parâmetro posicional do oxigênio e o comprimento da ligação $Gd - O$. O espectro Raman do $Gd_2(Ti_{2-y}Te_y)O_7$ ($y=0,00; 0,05; 0,15; 0,20$) mostrou uma significativa mudança para alta frequência do modo E_g , em 330 cm^{-1} , associado com a sub-rede O' , bem como o incremento da largura a meia altura (FWHM, do inglês full width at half maximum intensity) do modo F_{2g} , em 310 cm^{-1} , associado à flexão $O - Gd - O$ com o incremento de Te.

Os compostos com estrutura pirocloro cuja fórmula é $RE_2Ti_2O_7$ (RE = terra rara) exibem interessantes propriedades magnéticas, pertencendo a uma família de pirocloros com frustração geométrica de spin. O termo “*geometricamente frustrado*” significa que a geometria da rede impede o sistema de encontrar seu estado fundamental clássico de mínima energia de interação entre os pares de spin. Maczka *et al* [67-69] investigaram espectros Raman em função da temperatura dos titanatos de terras raras, que são geometricamente frustrados e que apresentam comportamentos tais como *gelo de spin*, (RE = Dy, Ho) [70], *líquido de spin*, (RE = Tb) [71] ou ordenamento antiferromagnético em muito baixa

temperatura, (RE = Er, Gd) [72]. Nesses estudos, foram analisados os espectros Raman dos compostos $Dy_2Ti_2O_7$, $Er_2Ti_2O_7$ e $Gd_2Ti_2O_7$ na faixa de temperatura entre 4,2 – 295K [67], com principal interesse de se obter informações sobre possível desordem, anarmonicidade de fônons e acoplamento do tipo spin-fônon nesses materiais. O espectro Raman em função da temperatura mostrou que o $Dy_2Ti_2O_7$ exibe uma incomum intensidade elevada em parte do espectro anti-Stokes, indicando que existem muitos fônons no estado excitado, mesmo em baixas temperaturas (~10K), devido a uma forte absorção da radiação do laser e um forte aquecimento local da amostra frequentemente observado em terras-raras [73]. Os resultados obtidos revelaram o “amolecimento” de muitos modos Raman. Entretanto, as bandas próximas a 330 e 312 cm^{-1} mostraram um interessante comportamento não linear, com números de onda crescendo sob resfriamento até 130K e 100K para o $Er_2Ti_2O_7$ e $Gd_2Ti_2O_7$, quando então decresce com a diminuição da temperatura, indicando que alguma mudança importante ocorre para essas amostras nessa região de temperatura. As mudanças nas larguras das bandas Raman com a temperatura podem ser atribuídas à desordem estrutural, interação anarmônica fônon-fônon e spin-fônon. Sendo que essa última interação somente é significativa quando existe ordenamento magnético [74]. A classificação e a frequência dos modos ativos no Raman observados para o composto $RE_2Ti_2O_7$ (RE = Dy, Gd, Er) em [67] é dada na Tabela I.

O estudo do espalhamento Raman dependente da temperatura para o titanato de térbio, $Tb_2Ti_2O_7$, foi realizado em uma larga faixa de temperatura (4,2 – 773K) [68]. Vale notar que o número de onda dos modos observados na região entre 300 – 600 cm^{-1} é muito similar para os todos titanatos de terra-rara. Maiores diferenças são notadas para menores números de onda, isto é observados em 187,

176, 172, e 166 cm^{-1} (em 4,2K) para o $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [67], $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [67], $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [68], $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [67], respectivamente, indicando que o número de onda cresce com o incremento do raio iônico do íon A^{3+} .

Tabela I – Posição e classificação das bandas Raman (em cm^{-1}) para os titanatos $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (RE = Dy, Gd, Er, Tb).

Simetria	$\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [67]		$\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [67]		$\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [67]		$\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [68]
	295 K	4.2 K	295 K	4.2 K	295 K	4.2 K	4.2 K
F_{2g}	244.3	176.0 286.7	204.8	166.3	219.2	187.2	172
F_{2g}	306.0	311.6	311.9	312.5	311.3	311.9	291
E_g		330.1	330.3	329.7	331.3	333.1	333
Impureza	449.5	453.1			449.7	453.9	452
A_{1g}	526.4	514.3	518.9	512.0	524.5	517.3	512
F_{2g}		552.9	558.4	549.2	565.3	567.1	557
			574.4	580.4			581,6
Impureza		608.8			608.0	608.9	
2º ordem	703.3	682.2	674.7	659.6	708.5	697.8	671

O espectro Raman do $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ também mostrou um “amolecimento” da maioria dos modos sobre resfriamento em toda faixa de temperatura estudada. Por outro lado a banda em 291cm^{-1} mostrou um normal “endurecimento” com a diminuição da temperatura a partir de 773 para 350 K e um anômalo “amolecimento” abaixo de 350 K. A comparação do espectro Raman e as larguras das linhas para o $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, em função da temperatura com resultados obtidos para outros pirocloros $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (RE = Gd, Er, Dy) mostram que a largura do modo A_{1g} e sua dependência com a temperatura é muito similar para todos esses pirocloros de terras-raras.

Maczka *et al* [69] reportaram o estudo do espectro Raman polarizado em função da temperatura para monocristais de titanatos pirocloros de terras-raras,

$\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, em uma faixa de temperatura de 5 a 873K. Eles compararam o espectro Raman do $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ com o espectro do $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, e $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, e mostrou que em baixas temperaturas uma banda adicional aparece em 287 cm^{-1} , que não é observada em outros terras-raras. Saha *et al* [75] atribuíram esse novo fônon à baixa simetria local atingida por uma deformação estrutural abaixo de 110 K. Entretanto, Maczka *et al* [69] atribuíram essa banda a uma transição de campo cristalino [Crystal Field (CF)] a partir de um nível fundamental para um nível excitado. A evolução dos modos mais intensos A_{1g} , E_g e F_{2g} com a temperatura foram analisadas para os titanatos de Dy e Ho. As bandas alargaram monotonicamente com o incremento da temperatura. Entretanto o deslocamento Raman apresentou comportamento adverso em alguns aspectos: o modo A_{1g} apresentou um contínuo “endurecimento” sob aquecimento, enquanto os modos E_g e F_{2g} um “endurecimento” inicial até certa temperatura seguido por um comportamento comum de “amolecimento” do modo com o aumento da temperatura devido à expansão térmica. Comportamentos similares foram vistos em [67] e [68] revelando uma grande semelhança na dependência com a temperatura dos números de onda e largura das bandas para esses compostos.

Zhang *et al* [76] reportaram os efeitos da pressão externa sobre a estrutura do $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, sintetizado pelo método de reação do estado sólido, e caracterizado utilizando espectroscopia Raman e DRX. O espectro Raman obtido sob condições ambientes apresenta a banda mais intensa centrada em 320 cm^{-1} associada a dois modos ($E_g + F_{2g}$) com frequências próximas e atribuídas ao dobramento O – Sm – O. A segunda banda mais intensa está centrada em 520 cm^{-1} (A_{1g}) relacionada ao estiramento Sm – O. As demais bandas em 200, 452 e 568 cm^{-1} em pressão ambiente são muito fracas. Analisando o espectro Raman em função da pressão foi

possível notar o aparecimento de uma nova banda em torno de 800 cm^{-1} à pressão de 34 GPa, indicando o desordenamento da estrutura. Com o contínuo incremento da pressão a banda se intensifica e os modos atribuídos a estrutura pirocloro desaparecem a 40 GPa. A análise complementar dos dados de DRX em alta pressão sugeriram que a amostra é, principalmente, uma fase amorfa a 51 GPa e que a distorção é iniciada pelos ânions. Quando severamente distorcida pela pressão externa se amorfiza permanentemente.

Saha *et al* [77] realizaram medidas de espectroscopia Raman e DRX dependente da pressão para o titanato de gadolínio $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ com interesse de examinar se a pressão pode induzir distorções/transformações estruturais nesse composto que é isoestrutural do $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Outra motivação é o fato da interação spin – spin em sistemas magnéticos depender de parâmetro de rede como (distância das ligações) que podem variar com a pressão e podem ser provadas por espectroscopia Raman. As medidas de Raman e DRX foram realizadas em temperatura ambiente com pressão de até ~25 GPa e 34 GPa, respectivamente. Sob condições ambientes o espectro Raman exibiu sete bandas: 215 cm^{-1} , 312 cm^{-1} , 330 cm^{-1} , 518 cm^{-1} , 547 cm^{-1} , 684 cm^{-1} e 701 cm^{-1} . Os modos 215 , 312 e 547 cm^{-1} foram atribuídos a F_{2g} , 330 cm^{-1} a E_g e 518 cm^{-1} a $A_{1g} + F_{2g}$, os demais modos mais fracos não tem uma clara atribuição.

Peng Wen *et al* [78] também se dedicaram a estudar alguns óxidos titanatos de terras raras com estrutura pirocloro, $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (RE = Gd, Tb, Dy), que foram sintetizados utilizando a técnica de síntese hidrotérmica, considerada promissora na preparação de óxidos pirocloros em termos de relativamente baixa temperatura de reação, fácil manuseamento e controle da distribuição do tamanho das partículas. A caracterização da estrutura foi realizada por DRX, microscopia

eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e susceptibilidade DC com temperatura. Os espectros Raman das três amostras mostraram-se muito similares e os modos foram classificados com base nos estudos dados em [68,69,75-77]. Foram observadas bandas em 210, 310, 440, 518, 580 e 710 cm^{-1} . A banda intensa em torno de 310 cm^{-1} foi atribuída a dois modos F_{2g} e E_g . Outro modo intenso próximo a 518 cm^{-1} foi sugerido como A_{1g} . A larga banda e de baixa intensidade exibida em 710 cm^{-1} foi associada a sobretons. Gupta *et al* [62] investigaram os modos Raman e IR para óxidos titanatos de terras raras, $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (RE = Y, Sm, Gd, Yb); foram comparados os modos obtidos experimentalmente com os modos obtidos por *ab initio*. Ver Tabela II.

Tabela II – Posição das bandas Raman e IR (em cm^{-1}) calculadas e observadas para a os titanatos $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (A = Y, Sm, Gd, Yb).

Simetria	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$		$\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$		$\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$		$\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	
	Calculado	Observado	Calculado	Observado	Calculado	Observado	Calculado	Observado
A_{1g}	521.4	527	514.4	515	526.8	515	519.5	525
E_g	327.7	333	317.2	(-)	318.0	(-)	322.9	(-)
F_{2g}	607.6	586	599.4	580	594.0	580	610.8	590
	518.7	531	517.1	(-)	522.2	(-)	517.6	(-)
	326.7	318	331.1	317	328.2	317	330.8	320
	236.6	225	229.7	225	230.6	225	219.7	220
F_{1u}	554.7	568	540.4	550	540.3	550	560.0	570
	472.7	462	446.1	440	447.8	444	457.6	450
	400.6	410	393.9	400	394.8	400	393.6	400
	270.6	285	275.4	285	276.1	285	262.0	270
	254.1	248	242.1	240	240.2	240	238.1	235
	173.4	176	140.6	140	140.4	140	135.8	136
	104.7	105	75.6	78	77.2	80	73.5	75

A fim de compreender melhor a anômala dependência com a temperatura dos modos Raman apresentados, por exemplo, pelos pirocloros estudados por Maczka *et al* [67-69], Saha *et al* [75] realizaram um estudo do espectro Raman dos

monocristais de $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e do análogo não magnético $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sob uma faixa de temperatura de 12 a 300K. Os espectros de ambos pirocloros foram comparados com a finalidade de entender o papel do acoplamento spin-fônon no comportamento anômalo dos fônons com a temperatura.

O espectro Raman do $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ em 12K apresentou 14 bandas entre 50 a 1000 cm^{-1} . Os seis modos Raman previstos pela análise de grupo e observados foram, 174 cm^{-1} , F_{2g} , 312 cm^{-1} , F_{2g} , 330 cm^{-1} , E_g , 453 cm^{-1} , F_{2g} , 515 cm^{-1} , A_{1g} e 563 cm^{-1} , F_{2g} . O espectro do $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ exibiu todos os modos vistos para o $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, com exceção do modo em 287 cm^{-1} , (novo modo) que surge para o Dy em temperaturas abaixo de 110K. Os modos Raman ativos previstos e observados para o $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ são 180 cm^{-1} , F_{2g} , 313 cm^{-1} , F_{2g} , 336 cm^{-1} , E_g , 458 cm^{-1} , F_{2g} , 520 cm^{-1} , A_{1g} , 609 cm^{-1} , F_{2g} . Os demais modos Raman observados para ambos compostos foram atribuídos ao espalhamento Raman de segunda ordem e/ou devido a uma possível baixa simetria local. Foi notado que alguns dos modos observados para o $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, inclusive o novo modo, mostram um grande desvio para o vermelho (*redshift*) sob resfriamento. O modo em 330 cm^{-1} inicialmente mostrou um desvio para o azul (*blueshift*) e então um pequeno desvio para o vermelho abaixo de 110K. A dependência com a temperatura dos correspondentes modos para o $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ foi muito similar. O aparecimento do novo fônon no $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ em temperaturas abaixo de 110K foi considerado um indicativo de baixa simetria local. Saha *et al* [75] sugeriram uma sutil deformação na sub-rede aniônica do $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Portanto, o análogo não magnético $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ mostrou amolecimento de fônons de comparável magnitude a observada para o $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sugerindo que o acoplamento spin-fônon não é o responsável pela anômala dependência desses modos em outros pirocloros terras raras.

Lummen et al [79] também se dedicaram a estudar esses pirocloros titanatos. Os monocristais de $Gd_2Ti_2O_7$, $Tb_2Ti_2O_7$, $Dy_2Ti_2O_7$ e $Ho_2Ti_2O_7$ foram caracterizados por espectroscopia Raman polarizado, dentre outras técnicas. O espectro Raman se mostrou bastante similar para todos esses compostos em toda faixa de temperatura (4K – 295K), e os dados referentes à frequência e assinatura dos modos foram comparados com outras referências [62,77,79,80] como mostra a

Tabela III.

Tabela III – Posição das bandas Raman (em cm^{-1}) calculadas e observadas para a os titanatos, $A_2Ti_2O_7$ (A = Gd, Tb, Dy, Ho).

Íons						
Gd [79]	Tb [79]	Dy [79]	Ho [79]	Gd [78]	Gd [80]	Gd [62]
~104	~102	~103	~105 (-)	(-)	(-)	(-)
~128		~124	~122 (-)	(-)	(-)	(-)
205	209	212	214 (F_{2g})	215 (F_{2g})	219 (F_{2g})	225 (F_{2g})
260	253	269	297 (F_{2g})	(-)	(-)	(-)
310	303	308	311 (F_{2g})	312 (F_{2g})	312 (E_g)	(-)
325	313	328	329 (E_g)	330 (E_g)	(-)	317 (F_{2g})
450	450	451	452 (-)	(-)	455 (F_{2g})	(-)
			(-)	(-)	(-)	(-)
517	518	519	522 (A_{1g})	518 (A_{1g}/F_{2g})	519 (A_{1g})	515 (A_{1g})
554	557	550	562 (F_{2g})	547 (F_{2g})	549 (F_{2g})	580 (F_{2g})
~677	~689	~693	~701 (-)	684 (-)	680 (F_{2g})	(-)
~703	~706	~720	~724 (-)	701 (-)	(-)	(-)

A análise do espectro Raman do pirocloro com composição $Gd_2(Ti_{1-y}Zr_y)_2O_7$ ($y \leq 1.0$) [80] mostrou notáveis mudanças com o incremento de Zr no sítio do cátion B. Desde um significativo alargamento das bandas, desvio para mais altas frequências dos modos $519 cm^{-1}$ (A_{1g}), $549 cm^{-1}$ (F_{2g}) e $312 cm^{-1}$ (E_g), desvio para o vermelho do modo em $455 cm^{-1}$ (F_{2g}), até que apenas quatro bandas são observadas em $597 cm^{-1}$, $543 cm^{-1}$, $407 cm^{-1}$ e $318 cm^{-1}$, quando o $Gd_2Zr_2O_7$ puro é

obtido. Essas observações foram associadas com uma transição de fase a partir de uma estrutura pirocloro ($Fd\bar{3}m$) para uma estrutura fluorita defeituosa ($Fm\bar{3}m$).

O espectro Raman obtido por Moreno *et al* [81] para a amostra $Gd_2(Ti_{0,10}Zr_{0,9})_2O_7$ tratada à 1200°C mostrou um bom acordo com o espectro da $Gd_2Ti_2O_7$ apresentado por Hess *et al* [80], que cristaliza-se em uma estrutura fluorita defeituosa, exceto pela presença de uma banda próxima a 750 cm^{-1} . O espectro obtido para a amostra $Gd_2(Ti_{0,35}Zr_{0,65})_2O_7$ tratada em 400 e 800°C apresenta características similares da estrutura tipo fluorita. Entretanto, a intensidade da banda próxima a 750 cm^{-1} é acrescida fortemente; fato que é atribuído ao incremento do conteúdo Ti^{4+} . Já o espectro do $Gd_2(Ti_{0,65}Zr_{0,35})_2O_7$ apresentou características da estrutura fluorita quando tratado a 800°C. Entretanto, foram observadas mudanças para as amostras tratadas a 1000 e 1200°C. Em particular, novas bandas apareceram em 712, 520 e 436 cm^{-1} que indicam a formação de uma estrutura tipo pirocloro. A presença destas novas bandas indicam a presença de uma transição de fase do $Gd_2(Ti_{0,65}Zr_{0,35})_2O_7$ quando tratado acima de 800°C.

Glerup *et al* [82] reportaram o estudo do espectro Raman do óxido pirocloro de composição $Y_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$, com $y = 0; 0,3; 0,6$ e $0,9$. Experimentos com difração de nêutrons mostraram que quando a concentração de Zr cresce a terceira posição do oxigênio, que é vacante em uma estrutura pirocloro ideal, torna-se ocupada, correspondendo a uma estrutura pirocloro defeituosa. Com $y = 0,9$, o óxido pode ser descrito como uma cúbica fluorita defeituosa. O espectro Raman para o sistema $Y_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$ foi obtido em temperatura ambiente. É observado que com incremento do conteúdo Zr^{4+} na estrutura, há um leve desvio das frequências vibracionais dos modos observados. Com $y = 0,3$, o espectro Raman exibiu os

mesmos picos, 221, 309 (F_{2g}), 333 (E_g), 448 (F_{2g}), 522 (A_{1g}/F_{2g}), 609 (F_{2g}) e 720 cm^{-1} , exibidos para o material não dopado. Mas com o incremento de Zr é notado um alargamento da banda em $\sim 309 \text{ cm}^{-1}$ e uma perda de intensidade das bandas em 442 e 597 cm^{-1} , além disso surge uma nova banda em 750 cm^{-1} . A análise do espectro Raman mostra uma mudança gradual a partir de uma estrutura pirocloro ordenada $Y_2Ti_2O_7$ para uma estrutura fluorita.

Kumar *et al* [83] investigaram três compostos pirocloros de térbio (Tb), $Tb_2Ti_2O_7$, $Tb_2Sn_2O_7$ e Tb_2TiSnO_7 sob pressão afim de elucidar os efeitos da pressão nessas estruturas e comparar os resultados com estudos anteriores acerca dos danos causados por radiação. Análise dos padrões de DRX mostraram que o $Tb_2Sn_2O_7$ exibe uma fase cúbica até 37 GPa, e indica uma transição de fase estrutural para valores de pressão próximos a 40 GPa. Similares transições ocorreram para o Tb_2TiSnO_7 e $Tb_2Ti_2O_7$ em 44 e 51 GPa. A fase em alta pressão persistiu até 58 GPa para $Tb_2Ti_2O_7$, 68 GPa para Tb_2TiSnO_7 e 91 GPa para o $Tb_2Sn_2O_7$. A partir desses valores foi observado uma fase amorfa. O espectro Raman foi coletado em temperatura ambiente a 1 atm e 60 GPa para o $Tb_2Ti_2O_7$. Sob condições ambientes foram exibidas bandas intensas em 300 e 520 cm^{-1} atribuídas à torção (O – A – O) e estiramento (A – O) respectivamente, classificados como $E_g + F_{2g}$ e A_{1g} . As demais bandas, mais fracas em 210, 450 e 700 cm^{-1} foram classificadas como modos F_{2g} . A 60 GPa apenas uma pequena banda é notada próximo a 700 cm^{-1} que pode ser atribuída a uma “respiração” do octaedro, modo vibracional Ti – O_6 . O uso de DRX e Espectroscopia Raman possibilitaram comprovar a transição estrutural induzida por pressão em pirocloros de Tb. Os resultados indicam que a transição ordem-desordem origina-se do reposicionamento dos oxigênios (ânions), diferentemente das mudanças estruturais

causadas por danos de radiação. Além disso, Kumar *et al* [83] sugeriram que os estannatos, que são mais suscetíveis a amorfização sob danos por radiação do que os titanatos e zirconatos, são mais robustos sob pressão.

Mandal *et al* [84] realizaram um estudo por DRX e espectroscopia Raman para investigar a transição de fase do tipo ordem-desordem com incremento do conteúdo Gd no composto $\text{Nd}_{2-y}\text{Gd}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$. A partir da análise Rietveld pôde ser notado uma diminuição no parâmetro de rede com o incremento do Gd, que foi atribuído à relativa diminuição do raio iônico. Também foi observado que com o incremento na concentração do Gd no $\text{Nd}_{2-y}\text{Gd}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$, o parâmetro posicional do oxigênio *48f* muda de $x = 0,332$ para $x = 0,343$ e com uma mudança na tendência para $y \geq 1,8$, indicando que a estrutura muda de uma estrutura pirocloro ordenada para um pirocloro desordenado. A classificação dos modos Raman foi baseada em estudos da dinâmica de rede para outros sistemas [61,64,85]. Com o incremento na proporção do dopante Gd na estrutura $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ocorre um alargamento de todos os modos Raman até um extremo alargamento para o $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Também pode ser observada uma redução na intensidade dos modos em 521 e 590 cm^{-1} para $y \geq 1,2$ e a fusão das bandas em 506 e 523 cm^{-1} . Várias mudanças podem ser notadas quando a concentração está além de $y = 1,8$. A tendência de alargamento dos modos 305 e 399 cm^{-1} têm sua inclinação alterada. A inclinação da curva que relaciona a frequência dos modos com a composição tem seu comportamento alterado para $y \geq 1,8$. Portanto os autores sugeriram que existe uma transição de fase a partir de um “pirocloro perfeito” para um “pirocloro defeituoso” para concentração além de $y \geq 1,8$.

Zhang *et al* [86] investigaram as mudanças estruturais do $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ induzidas por pressões de até 43 GPa usando DRX síncrotron e espectroscopia

Raman. A amostra foi sintetizada pelo método *sol/gel*, e os padrões de DRX indicam um estrutura pirocloro típica mesmo sob pressão de até 15 GPa. Acima disso uma nova fase aparece, e essa fase coexistiu com a estrutura pirocloro até 32,3 GPa. Em pressões mais altas unicamente a nova fase é evidente e se mantém até 43,2 GPa. O parâmetro posicional do oxigênio $48f$ que é de $x = 0,402$ à pressão ambiente, decresce para $x = 0,394$ em 23,2 GPa, se aproximando de uma estrutura fluorita ideal ($x = 0,375$). A formação da nova fase foi confirmada por medidas Raman. O espectro do $Gd_2Zr_2O_7$ mostra pelo menos quatro bandas largas. Com o incremento da pressão, o espectro se torna mais característico de uma estrutura fluorita. Uma nova banda é observada próximo a 500 cm^{-1} em 18,5 GPa que é atribuído a nova fase. Com o incremento da pressão o sinal Raman se torna fraco e deixa de ser detectado acima de 30 GPa.

Wan *et al* [87] estudaram a influência do substituinte Ti no sítio B, com respeito à estrutura e às propriedades termofísicas do pirocloro zirconato de gadolínio, $Gd_2Zr_2O_7$. O Ti^{+4} foi escolhido para substituir o Zr^{+4} para perturbar a sub-rede ZrO_6 sem alterar o conteúdo das vacâncias intrínsecas de oxigênio no $Gd_2Zr_2O_7$. Os resultados de DRX sugerem que a incorporação do Ti^{+4} conduz para um ordenamento de longo alcance da estrutura pirocloro. Além disso, o parâmetro de rede do $Gd_2(Zr_{1-y}Ti_y)_2O_7$ decresce linearmente com a composição ($y \leq 0,5$), indicando uma contração da célula unitária. O espectro Raman do $Gd_2(Zr_{1-y}Ti_y)_2O_7$, para $y = 0,0$, exibiu quatro bandas em aproximadamente $320, 410, 550$ e 600 cm^{-1} classificadas como E_g, F_{2g}, A_{1g} e F_{2g} , respectivamente. Os modos E_g, F_{2g} (600 cm^{-1}) e A_{1g} moveram-se para mais baixas frequências com incremento do Ti^{+4} , sugerindo um enfraquecimento das ligações químicas, permitindo concluir que as ligações químicas são alongadas quando o conteúdo Ti^{+4} cresce, compensando a contração

da célula unitária. Em contraste, o modo 410 cm^{-1} desloca-se para mais altas frequências, mostrando um fortalecimento do modo $\text{Zr(Ti)} - \text{O}$ (stretching) e um encurtamento da ligação. Portanto, é notado um fortalecimento em torno dos defeitos pontuais enquanto as outras ligações são relaxadas. A combinação das análises feitas por DRX e Raman permitiu concluir que a substituição do Ti^{+4} conduz para um ordenamento de longo alcance da estrutura pirocloro bem como distorções locais.

O composto $\text{Nd}_{2-y}\text{Y}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$ foi estudado por Mandal *et al* [88] que usaram DRX e espectroscopia Raman para investigar o sistema. As análises Rietveld dos dados de DRX revelaram um decréscimo no parâmetro de rede em função da concentração de ítrio na série $\text{Nd}_{2-y}\text{Y}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($y = 0,0; 0,2; 0,8$), que pode ser atribuído ao menor raio iônico do Y^{+3} ($0,93\text{ \AA}$) comparado com o do Nd^{+3} ($1,02\text{ \AA}$). Por outro lado, os parâmetros de rede ficaram inalterados na região $\text{Nd}_{0,8}\text{Y}_{1,2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ até $\text{Nd}_{0,4}\text{Y}_{1,6}\text{Zr}_2\text{O}_7$, que foi associado a uma mistura bifásica de pirocloro e uma fluorita defeituosa. Com respeito ao espectro Raman para $y = 0,0$, todos os seis modos referentes à estrutura pirocloro foram encontrados. A investigação espectroscópica foi realizada na faixa de 200 a 800 cm^{-1} , e os modos observados em 302 cm^{-1} assinado como E_g , 507 , 585 e 750 cm^{-1} que são devido ao modo F_{2g} e o pico 520 cm^{-1} foi assinado como A_{1g} . A banda bastante intensa em 302 cm^{-1} diminuiu consideravelmente com o incremento do conteúdo Y^{+3} e se tornou uma banda larga a partir de $y = 1,2$ em diante. O espectro Raman permanece qualitativamente similar até $\text{Nd}_{1,2}\text{Y}_{0,8}\text{Zr}_2\text{O}_7$, posteriormente mostrou um enorme alargamento dos modos para amostras com $y = 1,2$ para $y = 1,6$. Vale notar que o pico em $\sim 520\text{ cm}^{-1}$ decresce enquanto o pico em 585 cm^{-1} cresce com o incremento do Y^{+3} , até que a intensidade do pico em 520 cm^{-1} torna-se desprezível

para $y = 1,6$. O espectro Raman das amostras com $y = 1,2$ e $y = 1,6$ exibem modos de ambas as estruturas, pirocloro e fluorita defeituosas, sugerindo que a composição é uma mistura bifásica, corroborando com a análise de DRX.

Sayed et al [89] sintetizaram e caracterizaram a série de pirocloros $\text{Sm}_{2-y}\text{Dy}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($0.0 \leq y \leq 2.0$), por DRX e espectroscopia Raman. Uma maior atenção foi dada à variação da razão entre os raios dos cátions A e B, visto que tem sido reportada na literatura a dependência dessa razão com a estabilidade estrutural do pirocloro, onde r_A/r_B está entre 1,46 e 1,78. O $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ é reportado como um pirocloro perfeitamente ordenado ($r_A/r_B = 1,5$), enquanto o $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ é uma fluorita defeituosa cuja razão $r_A/r_B = 1,43$. Com o decréscimo da razão entre os raios, a diferença entre as dimensões dos cátions diminuem e, conseqüentemente, a facilidade de formação de anti-sítio cresce, assim resulta em uma perda de ordenamento dos cátions. O espectro Raman do $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ exibiu bandas em 520 cm^{-1} , assinado como A_{1g} e é dito ser majoritariamente devido ao “bending” O – B – O. A banda mais intensa ($\sim 300 \text{ cm}^{-1}$) foi assinada como modo E_g e atribuída à vibração de torção do B – O₆. As bandas observadas em 394 cm^{-1} (principalmente devido ao estiramento B – O com contribuição do estiramento A – O e torção O – B – O) e 595 cm^{-1} (devido ao estiramento B – O) foram assinadas como dois dos quatro modos F_{2g} . Uma banda relativamente fraca em 125 cm^{-1} foi associada a efeitos anarmônicos e desordem no material. O espectro Raman do $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sofre um grande alargamento com a substituição do Dy^{3+} . Similarmente ao comportamento observado por Glerup *et al* [33] para o modo 531 cm^{-1} com a substituição do Ti^{4+} por Zr^{4+} no $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, o modo em $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$, do zirconato $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, diminui significativamente em relações aos outros modos com o incremento do Dy^{3+} . Também foi observado que o principal pico em $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$

sofreu um significativo alargamento, enquanto a intensidade relativa do pico em 394 cm^{-1} não mudou muito. Mudanças semelhantes foram observadas por Mandal *et al* [90,91] para o $\text{Nd}_{2-y}\text{Y}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Banerji *et al* [92] investigaram o $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sob pressão até 20 GPa, usando espectroscopia Raman, e também obtiveram o espectro no infravermelho (IR) e Raman em baixas temperaturas, na faixa de 300 – 20 K. Em condições ambientes, o $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ cristaliza-se em uma estrutura pirocloro ordenada. As frequências dos modos com sua respectivas classificações estão listadas na Tabela IV. A evolução do espectro Raman do $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ em uma faixa de frequência $150 - 800\text{ cm}^{-1}$ com incremento da pressão até 20 GPa mostrou que todos os modos tem sua frequência aumentada. Mudanças sutis são notadas no espectro Raman em 4 GPa. O modo em $\sim 308\text{ cm}^{-1}$, que é assimétrico sob pressão ambiente, tem sua intensidade reduzida e um grande incremento na largura. Para valores maiores que 4 GPa um novo pico aparece em $\sim 350\text{ cm}^{-1}$ emergindo a partir da banda larga em $\sim 308\text{ cm}^{-1}$. Os modos em 518 e 308 cm^{-1} também são melhores resolvidos nesta pressão. Essas mudanças indicam uma possível transição de fase estrutural para uma fase pirocloro desordenada. É sugerido que mudanças mais significantes ocorram nas vacâncias dos oxigênios que gradualmente se tornam desordenadas quando o sistema está sob pressão.

Tabela IV – Posição das bandas Raman (em cm^{-1}) observadas para a os zinconatos de neodímio.

Nd ₂ Zr ₂ O ₇ [90]	Nd ₂ Zr ₂ O ₇ [96]	Nd ₂ Zr ₂ O ₇ [98]	Simetria	Classificação
305	400	305	F _{2g}	Flexão B- O ₆
399	302	399	E _g	Composição de Estiramento B - O, A - O e flexão O - B - O
523	507	(-)	F _{2g}	Flexão O - B - O [90,96], composição com estiramento B - O
506	520	506	A _{1g}	Flexão O - B - O [96], composição com estiramento A - O e B - O
585	585	594	F _{2g}	Estiramento Zr - O
(-)	750	(-)	F _{2g}	Estiramento Zr - O

O espectro Raman do Nd₂Zr₂O₇ foi analisado numa faixa de frequência de 200 – 650 cm^{-1} com a temperatura que variou de 20 a 300K. As principais mudanças com a redução da temperatura foram a diminuição da intensidade, aumento da largura e uma maior assimetricidade do modo em $\sim 308 \text{ cm}^{-1}$. Além disso, todos os modos são deslocados para maiores frequências com a diminuição da temperatura.

Singh *et al* [93] realizaram um estudo acerca das propriedade magnéticas e termodinâmicas do pirocloro Sm₂X₂O₇ (X = Ti, Zr), usando entre outras técnicas a espectroscopia Raman. Os espectros Raman do monocristal Sm₂Ti₂O₇ (STO) e do policristalino Sm₂Zr₂O₇ (SZO) obtidos a 10 K, exibiram os seis modos previstos pela teoria de grupo, classificados e apresentados na Tabela V, e outros quatro modos adicionais bem definidos próximos a 87, 132, 158 e 270 cm^{-1} para o STO e em 85, 130, 165 e 210 cm^{-1} para o SZO.

Tabela V – Posição das bandas Raman (cm^{-1}) observadas para o $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ obtidos a 10K [93].

$\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	Simetria
203	185	F_{2g}
313	313	F_{2g}
328	335	E_g
509	400	A_{1g}
509	525	F_{2g}
540	604	F_{2g}

Kumar *et al* [94] estudaram o pirocloro de composição $\text{Ln}_2\text{ZrTiO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Eu , Dy e Gd) que foi preparado pelo método sol gel e caracterizado por DRX, espectroscopia Raman e XPS. O espectro Raman foi obtido para todos os compostos calcinados em diferentes temperaturas (500, 700 e 900 °C). Todas as amostras tratadas a 500°C não exibiram nenhum pico característico dos óxidos pirocloros, essas amostras foram consideradas amorfas. O espectro Raman do LZT, EZT, DZT e GZT calcinados em 700°C mostraram bandas alargadas. Os espectros com características da estrutura pirocloro foram exibidos para amostras calcinadas a 900°C. A posição dos modos e suas respectivas classificações são mostradas na Tabela VI. Entretanto, segundo os autores o composto $\text{Dy}_2\text{ZrTiO}_7$, que apresentou um espectro Raman com bandas alargadas, corresponde a um “pirocloro fracamente ordenado”.

Tabela VI – Posição das bandas Raman (cm^{-1}) observadas para os pirocloros, LZT, EZT, DZT e GZT calcinados a 900°C [94].

$\text{La}_2\text{ZrTiO}_7$	$\text{Eu}_2\text{ZrTiO}_7$	$\text{Dy}_2\text{ZrTiO}_7$	$\text{Gd}_2\text{ZrTiO}_7$	Simetria
148	128	153	130	F_{2g}
300	300	360	320	E_g
400	(-)	(-)	455	F_{2g}
519	520	560	(-)	F_{2g}/A_{1g}
620	(-)	(-)	586	F_{2g}
740	730	750	740	

Granado *et al* [95] reportaram o uso da espectroscopia Raman no estudo dos pirocloros RE_2MnO_7 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{In}$ e Tl) policristalinos em função da temperatura. Os espectros para esses compostos foram obtidos entre 10K e 290K. É importante ressaltar que a estrutura pirocloro baseada no Tl , Tl_2MnO_7 , apresenta a propriedade de magnetorresistência “colossal” (CMR), e apresenta transição ferromagnético-paramagnética (FM – PM) em $T_c \sim 120\text{K}$. A análise do comportamento dos modos com a temperatura para os compostos baseados em In e Tl , mostraram um endurecimento dos fônons de mais baixa energia observados abaixo de T_c . Os dados sugerem interações do tipo spin-fônon e mecanismos de acoplamento magnéticos semelhantes para o In_2MnO_7 e Tl_2MnO_7 e provavelmente do tipo super troca (do inglês, *superexchange*).

O espectro Raman e IR em função da temperatura para o manganato de tálio dopado com bismuto, $\text{Tl}_{2-y}\text{Bi}_y\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($y = 0.0, 0.1, 0.5$), foi reportado por Massa *et al* [96], que relataram um incremento significativo da magnetorresistência quando o Tl é substituído pelo Bi . Em adição as seis bandas observadas por Granado *et al* [95] foi observado uma banda intensa em $\sim 816 \text{ cm}^{-1}$, que foi sugerido está

relacionada com a transição de fase isolante-metal que ocorre em $T_{IM} \sim 140$ K nesses materiais.

Brown e Gupta [64] investigaram os modos Raman do sistema $Re_2Mn_2O_7$ (RE = Y, Dy, Er, Yb). Um estudo da dinâmica de rede foi realizado, as constantes de força foram calculadas e discutidas. Um leve desvio do número de onda vibracional foi observado em função da composição de Y para Yb. O modo A_{1g} em 515 cm^{-1} é o mais intenso e, todos os compostos. Em torno de 330 cm^{-1} dois modos se sobrepõem E_g em 333 cm^{-1} e F_{2g} em torno de 303 cm^{-1} . Uma banda extra, próximo a 700 cm^{-1} , foi observada em todos os espectros Raman. É observado que em geral para cada composto a constante de força decresce quando o comprimento das ligações aumenta. Comparando as constantes de força obtidas a partir de estudos de óxidos pirocloros [61-63] foi observado que nos pirocloros manganatos as ligações do octaedro MnO_6 são mais firmes dos que nos titanatos, hafanatos e estanatos, a ligação Mn – O tem a maior constante de força obtida entre esses pirocloros. Em outro trabalho, Brown e Gupta et al [97] realizaram um estudo da dinâmica de rede para os pirocloros $Tl_2Mn_2O_7$ e $In_2Mn_2O_7$. A classificação dos modos vibracionais foi realizada com base no estudo de outros manganatos [64]. Uma das características mais notáveis do espectro do $Tl_2Mn_2O_7$ é que em geral, as frequências dos modos são mais baixas do que as observadas em outros pirocloros. Ver Tabela VII. As frequências mais baixas são quase as mesmas para ambos os compostos, $Tl_2Mn_2O_7$ e $In_2Mn_2O_7$, embora as frequências mais altas são comparáveis as de outros pirocloros. Uma banda extra em torno de 700 cm^{-1} foi observada em todos os espectros Raman e foi atribuída a um sobreton. Ver Tabela VIII.

Tabela VII– Posição das bandas Raman (cm^{-1}) observadas para os pirocloros, LZT, EZT, DZT e GZT calcinados a 900°C [64].

$\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$	$\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$	$\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$	Assinatura
331	400	305	Rotação do
375	302	399	octaedro MnO_6
456	426	388	O'
525 (A_{1g})	506 (A_{1g})	486 (A_{1g})	Flexão do
602	554	507	octaedro MnO_6
690 - 700	748	703	Estiramento Mn-O

Tabela VIII – Posição das bandas Raman e IR (cm^{-1}) observadas para o $\text{RE}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (RE = Y, Dy, Er, Yb [64] , In e Tl [97]).

Simetria	$\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$		$\text{Dy}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$		$\text{Er}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$		$\text{Yb}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$		$\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$		$\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$	
	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.
A_{1g}	518.2	515	515	513	520.7	517	519.9	518	511.3	510	490.9	489
E_g	334.8	331	344.6	339	343.6	334	341.7	328	344.1	346	317.3	327
F_{2g}	574.3	591	565.9	582	577	598	575.8	586	547.1	548	523.5	512
	473.9	456	466.6	457	470	459	466.9	454	442.1	428	495.0	
	381.3	366	378.5	372	382	372	375.7	365	365.1		412.2	392
	302.1	304	310.1	309	310.1		309.9		303.0	292	296.6	289
F_{1u}	556	568	554	564	551	561	552.9	554	535.7	542	589.0	595
	508.9	502	498.7	489	503	495	507.4	507	483.5	482	492.8	512
	461.1	456	453.5	464	452.4	465	447.1	460	436.9		436.1	454
	351.3	361	349.7	350	355.8	358	352.1	355	347.4	336	389.1	
	272.9	302	272.5	292	271.6	298	270.6	296	266.9	280	288.3	275
	196.5	195	151.4	147	157		167.7	169	144.0	140	123.1	125
	151.1	153	123.1	137	127.1	135	127.1	136	131		97.0	98

Gupta *et al* [63], realizaram pela primeira vez uma investigação das frequências vibracionais relativas aos modos ativos no Raman e IR para hafanatos de terras raras $\text{A}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (A = La, Nd, Sm, Eu) em sua estrutura pirocloro cúbica. As frequências dos modos Raman e IR calculadas e observadas estão listadas na Tabela IX.

Tabela IX – Posição das bandas Raman e IR (em cm^{-1}) observadas para o $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (RE = La, Nd, Sm, Eu) [63].

Simetria	$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$		$\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$		$\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$		$\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	
	Calculado	Observado	Calculado	Observado	Calculado	Observado	Calculado	Observado
A_{1g}	486.2	498	495.3	503	495.0	(-)	496.3	(-)
E_g	357.5	(-)	354.7	(-)	355.2	(-)	348.5	(-)
F_{2g}	585.2	575	597.8	585	609.8	(-)	610.2	(-)
	508.2	523	509.3	523	516.7	532	520.2	536
	389.2	395	395.9	395	399.5	395	385.4	395
	280.2	295	291.3	306	304.5	312	301.2	328
F_{1g}	435.3	(-)	433.8	(-)	442.2	(-)	442.9	(-)
	300.6	(-)	293.5	(-)	293.8	(-)	296.5	(-)
F_{1u}	523.5	532	542.3	550	546.5	555	550.6	557
	432.0	415	429.9	412	428.9	412	441.1	420
	348.4	336	364.9	358	376.8	376	362.3	342
	244.9	226	239.8	222	253.1	237	244.3	221
	158.6	184	152.9	176	155.5	184	153.1	(-)
	110.3	124	112.9	134	112.8	130	112.5	(-)
	67.8	84	65.1	68	64.4	72	65.5	(-)

Uma série de compostos com fórmula geral $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (com RE = La, Nd, Sm, Dy, Ho, Er, Tm, Lu e Y) foram sintetizados por rota do estado sólido e caracterizados por DRX e espectroscopia Raman [98]. Com base nos dados de DRX os hafanatos investigados parecem adotar uma rede fluorita defeituosa. O espectro Raman foi obtido para todos os compostos. Para o $\text{Dy}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, o espectro exibiu modos em 200, 326, 400, 612 e 872 cm^{-1} além de bandas fracas em 528, 693 e 746 cm^{-1} . Os modos em 326, 400 e 612 cm^{-1} foram classificados com F_{2g} , E_g e F_{2g} , respectivamente. Os modos extras em 200 e 872 cm^{-1} , foram atribuídos à distorção no octaedro. A banda larga observada em 528 cm^{-1} foi atribuída à superposição dos modos A_{1g}/F_{2g} . As bandas em 693 e 746 cm^{-1} foram atribuídas a modos observadas na estrutura fluorita. A análise conjunta de DRX e Raman

possibilitou concluir que o $\text{Dy}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ apresenta uma estrutura pirocloro distorcida. Foi notado que os compostos $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (RE = Y, Ho, Er, Tm e Lm) têm um espectro muito alargado indicando que essas matérias cristalizam-se em estruturas fluoritas defeituosas. Contudo o espectro do $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (RE = La, Nd, Sm) claramente indica que esses hafanatos cristalizam-se em uma estrutura pirocloro.

Henderson *et al* [58] investigaram como se dá a variação estrutural nos compostos pirocloros $\text{Bi}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e $\text{Bi}_2\text{Hf}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_7$ como função da composição e da temperatura por difração de nêutrons, DRX e Espectroscopia Raman. Dados de DRX obtidos a temperatura ambiente para o $\text{Bi}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ sugerem que esse composto é isoestrutural ao $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ que em temperatura ambiente apresenta uma estrutura pirocloro distorcida. As medidas de DRX foram realizadas até 900°C e três transições de fase distintas foram observadas em torno de 400 , 550 e 900°C . A identificação de fase para o $\text{Bi}_2\text{Hf}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_7$ ($0,0 \leq x \leq 2$), revelaram uma tendência similar para o $\text{Bi}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ com a temperatura. Com o incremento do titânio a estrutura transita a partir da fase α para fase γ e então para $\delta - \text{Bi}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, essa última corresponde a uma estrutura pirocloro cúbica ideal. O espectro Raman em temperatura ambiente do $\text{Bi}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ contém picos agudos no topo de uma série de bandas nas regiões de frequência em $200 - 400$, $450 - 650$, e $650 - 800 \text{ cm}^{-1}$. Os picos agudos podem ser atribuídos a distorções na rede, queda de simetria a partir de uma estrutura ideal, frequentemente acompanhada por um incremento na dimensão da célula unitária. Também pode ocorrer que modos IR ativos sejam observados no espectro Raman por conta da quebra de simetria devido a efeitos de desordem estática e dinâmica que causam relaxação das regras de seleção.

O espectro Raman do $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ apresentou apenas bandas alargadas em $250 - 400$, $450 - 620$, e $640 - 870 \text{ cm}^{-1}$, com vários ombros e fracos picos agudos. Segundo Henderson *et al* [58] os modos de maior frequência são associados à vibrações de estiramento cátion – oxigênio no octaedro, os modos de vibração médios são devido à torções no octaedro, e as vibrações de baixa frequência são devido a grandes deslocamentos dos cátions combinados com a distorção no octaedro.

A análise do espectro Raman em função da temperatura do $\text{Bi}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, o qual foi aquecido até 900°C , mostrou uma notável mudança na região de baixas frequências do espectro, entre $150 - 250^\circ\text{C}$. Essa análise indica que a transição de fase dinâmica para o $\text{Bi}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ de mais alta simetria ocorre nessa faixa de temperatura, fato que não é observado por DRX, que registrou essa transição acima de 450°C , temperatura pela qual nenhuma mudança significativa foi observada no Raman. É possível que a transição $\alpha - \beta$ em $\text{Bi}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ocorra primeiro em uma escala local, registrada pelo Raman em $T > 150^\circ\text{C}$ e depois com um efeito global que pode ser observado por DRX em $T > 450^\circ\text{C}$.

Poulsen *et al* [99] investigaram a estrutura pirocloro, com Pr e Gd ocupando o sítio A e Zn, Mn, Ce, Sn, In, Mo e Ti ocupando o sítio B. Essas amostras foram caracterizadas por DRX e espectroscopia Raman. O Raman foi obtido em temperatura ambiente. Nos cristais dopados, a observação dos picos Raman extras podem ter pelo menos três explicações: (i) Presença de uma fase de impureza. (ii) Uma relaxação das regras de seleção, se o dopante e/ou algum íon da rede está localizado em uma mais baixa simetria e /ou tem um diferente número de coordenação do que o cristal não dopado, (iii) Modos extras, observados devido ao

dopante, com a mesma descrição de um correspondente modo da rede hospedeira, mas com diferentes constantes de força/massa envolvidas. Os espectros Raman foram obtidos a partir de três amostras não dopadas e oito pirocloros dopados. Em todos os espectros Raman foram observados de três a cinco bandas. Foi obtido o espectro do composto $\text{Pr}_2\text{Sn}_{2-y}\text{In}_y\text{O}_7$, $y = 0,0; 0,1; 0,2; 0,35$. O espectro do $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ não dopado exibiu cinco bandas em 298 (F_{2g}), 330 (F_{2g}), 390 (E_g), 495 (A_{1g}) e 526 (F_{2g}) cm^{-1} . Quando o In é inserido no sítio B da rede, uma banda adicional em 545 cm^{-1} surge, o qual foi atribuída ao estiramento simétrico do In – O₆. Também foi obtido o espectro do $\text{Pr}_2\text{Zr}_{2-y}\text{Ce}_y\text{O}_7$, com $y = 0,0; 0,2; 0,4$. O espectro do $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ mostrou unicamente três bandas próximas a 300 cm^{-1} ($F_{2g} + F_{2g}$), ~ 370 cm^{-1} (E_g) e ~ 500 cm^{-1} ($A_{1g} + F_{2g}$), onde o número reduzido de modos é atribuído à sobreposição de modos. Uma nova banda aparece em ~ 590 cm^{-1} quando Ce é introduzido na rede, tal modo foi atribuído ao estiramento simétrico do Ce – O₆. O espectro Raman para o $\text{Pr}_2\text{Zr}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_7$, $y = 0,1; 0,2; 0,35$, mostrou bandas largas e pouco distintas. Já para o $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ não dopado foram registradas bandas em 299 cm^{-1} ($F_{2g} + F_{2g}$), 396 cm^{-1} (E_g), 494 cm^{-1} (A_{1g}) e 516 cm^{-1} (F_{2g}).

Gupta *et al* [61] realizaram um estudo teórico dos estannatos de terras raras $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (Re = La, Sm, Yb, Lu). Nesse estudo foram calculadas as frequências vibracionais Raman e IR e comparadas com dados experimentais. Além disso, foram calculadas as constantes de forças interatômicas. Vale notar que há um aumento das constantes de força envolvendo o íon A em função de composição, a partir de La para Lu. Os modos Raman e IR calculadas e observadas são mostrados na Tabela X. Yang *et al* [100] investigaram o óxido pirocloro estannato de lantânio dopado com európio $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{3+}$, que foi sintetizado por uma rota

hidrotérmica em 180°C por 36 h e exibiu morfologia octaedral. Foi utilizada a espectroscopia Raman e no infravermelho. O espectro Raman observado para o $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} mostrou bandas em 300, 340, 398, 501, 550 e 615 cm^{-1} que foram assinadas como os modos F_{2g} , E_g , F_{2g} , A_{1g} , F_{2g} e F_{2g} , respectivamente. Também foi notado um pico em 705 cm^{-1} que foi atribuído a distorção do octaedro Sn – O₆. O espectro de transmitância obtido na faixa de 400 a 1300 cm^{-1} exibiu claramente duas bandas de absorção em 599 cm^{-1} correspondente ao estiramento Sn – O do octaedro e em 418 cm^{-1} referente a vibração de estiramento La – O.

Tabela X– Posição das bandas Raman e IR (cm^{-1}) observadas para o $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (RE = La, Sm, Yb, Lu) [61].

Simetria	$\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$		$\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$		$\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$		$\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	
	Calculado	Observado	Calculado	Observado	Calculado	Observado	Calculado	Observado
A_{1g}	510.7	495	519.5	500	527.6	508	527.0	510
E_g	354.1	340	364.6	344	377.3	360	378.5	360
F_{2g}	613.0	600	622.8	608	632.1	618	632.3	620
	511.5	530	511.8	530	514.5	530	516.5	530
	383.7	416	386.7	410	394.5	417	396.4	418
	305.5	304	307.2	308	301.3	312	300.8	312
F_{1u}	569.8	580	605.3	617	637.1	650	639.9	652
	436.3	410	451.0	430	470.5	450	476.4	458
	380.0	370	390.3	385	394.3	390	393.3	390
	323.5	322	322.8	320	319.5	310	321.1	310
	181.4	212	191.4	215	199.5	215	201.6	215
	139.2	144	143.7	142	130.7	128	129.2	126
	105.0	107	110.8	105	104.4	102	102.2	100

Tanaguchi *et al* [101] fizeram uso da espectroscopia Raman para investigar o pirocloro de molibdênio $\text{RE}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ que exhibe uma transição de fase a partir de um estado ferromagnético metálico (RE = Nd, Sm, Gd) para um estado isolante de vidro de spin (RE = Tb, Dy, Ho) com a substituição do íon terra rara RE. Nesse trabalho foi investigado a mudança dos fônons do espectro Raman associados com

a transição metal – isolante (MI). Verificou-se a variação de intensidade dos modos e até a supressão desses na fase isolante, mostrando uma clara relação com a transição MI. Outro fato importante, é que nessa estrutura, dentre os vários fônons, a modulação dos ângulos da ligação Mo – O – Mo reflete em uma maior intensidade espectral Raman, sugerindo que o ângulo dessa ligação é um parâmetro importante no controle da estrutura eletrônica na transição MI.

Knee *et al* [102] estudaram o composto $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ com estrutura pirocloro, primeiro pirocloro supercondutor a ser descoberto, e que exibe supercondutividade do tipo II abaixo de $T_c \sim 3,5$ K [103]. O $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ exibe duas transições de fase estruturais a partir da estrutura ideal ($Fd\bar{3}m$) que ocorre em temperatura ambiente. Essas transições foram investigadas por espalhamento Raman polarizado. A primeira transição ocorre em $T_{s1} = 200\text{K}$ ($Fd\bar{3}m \rightarrow I\bar{4}ma$) e foi caracterizada pelo aparecimento de uma banda larga em 320 cm^{-1} em ambas as configurações de polarização medidas e atribuída ao movimento dos íons de oxigênio. A mudança mais significativa que acompanha a transição de fase (cúbica – tetraédrica) é a distorção do octaedro ReO_6 . A segunda transição ($I\bar{4}ma \rightarrow I4_122$) ocorre em $T_{s2} = 120$ K, e é caracterizada pelo endurecimento e ganho de intensidade da banda em 320 cm^{-1} e a divisão da banda em 230 cm^{-1} . Os autores destacam que as mudanças que ocorrem na segunda transição estão associadas ao significativo deslocamento dos íons Cd enquanto os átomos Re permanecem na mesma posição encontrada na estrutura pirocloro cúbica. Esse mesmo composto, $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$, também foi estudado por Bae *et al* [104] que obtiveram o espectro Raman polarizado em função da temperatura. As fases foram identificadas por região de temperatura e denotadas fase I ($T > 200$ K), fase II ($120\text{ K} < T < 200$ K), e fase III ($T < 120$ K). Comparado com a fase I, que exibiu quatro bandas em 300 K,

221 cm^{-1} (E_g), 450 cm^{-1} (F_{2g}), 419 cm^{-1} (A_{1g}), e 676 cm^{-1} (F_{2g}), o espectro Raman de fase II exibiu picos adicionais em 156, 325 e 411 cm^{-1} , indicando baixa simetria no cristal. Na fase III, abaixo de 120 K, picos adicionais apareceram em 193 – 200 cm^{-1} e o pico em 345 cm^{-1} obteve um incremento de intensidade. Além disso, Bae *et al* sugeriram que as alterações estruturais na rede ocorrem principalmente na ligação Re – O pertencente ao octaedro, e que é responsável por alterações nas propriedades dielétricas do composto $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$.

Bae *et al* [105] também obtiveram o espectro Raman do composto $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ em função da temperatura na faixa de 10 – 300 K. Tal composto apresenta estrutura pirocloro e transição do tipo vidro de spin em $T_g \sim 80$ K. Três modos foram claramente observados em torno de 315, 410 e 510 cm^{-1} , classificados como os modos E_g , F_{2g} e A_{1g} , respectivamente. Outros modos mais fracos apareceram em torno de 350 e 560 cm^{-1} e classificados como modos F_{2g} , sendo que nenhum modo adicional aparece abaixo de T_g . Com a diminuição da temperatura acima de T_g , todos os fônons analisados (315, 410 e 510 cm^{-1}) são desviados para mais altas frequências e suas larguras se tornam mais estreitas como usual. Entretanto, abaixo de T_g o modo em 510 cm^{-1} mostra um comportamento anômalo. Sua frequência cai abruptamente enquanto a largura do pico mostra um decréscimo gradual. Esse fato indica que a dependência do modo não pode ser explicada apenas em termos do efeito térmico. Os autores sugeriram que a anomalia está diretamente relacionada com a transição magnética, e, portanto deve existir um forte acoplamento spin – fônons. Além disso, concluíram que o ordenamento antiferromagnético abaixo de T_g resulta em uma diminuição da frequência do modo 510 cm^{-1} , significando que o termo de acoplamento spin-fônons é negativo para esse modo.

Grzechnik *et al* [106] investigaram se o desordenamento dos cátions Na^+ e Zn^{2+} no sítio A do composto $\text{NaCdZn}_2\text{F}_7$ são afetados pela temperatura sob pressão ambiente usando DRX e espalhamento Raman. O espectro Raman exibiu claramente as seis bandas previstas pela análise de grupo. As frequências e suas respectivas classificações são dadas na Tabela XI. Sob resfriamento as bandas se tornaram mais estreitas, com exceção do modo F_{2g}^3 , desviado para mais altos números de onda. Os modos A_{1g} e F_{2g}^4 são praticamente constantes com a temperatura. Em baixas temperaturas, bandas em torno de 400 e 500 cm^{-1} são melhor visualizadas. De acordo com Saha *et al* [75,77], essas bandas fracas são devido a modos IR ativos de alta frequência.

Tabela XI– Posição das bandas Raman observadas para o $\text{NaCdZn}_2\text{F}_7$, assinatura dos modos e dependência do número de onda com a temperatura [106].

Número de onda (cm^{-1})	Simetria	Classificação
413	F_{2g}	Flexão F(2) -Zn - F(2)
327	A_{1g}	
260	F_{2g}	Estiramento Zn - F(2)
220	F_{2g}	Estiramento (Na, Cd) - F(1)
176	E_g	Flexão F(2) -Zn - F(2) e estiramento Zn - F(2)
140	F_{2g}	Flexão F(2) -Zn - F(2) e estiramento Zn - F(2)

Até então nenhum trabalho relatou a realização de medidas Raman e obtenção do espectro Raman do BSO. Entretanto, há na literatura diversos trabalhos em que os modos Raman de pirocloros de bismuto são obtidos e discutidos. Um exemplo disso é o trabalho realizado por Arenas *et al* [107]. Nele

foram obtidos os espectros Raman dos pirocloros de bismuto, $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nd}_{1.5}\text{O}_{6.92}$ (BZN), $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnTa}_{1.5}\text{O}_7$ (BZT), $\text{Bi}_{1.5}\text{MgNb}_{1.5}\text{O}_7$ (BMN) e $\text{Bi}_{1.5}\text{MgTa}_{1.5}\text{O}_7$ (BMT) a temperatura ambiente com o objetivo de comparar o espectro dos pirocloros de bismuto com as frequências vibracionais previstas por cálculos de primeiros princípios realizados para pirocloros similares, além de comparar o comportamento desses pirocloros com diferentes substituintes. Em geral os espectros observados exibiram mais do que 6 bandas. As frequências dos modos Raman e suas respectivas assinaturas são exibidas na Tabela XII. Também são mostrados, para fins de comparação, os modos obtidos por primeiros princípios para o $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Tabela XII – Posição das bandas Raman observadas para o $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnTa}_{1.5}\text{O}_7$ (BZT), $\text{Bi}_{1.5}\text{MgNb}_{1.5}\text{O}_7$ (BMN), $\text{Bi}_{1.5}\text{MgTa}_{1.5}\text{O}_7$ (BMT) e $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nd}_{1.5}\text{O}_{6.92}$ (BZN), a temperatura ambiente. Além dos modos calculados para o $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [107].

					<i>Calculado</i>
(BZT)	(BMN)	(BMT)	(BZN)	Assinatura	$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
74	73	74	77	F_{1u}	F_{1u} : 86
158	148	148	180	F_{1u}	F_{1u} : 142
208	230	216	256	F_{2g}	F_{2g} : 262
281	346	297	342	$E_g + F_{2g}$	E_g : 281
434	419	430	420	F_{2g}	F_{2g} : 395
540	511	529	526	A_{1g}	A_{1g} : 535
624	599	620	610	F_{2g}	F_{2g} : 537
744	786	758	766	2ª ordem?	F_{2g} : 711
789	860	801	830	2ª ordem?	

Todas as amostras mostraram bandas entre 70 e 180 cm^{-1} . Esses modos apresentam frequências mais baixas do que as frequências exibidas por muitos pirocloros observados, o que sugerem que os pirocloros de bismuto exibem constantes de força mais fracas do que outros compostos pirocloros referenciados anteriormente. A classificação dos modos Raman nessa região que normalmente é inativa no Raman é atribuída a modos F_{1u} , ativos no IR, que aparecem no espectro

Raman devido à desordem no sítio A dos pirocloros de Bi, e uma consequente relaxação nas regras de seleção que é consistente com os cálculos *ab initio* para o $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ que prevê o mais baixo modo $F_{2g}(1)$ em 262 cm^{-1} e com o modo IR ativo F_{1u} previsto em 86 cm^{-1} . Para os pirocloros de bismuto os mais baixos modos Raman estão em torno de 250 cm^{-1} para o $\text{Bi}_2\text{Hf}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ [58] e 226 cm^{-1} para vários $\text{Bi}_x\text{Y}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ [108].

A frequência da banda atribuída ao modo de mais baixa frequência $F_{2g}(2)$ varia significativamente para os pirocloros. Este modo é assinado para uma banda em torno de $200 - 240\text{ cm}^{-1}$ para vários titanatos [62,67] 250 cm^{-1} para $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ [102] e $300 - 310$ para alguns manganatos [97] e estannatos [61]. Na literatura, a banda assinada para o modo E_g também apresenta uma significativa variação de frequências: $294, 297, 300, 310, 327, 330, 331, 340, 346, 350, 379$ e 405 cm^{-1} para o $\text{Nb}_2\text{Mb}_2\text{O}_7$ [101], BiYTi_2O_7 [108], $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ [102], $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [108], $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [97], $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [68], $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [67], $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [61], $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [97], $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ [109], $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [61] e $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [110], respectivamente. Arenas *et al* [107] classificou a banda em $\sim 300\text{ cm}^{-1}$ para o pirocloro de bismuto como uma sobreposição dos modos E_g e $F_{2g}(2)$. Os modos A_{1g} e $F_{2g}(3)$ são idealmente classificados como bandas em torno de 530 e 420 cm^{-1} . Diferente do modo E_g , a frequência do modo A_{1g} não varia muito para diferentes pirocloros: $488, 489, 495, 498, 500, 510, 510, 512, 513, 520, 523$ e 525 cm^{-1} para o $\text{Nb}_2\text{Mb}_2\text{O}_7$ [101], $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [97], $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [61], $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [110], $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ [102], $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [97], $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [61], $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [68], $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ [109], BiYTi_2O_7 [108], $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [108] e $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [67]. O espectro de todas as amostras obtidas por Arenas *et al* mostraram bandas em torno de 620 e 780 cm^{-1} . As mais altas frequências assinadas para o modo $F_{2g}(4)$ variam em torno de 600 cm^{-1} . Alguns exemplos são: 590 cm^{-1} ($\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) [62], 590 cm^{-1} ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) [110], 618

$\text{cm}^{-1}(\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7)$ [111] e 620 cm^{-1} ($\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$) [61]. Para alguns titanatos, modos próximos a 550 cm^{-1} são classificados com modo $F_{2g}(4)$ enquanto o modo em torno de 610 cm^{-1} são associados com fase de impureza [67,75,108]. Cálculos teóricos para o titanato de bismuto, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, preveem o modo $F_{2g}(3)$ próximo a 535 cm^{-1} e o modo $F_{2g}(4)$ em 711 cm^{-1} . Comumente os modos observados em mais altas frequências são associados à combinação de bandas ou sobretons. Bandas pouco intensas em torno de 800 cm^{-1} foram observadas para todos compostos pirocloros estudados por Arenas *et al.* [107] (ver Tabela XII). Contrariando algumas previsões, Fischer *et al* [112] sugeriram que o modo F_{2g} de mais alta frequência deve estar nessa região do espectro.

Um estudo dos fônons dos pirocloros de bismuto, BZT, BMN, BMT e BZN no infravermelho foi realizado por Chen *et al* [113]. Foram analisadas as dependências da reflectância com a temperatura na faixa de 50 a 300K, entre 30 e 3300 cm^{-1} . Dentre os pirocloros estudados o BZN possui a mais baixa simetria em relação à estrutura cúbica ideal e são estimados para ele 25 modos ativos no Raman ($5A_{1g}$, $7E_g$, $13F_{2g}$) e 14 modos ativos no IR ($14 F_{1u}$). Ambos os pirocloros BMN e BZN exibiram um modo próximo a 850 cm^{-1} . Esse modo não mostrou significativa mudança na frequência ou força do oscilador com temperatura (baixas temperatura $\sim 30\text{K}$). Tal modo apresenta força de oscilador mais baixa comparado com os outros modos. Uma sugestão para esse modo é que ele pode está associado com a diferença no comprimento das ligações A-O' de A_2O' [114]. A vibração de ligação mais curta corresponde ao fônem em $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ e a mais longa ao fônem em 483 cm^{-1} . Outro fato interessante é que o BMT apresenta a maior relação entre as massas dos íons que ocupam o sítio B ($B_{\text{mais pesado}}/B_{\text{mais leve}}$). Tal diferença foi

suficiente para separar um único modo vibracional em dois. As classificações dos modos no IR são mostradas na Tabela XIII, de acordo com [107,113].

Tabela XIII – Posição dos modos observados no IR Raman para os pirocloros de bismuto e as respectivas classificações. (*, ** e ***, indicam as correspondências) [113].

Modos no IR (cm ⁻¹)					
BZT	BMN	BMT	BZN	Simetria	Modo Vibracional
52	41	56	45		Flexão O' - A- O'
86	83		81	F _{1u}	Flexão O' - A- O'
		108			Flexão O' - A- O'
145		149	142	F _{1u}	Flexão O - A- O
192	178	178	178	F _{1u}	Estiramento A - BO ₆
	211				Estiramento A - BO ₆
268	291	259	259	F _{1u}	Flexão O - B- O*
303	367	295*	340	F _{1u}	Estiramento A - O**
499	483	336**	482		Estiramento A - O'***
570	556	495***	551		Estiramento B - O
		536			Estiramento B - O
		578			Estiramento B - O
639	599	642	624	F _{1u}	Estiramento B - O
	850		850	F _{1u}	Estiramento A - O'

Babu *et al* [115] sintetizaram o composto (Bi_{1.88}Fe_{0.12})(Fe_{1.42}Te_{0.58})O_{6.87} (BFT) caracterizado como um composto pirocloro com alto teor de ferro e que exhibe uma forte transição do tipo vidro de spin em 20 K. Os modos Raman observados para o BFT são separados em três distintas regiões do espectro, 30 – 225 cm⁻¹, 230 – 425 cm⁻¹ e 450 – 800 cm⁻¹ (ver Tabela XIV). Os modos de baixa frequência pertencentes a primeira região entre 68 e 177 cm⁻¹ foram classificados como vibrações do infravermelho F_{1u} (torção O' – A – O' e estiramento A – BO₆) que aparecem no espectro Raman devido à relaxação das regras de seleção por deslocamento do Bi e O' a partir da estrutura ideal. O modo identificado em 54 cm⁻¹

também foi assinado como modo F_{1u} , uma vez que esses números de onda baixos têm sido observados para outros pirocloros de bismuto [113] ($41 - 56 \text{ cm}^{-1}$); os modos observados em 93 e 222 cm^{-1} não foram classificados. Na região média do espectro o modo de mais baixo número de onda foi observado em 249 cm^{-1} e classificado como modo F_{2g} . Os modos bem resolvidos em 287 , 337 e 398 cm^{-1} foram classificados como E_g , F_{2g} e F_{2g} . Os modos na região de mais alta frequência foram associados às vibrações do octaedro BO_6 . Nessa região foram classificados somente os modos em 501 cm^{-1} (A_{1g}) e 611 cm^{-1} (F_{2g}). O último pode ter sido afetado pelo modo F_{1u} observado entre 599 e 646 cm^{-1} [107].

Tabela XIV – Posição das bandas Raman observadas para pirocloros de bismuto e as respectivas assinaturas dos modos Raman.

(BFT) [115]	Assinatura	<i>Pirocloros de Bi</i> [107]
		cm^{-1}
54	F_{1u}	
68	F_{1u}	F_{1u} : 73 - 77
93		
177	F_{1u}	F_{1u} : 148 - 180
222		F_{2g} : 208 - 256
249	F_{2g}	$F_{2g} + E_g$: 297 - 346
287	E_g	
337	F_{2g}	F_{2g} : 419 - 434
398	F_{2g}	
502	A_{1g}	A_{1g} : 511 - 540
611	$F_{2g} + (\text{ou } F_{1u})$	F_{2g} : 599 - 624
698		
738		

Kamba *et al* [116] estudaram as propriedades dielétricas do pirocloro de bismuto, $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{1,0}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_7$ com estrutura cúbica e obtiveram o espectro Raman desse sistema à temperatura ambiente. O espectro exibiu modos bastante

alargados que, segundo os autores, é consistente com a desordenação da estrutura. Os modos Raman e no IR estão listados na Tabela XV. A análise de grupo fator, considerando o desordenação da estrutura, indica a existência de 14 modos F_{1u} ativos no IR e 25 modos ativos no Raman. Contudo foram observados 11 modos no Raman e 9 no IR. Wang *et al* [117] estudaram o composto $Bi_{1,5}ZnNb_{1,5-x}Ta_xO_7$ (BZNT, $x = 0; 0,5; 1,0; 1,5$) que apresenta composição $Bi_{1,5}Zn_{1,0}Nb_{1,5}O_7$ para $x = 0$ e cujo espectro Raman foi obtido, e as frequências e classificação dos modos estão listadas na Tabela XV.

Tabela XV – Posição das bandas Raman observadas para os pirocloros de bismuto, BZN e BZNT com suas respectivas assinaturas.

<i>Modos IR</i>	<i>Modos Raman</i>	<i>Modos Raman</i>
	(BZN) [116]	(BZNT) [117]
53.5	100	94
83.0	126	
146.0	188	187 (F_{2g})
190	247	249 (F_{2g})
259.5	329	347 (F_{2g})
344.5	430	429
490.5	529	534 (A_{1g}/F_{2g})
565.0	612	612 (F_{2g})
872.5	685	
	768	769
	831	

3 Fundamentação Teórica

Neste capítulo, iremos discutir alguns aspectos teóricos necessários para a compreensão das técnicas de espectroscopia vibracional e análise térmica, bem como para as análises dos resultados obtidos da investigação do BSO.

3.1 Espectroscopia Raman

O efeito Raman já tinha sido previsto teoricamente por Smekal (1923) quando foi verificado experimentalmente por C.V. Raman e K.S. Krishnan (1928), enquanto estudavam o espalhamento da luz em líquidos [118], trabalho que lhes rendeu o Prêmio Nobel de Física em 1930. O efeito Raman, bem como o espalhamento Raman, que ocorre devido à incidência da radiação eletromagnética em um sistema material, deverá ser aqui descrito por um tratamento teórico puramente clássico, em que a radiação é tratada como uma onda eletromagnética, e o sistema material como uma amostra composta de rotores e vibradores clássicos. Este tratamento teórico do espalhamento da luz é uma aproximação microscópica, que parte inicialmente do espalhamento devido a uma molécula individualmente. Portanto, se trata de uma aproximação que apesar das limitações, nesse contexto de estudo, é útil e satisfatória.

Consideramos inicialmente que a radiação incidente no material deve ser monocromática, relativamente intensa, com frequência que pode estar na região do UV ou do visível, comumente provida por um laser. Desse modo

podemos considerar que a radiação se propaga como um feixe não divergente. Portanto nós a tratamos como onda plana que é caracterizada por uma frequência ω_1 , com um estado de polarização P^i , com um vetor de propagação n_o^i e irradiância \mathfrak{S} . Essa radiação incidente ao interagir com a matéria produz alguma radiação espalhada, que é composta por um número de componentes que podem ter a mesma frequência da radiação incidente, o que caracteriza o espalhamento Rayleigh, ou espalhamento elástico, ou podem ter frequências que diferem da frequência da radiação incidente, o que caracteriza o espalhamento Raman. Essas componentes, em geral se propagam em diversas direções do espaço, e também são tratadas como ondas planas de frequência ω_s , com estado de polarização P^s , vetor de propagação n_o^s e intensidade I [119] (Ver Figura 3).

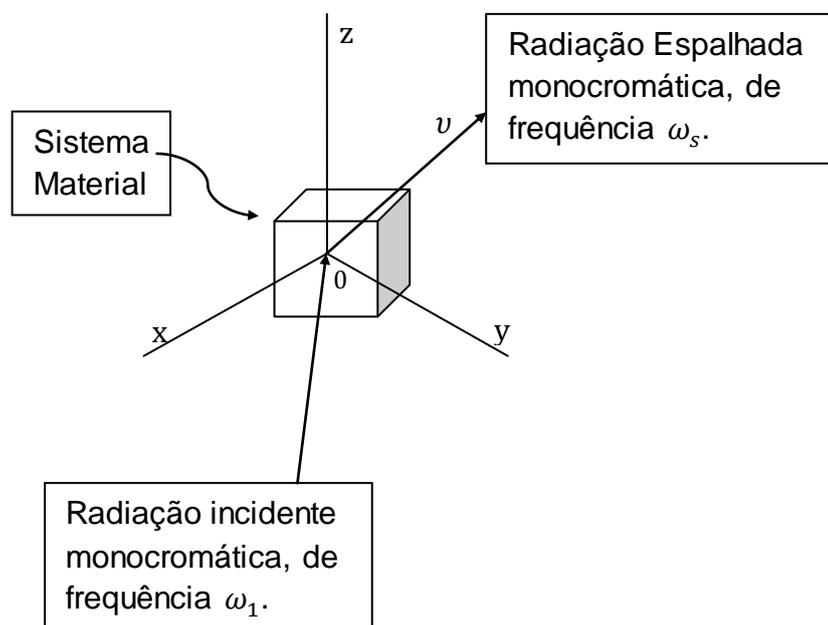


Figura 3— Esquema que representa a radiação incidente com frequência ω_1 e uma componente de radiação espalhada com frequência ω_s .

Ambos os espalhamentos citados, Rayleigh ou Raman, estão relacionados com oscilações dos átomos que compõem a molécula, sendo que no primeiro deles o espalhamento está associado com a variação do momento de

dipolo elétrico molecular, já o espalhamento Raman está relacionado diretamente com alterações na polarizabilidade molecular induzidas pela luz incidente. Quando uma molécula é exposta ao campo elétrico externo provido pela radiação incidente que possui uma frequência ω_1 , ou como é comum em espectroscopia, 'frequência' $\tilde{\nu}_1$ (número de onda), o momento de dipolo é alterado com frequência $\tilde{\nu}_1$, mesma frequência da radiação incidente. Assim a molécula emite radiação com e mesma frequência $\tilde{\nu}_1$ da onda eletromagnética incidente. Classicamente podemos afirmar que o espalhamento Rayleigh é devido a esse processo.

Também, por conta da exposição ao campo elétrico externo os núcleos e os elétrons são forçados a se moverem em direções opostas. O momento de dipolo induzido é proporcional ou vetor campo elétrico \mathbf{E} e ao tensor polarizabilidade α da molécula, e é dado pela relação

$$\mathbf{P} = \alpha \cdot \mathbf{E} \quad (3.1)$$

O tensor polarizabilidade, em geral, é uma função das coordenadas moleculares e, portanto das frequências vibracionais moleculares. Aqui o sistema de espalhamento considerado é uma molécula que está vibrando livremente, mas não gira, isto é, a molécula está fixa no espaço em sua configuração de equilíbrio, mas os núcleos vibram em torno de suas posições de equilíbrio. Portanto a polarizabilidade da molécula é modulada pela frequência de vibração molecular e pode ser expressa pela expansão de cada componente $\alpha_{\sigma\rho}$ do tensor polarizabilidade α em série de Taylor, com respeito às coordenadas de vibração, como

$$\alpha_{\sigma\rho} = (\alpha_{\sigma\rho})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{\sigma\rho}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{kl} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\sigma\rho}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \frac{1}{6} \sum_{klm} \left(\frac{\partial^3 \alpha_{\sigma\rho}}{\partial Q_k \partial Q_l \partial Q_m} \right)_0 Q_k Q_l Q_m + \dots \quad (3.2)$$

onde $(\alpha_{\sigma\rho})_0$ é o valor da polarizabilidade na configuração de equilíbrio. Q_k, Q_l, Q_m, \dots são as coordenadas normais de vibração associadas com as frequências de vibração $\omega_k, \omega_l, \dots$ da molécula ou dos fônons, quando ampliamos o tratamento para um cristal.

Por hora, vamos trabalhar apenas com os termos de ordens menores, negligenciando os termos de ordem maior que a primeira. Portanto vamos atentar para o modo de vibração Q_k . Logo temos:

$$(\alpha_{\sigma\rho})_k = (\alpha_{\sigma\rho})_0 + (\alpha'_{\sigma\rho})_k Q_k \quad (3.3)$$

onde $\alpha'_{\sigma\rho} = \left(\frac{\partial \alpha_{\sigma\rho}}{\partial Q_k} \right)_0$.

O termo $(\alpha'_{\sigma\rho})_k$, nos fornece as componentes do novo tensor α'_k , que podemos chamar de tensor derivada da polarizabilidade, com respeito à coordenada normal Q_k , de modo que podemos reescrever a equação (3.3) como

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_k \quad (3.4)$$

Assumindo que o movimento dos núcleos em relação a suas respectivas posições de equilíbrio é do tipo harmônico simples, a dependência temporal da coordenada Q_k , é dada por

$$Q_k = Q_{k_0} \cdot \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (3.5)$$

onde Q_{k_0} é a amplitude da coordenada normal, ω_k é a frequência vibracional e δ_k é o fator de fase. Combinando a equação (3.4) e (3.5), temos que

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_{k_0} \cdot \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (3.6)$$

que exhibe explicitamente a dependência da polarizabilidade com a frequência vibracional. Por sua vez, o campo elétrico pode ser exibido em termos de sua dependência como a frequência ω_1

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cdot \cos \omega_1 t \quad (3.7)$$

Lembrando da equação (3.1), podemos reescrever o momento de dipolo elétrico como

$$\mathbf{P}^{(1)} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cdot \cos \omega_1 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_{k_0} \mathbf{E}_0 \cdot \cos(\omega_1 t) \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (3.8)$$

Se usarmos a identidade trigonométrica, $\cos \alpha \cdot \sin \beta = \frac{1}{2} \cos(\alpha + \beta) \cos(\alpha - \beta)$, e considerando o fator de fase nulo, $\delta_k = 0$, temos a seguinte equação para o momento dipolo elétrico:

$$\mathbf{P}^{(1)} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cdot \cos \omega_1 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_{k_0} \mathbf{E}_0 \{ \cos(\omega_1 + \omega_k) t + \cos(\omega_1 - \omega_k) t \} \quad (3.9)$$

O primeiro termo dessa expressão que contém somente a frequência da radiação incidente corresponde ao espalhamento Rayleigh que, como já dissemos, se trata de um espalhamento elástico, cuja radiação espalhada tem a mesma frequência da radiação incidente. Entretanto, no segundo termo pode ser notado que deve haver radiação espalhada com frequência $(\omega_1 - \omega_k)$ e $(\omega_1 + \omega_k)$, que se referem, respectivamente, ao espalhamento Raman *Stokes* e *anti-Stokes*. Essa denominação é dada por conta da lei de Stokes, que afirma que a frequência da luz fluorescente é sempre menor ou no máximo igual à frequência da radiação incidente, logo, temos que as linhas Stokes são assim denominadas pelo fato de possuírem uma frequência menor que a frequência da radiação incidente, como

enuncia a lei. Entretanto e as linhas anti-Stokes apresentam frequências maiores que a da radiação incidente, o que contradiz o enunciado.

É importante notar que uma das condições fundamentais para que seja mantido o termo relacionado com espalhamento Raman é a seguinte

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0 \quad (3.10)$$

ou seja, é necessário que a polarizabilidade da molécula sofra alguma alteração, que significa ter uma derivada relativa à coordenada normal não nula. Essa é a condição para a que *atividade Raman* exista.

Uma forma alternativa de escrever a equação (3.9) é dada a seguir [119]

$$\mathbf{P}^{(1)} = \mathbf{P}^{(1)}(\omega_1) + \mathbf{P}^{(1)}(\omega_1 + \omega_k) + \mathbf{P}^{(1)}(\omega_1 - \omega_k) \quad (3.11)$$

onde

$$\mathbf{P}^{(1)}(\omega_1) = \mathbf{P}_0^{Ray} \cdot \cos \omega_1 t \Rightarrow \mathbf{P}_0^{Ray} = \alpha^{Ray} \quad (3.12)$$

sendo

$$\alpha^{Ray} = \alpha_0 \quad (3.13)$$

e também

$$\mathbf{P}^{(1)}(\omega_1 \pm \omega_k) = \mathbf{P}_{k0}^{Ram} \cdot \cos(\omega_1 \pm \omega_k) \quad (3.14)$$

com

$$\mathbf{P}_{k0}^{Ram} = \alpha_k^{Ram} \cdot \mathbf{E}_0 \quad (3.15)$$

cujos índices *Ray* e *Ram* referem-se aos espalhamentos Rayleigh e Raman, respectivamente. E finalmente

$$\alpha_k^{Ram} = \frac{1}{2} \alpha'_k Q_k \quad (3.16)$$

Uma condição necessária para o espalhamento Rayleigh é que α^{Ray} seja não nulo. Como todas as moléculas são polarizáveis em maior ou menor medida, o tensor polarizabilidade do equilíbrio α_0 será sempre não nulo, logo α^{Ray} é sempre diferente de zero, o que permite afirmar que toda molécula exibe o espalhamento Rayleigh.

Uma vez que a molécula é ativa para o espalhamento Raman o seu espectro deve apresentar um deslocamento de frequência em relação à radiação incidente. Conseqüentemente, o espectro Raman deve expor além da “linha” referente ao espalhamento Rayleigh, linhas adicionais com frequências que podem ser menor (Stokes) ou maior (anti-Stokes) do que $\tilde{\nu}_1$, como é mostrado na Figura 4.

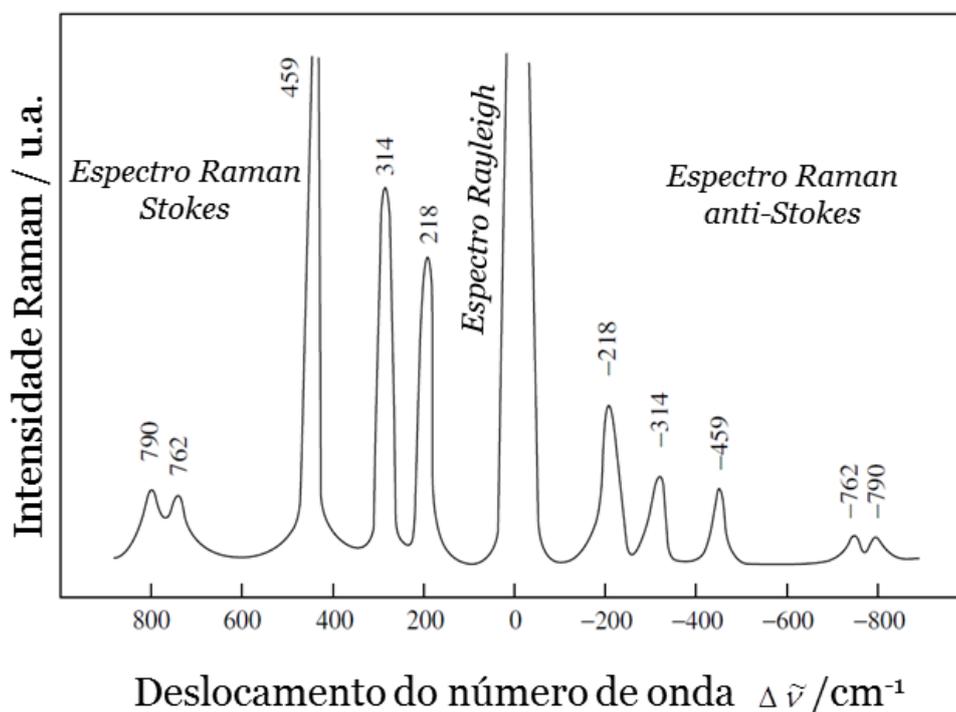


Figura 4 – Espectro Rayleigh e Raman do tetracloreto de carbono (líquido) excitado por um laser de argônio, $\tilde{\nu}_1 = 20\,487\text{ cm}^{-1}$ (4879.9 \AA , 487.99 nm) [119].

Na representação da Figura 4 que está de acordo com as recomendações internacionais, os picos são definidos por $\tilde{\nu}'$ e os deslocamentos de frequências são dados a partir de $\tilde{\nu}_1$, número de onda da frequência incidente, logo $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}'$. Com esta definição $\Delta\tilde{\nu}$ é positivo para espalhamento Raman Stokes ($\tilde{\nu}' = \tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_k$) e negativo para espalhamento Raman anti-Stokes ($\tilde{\nu}' = \tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_k$). Observe que para Raman Stokes $\tilde{\nu}_k = \Delta\tilde{\nu}$.

A Figura 5 [120], exibe de forma pictórica o que acontece com a radiação eletromagnética ao incidir com uma molécula que vibra com frequência ω_k , ou ν_k .

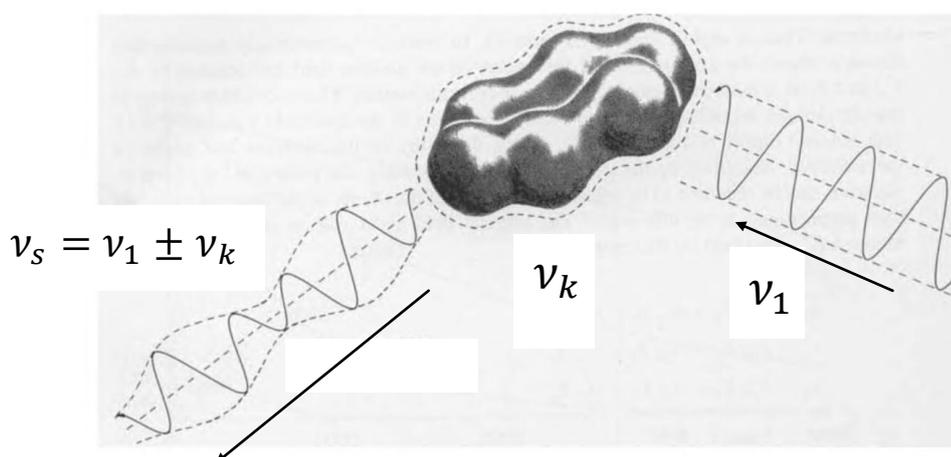


Figura 5 – Modulação da frequência da radiação incidente pela vibração molecular.

Alternativamente, fazendo analogia musical com as pulsações que ocorrem com ondas sonoras emitidas por cordas de violão que vibram em frequências próximas, podemos dizer que a frequência observada no espectro Raman é um batimento entre as frequências de radiação ν_1 e a frequência de vibração molecular ν_k .

Experimentalmente, o espectro Raman pode ser obtido sob diversas condições, em função da temperatura, em função da pressão, com variação de constituintes do material; em alguns trabalhos vistos na literatura o espectro Raman é analisado levando-se em conta a rota e/ou a técnica empregada na síntese das amostras, etc.

No que diz respeito às transições de fase, elas podem ocorrer como função da variação de pressão ou temperatura. Transições de simetria também podem ocorrer como uma função de substituição química ao longo de uma série, com a mudança no tamanho do íon que ocupa um respectivo sítio. Em tais casos, o desordenamento químico pode também resultar no alargamento dos picos, ou uma nova simetria de rede pode surgir em virtude de um ordenamento local ou de longo alcance, resultando em um novo grupo de modos Raman.

3.2 Calorimetria Diferencial por Varredura

A calorimetria diferencial por varredura (DSC, do inglês “Differential Scanning Calorimetry”) é a mais utilizada das técnicas para análise térmica de materiais. Empregada para monitorar efeitos térmicos que ocorrem na amostra quando aquecida, resfriada ou mantida isotermicamente, que estão associados com transições de fase, reações químicas, enfim fenômenos que estão ligados ao consumo (transições endotérmicas) ou geração de calor (transições exotérmicas). Dentre os diferentes tipos de sistemas para medida de DSC, a principal característica de todos os tipos é o desenho do tipo “gêmeo”, em que o calor gerado é dividido igualmente entre a amostra da substância que se deseja estudar e uma referência. O sinal medido é a diferença de temperatura (ΔT) que é proporcional a diferença do fluxo de calor que passa pela amostra e a referência. A grande vantagem da medida térmica diferencial frente às medidas convencionais é que qualquer distúrbio no sistema de medidas afetará igualmente tanto a referência quanto a amostra, sendo compensados quando a diferença é tomada.

Existem dois tipos de sistemas para realizar medidas de DSC: por fluxo de calor e por fluxo de potência. No primeiro as amostras são posicionadas em um único forno; a troca de calor a ser medida é fornecida via resistência térmica. O sinal medido é a diferença de temperatura que é proporcional à diferença do fluxo de calor que passa pela amostra e a referência. Além disso, esse sistema pode ser do tipo disco ou do tipo cilindro. No segundo, por compensação de potência, amostra e referência estão localizadas em fornos idênticos e sujeitas a um programa de aquecimento/resfriamento com uma taxa específica. Para manter esta taxa quando as transições ocorrem na amostra, um circuito de compensação de

energia aumenta ou reduz a potência do outro forno tal como exigido a fim de manter a taxa de aquecimento. O calor a ser medido é compensado com energia elétrica, e a potência elétrica cedida é o sinal medido. Um sistema de fluxo de calor do tipo disco foi empregado em nossas medidas, portanto nos ateremos a descrevê-lo.

No sistema empregado o calor gerado pelo forno é conduzido a passar simetricamente para a amostra e a referência através de um disco de boa condutividade térmica, que pode ser de metal, quartzo ou cerâmica. As amostras (amostra + referência) são posicionadas em cadinhos feitos com material de boa condutividade térmica que são dispostos de forma simétrica, com relação ao centro do disco, e fixados por um pino no fundo do cadinho. Os sensores de temperatura estão dispostos sobre a área do fundo do cadinho. Tal sistema é mostrado na Figura 6.

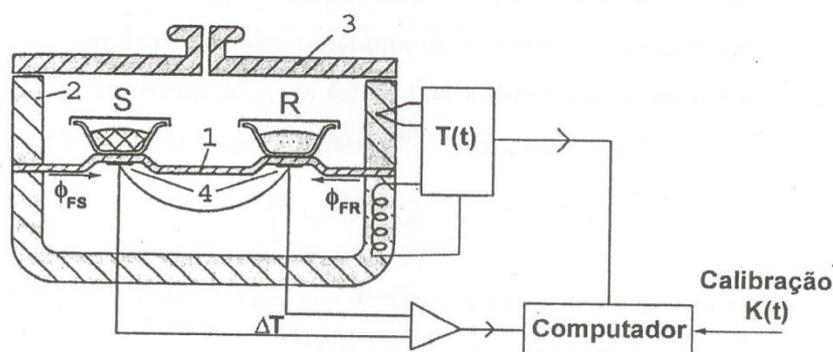


Figura 6 – O diagrama mostra um sistema de medidas de DSC por fluxo de calor do tipo disco. Na figura, 1 indica o disco, 2 o forno, 3 a tampa do forno, 4 os termopares responsáveis pelas medidas de temperatura e T(t) indica o controle de temperatura e o programa de temperatura.

Assim, quando o forno é aquecido, em primeira aproximação, havendo simetria térmica, quantidades iguais de calor fluem para a amostra e referência através do disco ($\Phi_{FS} = \Phi_{FR}$)¹, portanto, a *priori* a diferença de temperatura (ΔT) é

¹ O subscrito F refere-se ao forno, S à amostra e R a referência. Por exemplo, T_F é a temperatura do forno.

nula². Entretanto, quando o estado estacionário é perturbado por alguma transição na amostra, um fluxo de calor constante Φ_S é produzido na amostra, variando a sua temperatura de um certo ΔT_S , e conseqüentemente o fluxo de calor. Desse modo, surge uma diferença de fluxo $\Delta\Phi_{FS}$ que deve ser igual ao calor produzido Φ_S . Logo, de acordo com a lei de Biot-Fourier, a diferença de fluxo é dada por

$$\frac{\Delta\Phi_{FS}}{A} = \frac{\lambda\Delta T_S}{\Delta l} \quad (3.17)$$

onde A é a área transversal por onde flui o calor para a amostra e referência, λ é a condutividade térmica do disco, Δl é a distância dos cadinhos com a amostra e a referência ao forno. Como não há mudança no lado da referência, T_R permanece inalterada, de forma que $\Delta T_S = T_S - T_R$, e portanto

$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} \propto -\Delta T \Rightarrow \Phi_{FS} - \Phi_{FR} = -K\Delta T \quad (3.18)$$

onde K é uma constante de calibração interna do equipamento, obtida a partir da resposta de padrões. Na prática, a simetria para a distribuição de calor não é perfeita, pois cada amostra possui uma variação intrínseca de capacidade calorífica à pressão constante C_p e o sistema não é perfeitamente simétrico, resultando sempre em um sinal ΔT diferente de zero e que depende da temperatura e propriedades da amostra e referência. Assim, é necessário, antes de se obter uma curva de DSC da amostra investigada, obtermos uma medida com uma referência, normalmente um cadinho vazio no lugar da amostra. A curva obtida através dessa medida, conhecida como "linha nula", é subtraída da medida propriamente dita, eliminando os efeitos de variação de C_p da referência e desequilíbrios na

² Por hora estamos desconsiderando os efeitos da capacidade a pressão constante com a temperatura.

distribuição de calor e efeitos do ambiente. Além disso, devido à mudanças em C_p da amostra, ΔT pode possuir uma inclinação, mesmo na ausência de processos.

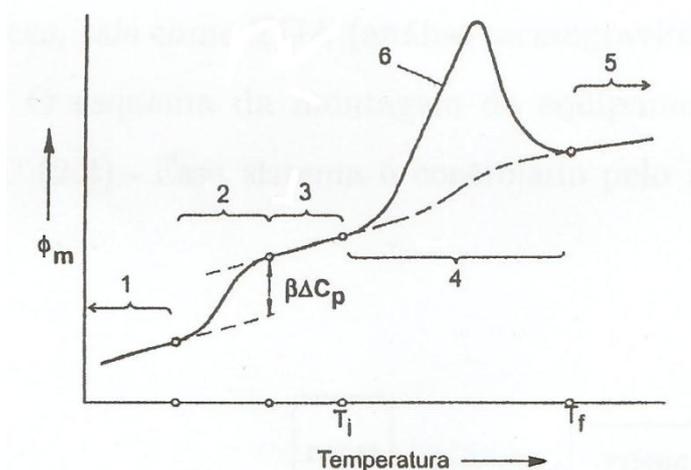


Figura 7 – Termograma típico obtido via DSC mostrando variações de C_p e uma transição de primeira ordem exotérmica.

Um termograma típico obtido via DSC é ilustrado na Figura 7. Tradicionalmente é convencionado que os picos positivos são exotérmicos e os negativos são endotérmicos. Na Figura 7, 1 é o segmento inicial da medida, 2 mostra o salto no termograma indicando variação de C_p , 3 o novo comportamento da curva após a variação de C_p , 6 um pico entálpico indicando uma transição de fase de primeira ordem exotérmica, 4 é a linha de base usada para calcular o calor de transição e 5 é o segmento final da medida. T_i e T_f indicam as temperaturas de início e fim do pico, respectivamente. Φ_m é o fluxo de calor medido e $\beta = \frac{dT}{dt}$ é a taxa de variação de temperatura. A entalpia desses processos ou calor de transição pode ser encontrada integrando-se a área dos picos apresentados no termograma. Aqui foi apresentado apenas um resumo da teoria envolvendo uma medida de DSC; um tratamento mais profundo pode ser obtido na literatura especializada [121].

3.3 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica amplamente utilizada no estudo das propriedades da matéria nos estados sólido, líquido e gasoso. Quando uma molécula é exposta a um campo elétrico oriundo da radiação no infravermelho, elétrons e prótons são forçados a mover em sentidos contrários, induzindo, portanto o surgimento de momentos de dipolo proporcionalmente a força elétrica e a polarizabilidade da molécula em questão. Para que ocorram transições entre os níveis de energia vibracional, é necessário que a molécula absorva energia. Tal interação somente é possível se o vetor campo elétrico da radiação incidente oscila com a mesma frequência do momento de dipolo da molécula. A vibração é ativa no infravermelho somente se o momento de dipolo é modulado pela vibração normal, ou seja, $\left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 \neq 0$, onde μ é o momento de dipolo molecular e q é a coordenada normal de vibração.

A radiação infravermelha está localizada no espectro eletromagnético entre 0,8 e 1000 μm (12.500 – 10 cm^{-1}). Convencionalmente dividido em três partes: próximo (12.500 – 1000 cm^{-1}), médio (1000 – 250 cm^{-1}), e distante (250 – 10 cm^{-1}). O espectro no infravermelho pode ser obtido por meio das técnicas de espectroscopia de absorção, transmissão e reflectância. A técnica empregada nesse trabalho foi a reflectância no infravermelho, logo uma breve fundamentação será desenvolvida a seguir.

3.3.1 Reflexão de uma onda eletromagnética

Inicialmente discutiremos a reflexão de uma onda eletromagnética transversal em um plano, que é a interface entre dois meios. A velocidade de uma onda eletromagnética em um meio depende do índice de refração N do meio,

$$v = \frac{c}{N} \quad (3.19)$$

onde c é a velocidade da luz. Das equações de Maxwell, considerando um meio homogêneo, não magnético e não condutor, temos que a equação de onda é dada por

$$\frac{\partial^2 E(x, t)}{\partial x^2} = \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E(x, t)}{\partial t^2} \quad (3.20)$$

onde ε é a constante dielétrica. A solução da Eq. (3.20) é uma onda plana complexa unidimensional em x e dependente do tempo, do tipo

$$E(x, t) = E_0 \exp[i(kx - \omega t)] \quad (3.21)$$

onde k é o vetor de onda, $\omega (= 2\pi f)$ é a frequência angular. Substituindo a Eq. (3.21) na Eq. (3.20), obtemos a seguinte relação de dispersão

$$k^2 = \left(\frac{\omega^2}{c^2} \right) \varepsilon(\omega) \quad (3.22)$$

que depende do conhecimento da função dielétrica $\varepsilon(\omega)$. Lembrando que $k = 2\pi/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda. Podemos expressar o k em termos do índice de refração combinado as relações

$$\omega = 2\pi f; \quad k = 2\pi/\lambda; \quad v = \lambda f; \quad v = \frac{c}{N} \rightarrow k = \frac{N\omega}{c} \quad (3.23)$$

Logo, a partir de Eq. (3.22) podemos escrever

$$N = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \quad (3.24)$$

Como tanto o índice de refração quanto a constante dielétrica são imaginários, escrevemos

$$\begin{aligned} N(\omega) &= n(\omega) + i\kappa(\omega) \\ \varepsilon(\omega) &= \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \end{aligned} \quad (3.25)$$

Onde $n(\omega)$ e $\kappa(\omega)$ são respectivamente as partes real e imaginária do índice de refração, sendo que a parte imaginária do índice de refração é também chamada de *coeficiente de extinção*. $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ são as partes real e imaginária da constante dielétrica, respectivamente. Substituindo o $N(\omega)$ da Eq. (3.25) na Eq. (3.24), obtemos as relações

$$\varepsilon'(\omega) = n^2(\omega) - \kappa^2(\omega) \quad (3.26)$$

$$\varepsilon''(\omega) = 2n(\omega)\kappa(\omega) \quad (3.27)$$

Substituindo o $N(\omega)$ da Eq. (3.25), agora na Eq. (3.23), e o resultado obtido na Eq. (3.21) obtemos a equação de onda na forma

$$E(x, t) = E_0 \exp \left[i \left(\frac{n\omega + i\kappa\omega}{c} x - \omega t \right) \right] = E_0 \exp[-\eta x] \exp \left[i \left(\frac{n\omega}{c} x - \omega t \right) \right] \quad (3.28)$$

Definimos o coeficiente de absorção η , que descreve a atenuação do campo como sendo

$$\eta = \frac{\kappa\omega}{c} \quad (3.29)$$

O coeficiente de absorção é usualmente definido pela atenuação de intensidade segundo lei de Beer-Lambert para intensidade

$$I = E^*E = I_0 \exp(-\eta'x) \quad (3.30)$$

de onde obtemos que

$$\eta' = \frac{2\kappa\omega}{c} \quad (3.31)$$

e conseqüentemente, combinando com a Eq. (3.27),

$$\eta' = \frac{\omega \varepsilon''(\omega)}{cn(\omega)} \quad (3.32)$$

Portanto, temos uma relação entre as propriedades ópticas e elétricas do meio.

Em um experimento para obtenção da reflexão especular de um cristal, há incidência de uma onda plana na superfície deste na qual parte da energia será absorvida como mostra a Eq. (3.28) e parte será refletida. O coeficiente de reflexão é definido como a razão entre a intensidade da onda refletida E_r e incidente E_i ,

$$r(\omega) = R^{\frac{1}{2}}(\omega) \exp[i\theta(\omega)] \quad (3.33)$$

onde $R(\omega)$ é a reflectância, que é igual ao modulo de $r(\omega)$, e $\theta(\omega)$ a fase entre o campo elétrico da onda incidente e refletida. Para o caso onde a onda incidente é normal ao plano, o coeficiente de reflexão é obtido através da equação de Fresnel, considerando que um dos meios é o ar

$$r = \frac{N - 1}{N + 1} = \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \quad (3.34)$$

ou em termos da parte real e imaginária do índice de refração, podemos escrever r como

$$r = \frac{(n - 1) + i\kappa}{(n + 1) + i\kappa} \quad (3.35)$$

Portanto, com base nas últimas relações supracitadas podemos escrever a reflectância como sendo

$$R(\omega) = |r|^2 = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (3.36)$$

Substituindo as Eqs. (3.25) e (3.33) na Eq. (3.34) obteremos para as componentes real e imaginária do índice de refração as seguintes relações

$$n = \frac{1 - R}{1 + R - 2R^{\frac{1}{2}} \cos \theta} \quad (3.37)$$

$$\kappa = \frac{2R^{\frac{1}{2}} \sin \theta}{1 + R - 2R^{\frac{1}{2}} \cos \theta} \quad (3.38)$$

A fase $\theta(\omega)$ pode ser obtida a partir da refletividade $R(\omega)$ medida experimentalmente, através da relação de Kramers-Kronig. As relações de dispersão de Kramers-Kronig são integrais que conectam as partes reais e imaginária da função $f(\omega)$ definida no plano complexo. Observe as Eqs. (3.39) e (3.40). As funções resposta linear como $N(\omega)$, $\chi(\omega)$, etc., são exemplos deste tipo de função. Deve ser observado que tais funções devem obedecer ao princípio da causalidade, ou seja, a resposta nunca pode preceder o estímulo.

$$f'(\omega) = \frac{2P}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' f''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.39)$$

$$f''(\omega) = -\frac{2P\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{f'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.40)$$

Portanto, considerando o coeficiente de reflexão como uma função resposta entre as ondas incidentes e refletidas, as relações de Kramers-Kronig são válidas para essa quantidade física. Assim, a Eq. (3.33) pode ser escrita como

$$\ln r(\omega) = \frac{1}{2} \ln R(\omega) + i\theta(\omega) \quad (3.41)$$

Logo, utilizando a Eq. (3.40) obtemos a fase em termos da refletância

$$\theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.42)$$

Fazendo uma integração por partes encontramos uma forma que facilita a análise de como as frequências contribuem para o ângulo de fase

$$\theta(\omega) = -\frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln \left| \frac{\omega' + \omega}{\omega' - \omega} \right| \frac{d \ln R(\omega')}{d\omega'} d\omega' \quad (3.43)$$

Para $\omega' \gg \omega$ e $\omega' \ll \omega$ a contribuição é muito pequena, uma vez que o termo $\ln \left| \frac{\omega' + \omega}{\omega' - \omega} \right|$ tende para zero. No entanto, na prática, a utilização da equação anterior para determinar a fase não é indicada, uma vez que, como a integração se estende desde zero até o infinito, a limitação da determinação experimental de $R(\omega)$ introduz erros em $\theta(\omega)$. Assim, outra forma de obtermos a função dielétrica, e consequentemente o índice de refração, em função da frequência, é considerar a influência dos fônons da rede para constante dielétrica através de um modelo teórico. Isto nos permite determinar vários outros parâmetros como frequências de vibração de fônons, amortecimentos, intensidade de osciladores, etc.

3.3.2 Modelo teórico para ε

A função dielétrica pode ser obtida levando-se em conta os principais mecanismos que influenciam na polarização do cristal, e que podem ser de natureza bem diferente a depender da faixa de frequência considerada. São eles:

- Processos de relaxação dielétrica;
- Vibrações de rede (Fônons);
- Absorções por portadores livres (oscilações plasmônicas);
- Oscilações da nuvem eletrônica, típicas na região do ultravioleta;

Levando em conta essas contribuições, a constante elétrica é dada por,

$$\varepsilon = 1 + \chi_{relax.} + \chi_{vibra.} + \chi_{plasma} + \chi_{eletr.} \quad (3.44)$$

Entretanto, na faixa espectral do infravermelho e para o nosso material que não possui cargas livres, a contribuição mais significativa vem das vibrações de rede.

Assim a constante dielétrica pode ser aproximada como

$$\varepsilon = 1 + \chi_{vibra.} \quad (3.45)$$

onde $\chi_{vibra.}$ é a susceptibilidade vibracional cujo modelo empregado aqui será o descrito por Balkanski [122].

Consideremos um cristal iônico diatômico de simetria cúbica que ao ser excitado por um campo eletromagnético tem suas oscilações descritas, em primeira aproximação, como osciladores harmônicos amortecidos. A equação para um único modo vibracional, no caso unidimensional é dada por

$$\ddot{u} + \gamma\dot{u} + \omega_0^2 u = \frac{e_s}{M} E_{efetivo} \quad (3.46)$$

onde e_s é carga iônica efetiva ou carga de Sziteti, M é a massa reduzida, γ é o fator de amortecimento, u é o deslocamento dos íons, ω_0 é a frequência normal de vibração e $E_{efetivo}$ é o campo efetivo local. Neste modelo, a polarização é dada pela soma das polarizações devido ao dipolo induzido pelo campo e devido à polarizabilidade eletrônica α_e . Então temos que

$$P = N(e_s u + \alpha_e E_{efetivo}) \quad (3.47)$$

onde N é o número de dipolos por unidade de volume. Considerando o campo efetivo como sendo [123]

$$E_{efetivo} = E + \frac{1}{3\varepsilon_0} P \quad (3.48)$$

onde ε_0 é a permissividade do vácuo. Fazendo uso da relação de Clausius-Mossoti para a polarizabilidade eletrônica [123]

$$\frac{N\alpha_e}{3\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} \quad (3.49)$$

temos

$$\frac{1}{3\varepsilon_0}P = \frac{Ne_s(\varepsilon_\infty + 2)}{9\varepsilon_0}u + \frac{(\varepsilon_\infty - 1)E}{3} \quad (3.50)$$

Inserindo a Eq. (3.50) na Eq. (3.48), obtemos

$$E + \frac{1}{3\varepsilon_0}P = \frac{Ne_s(\varepsilon_\infty + 2)}{9\varepsilon_0}u + \left[\frac{(\varepsilon_\infty - 1)}{3} + 1 \right]E \quad (3.51)$$

$$E_{efetivo} = \frac{(\varepsilon_\infty + 2)}{3} \left[\frac{Ne_s u}{3\varepsilon_0} + E \right] \quad (3.52)$$

Usando a Eq. (3.52) na Eq. (3.46), e arrumando os termos, temos

$$\ddot{u} + \gamma\dot{u} + \left[\omega_0^2 - \left(\frac{e_s}{3} \right)^2 \frac{N(\varepsilon_\infty + 2)}{M\varepsilon_0} \right]u = \frac{e_s(\varepsilon_\infty + 2)}{3M}E \quad (3.53)$$

Definimos

$$\omega_{TO}^2 = \omega_0^2 - \left(\frac{e_s}{3} \right)^2 \frac{N(\varepsilon_\infty + 2)}{M\varepsilon_0} \quad (3.54)$$

onde ω_{TO} é chamado de frequência transversal óptica. Assim a Eq. (3.53) pode ser escrita como

$$\ddot{u} + \gamma\dot{u} + \omega_{TO}^2 u = \frac{e_s(\varepsilon_\infty + 2)}{3M}E \quad (3.55)$$

Considerando a solução como uma onda plana proporcional a $\exp[i(kx - \omega t)]$, obtemos

$$u = \frac{e_s(\varepsilon_\infty + 2)}{3M} \frac{E}{(\omega_{TO}^2 - i\omega\gamma + \omega^2)} \quad (3.56)$$

Inserindo esse último resultado na Eq. (3.50), temos

$$\frac{P}{\varepsilon_0 E} = \frac{N/\varepsilon_0 M}{(\omega_{TO}^2 - i\omega\gamma + \omega^2)} \left[\frac{e_s(\varepsilon_\infty + 2)}{3M} \right]^2 + \varepsilon_\infty - 1 \quad (3.57)$$

$$\frac{P}{\varepsilon_0 E} = \frac{\Delta\varepsilon\omega_{TO}^2}{(\omega_{TO}^2 - i\omega\gamma + \omega^2)} + \varepsilon_\infty - 1 \quad (3.58)$$

onde definimos

$$\Delta\varepsilon = \frac{N}{\omega_{TO}^2 \varepsilon_0 M} \left[\frac{e_s(\varepsilon_\infty + 2)}{3M} \right]^2 \quad (3.59)$$

que é um parâmetro adimensional que descreve a constante de força do oscilador com relação ao campo elétrico. Observando a Eq. (3.58) obtemos a relação que descreve a susceptibilidade vibracional, dada por

$$\chi_{vibra.}(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon\omega_{TO}^2}{(\omega_{TO}^2 - i\omega\gamma + \omega^2)} + \varepsilon_\infty - 1 \quad (3.60)$$

De posse da relação $\varepsilon = 1 + \chi_{vibra.}$, podemos obter a constante dielétrica

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon\omega_{TO}^2}{(\omega_{TO}^2 - i\omega\gamma + \omega^2)} \quad (3.61)$$

cujas componentes real e imaginária de ε são dadas por

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon\omega_{TO}^2(\omega_{TO}^2 - \omega^2)}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + (\omega\gamma)^2} \quad (3.62)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega\gamma\Delta\varepsilon\omega_{TO}^2}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + (\omega\gamma)^2} \quad (3.63)$$

Observando as equações (3.62) e (3.63), percebemos que a parte imaginária da constante dielétrica somente é obtida ($\varepsilon'' \neq 0$) se $\gamma \neq 0$. No entanto, a parte imaginária κ do índice de refração pode não ser nula quando $\gamma = 0$, desde que $n = 0$. Para que isso aconteça, é necessário que $\varepsilon' = -\kappa^2$ (ver Eq. (3.26)). No intervalo em que $\varepsilon' < 0$ a refletividade é total, ou seja, $R = 1$. Tal intervalo espectral é chamado de “*Reststrahlenbande*”. Logo, concluímos que para isso aconteça é necessário que

$$\omega_{TO}^2 - \omega^2 < 0 \Rightarrow \omega_{TO}^2 < \omega^2 \quad (3.64)$$

Além disso, deve haver um ponto em que ε' é nulo. A frequência na qual $\varepsilon' = 0$ é conhecida como frequência longitudinal óptica, que pode ser obtida a partir da Eq. (3.62) tomando $\gamma = 0$. Segue que

$$\omega_{LO}^2 = \omega_{TO}^2 + \frac{\Delta\varepsilon\omega_{TO}^2}{\varepsilon_\infty} \quad (3.65)$$

Inserindo esse resultado, ainda para $\gamma = 0$, na Eq. (3.62), obtemos que

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \quad (3.66)$$

Essa equação estabelece que no intervalo espectral entre ω_{TO} e ω_{LO} , ε' é negativo e a luz é totalmente refletida.

Para $\omega = 0$, é obtida a famosa equação de Lydanne-Sachs-Teller diretamente da Eq. (3.66)

$$\varepsilon'(0) = \varepsilon(0) = \varepsilon_s = \varepsilon_\infty \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} \quad (3.67)$$

onde ε_s é a constante dielétrica estática. Uma vez que sempre temos $\varepsilon_s > \varepsilon_\infty$ (ver Eq.(3.61)) teremos $\omega_{LO} > \omega_{TO}$.

Para um cristal que possui vários modos vibracionais a equação para constante dielétrica (ver Eq.(3.61)) pode ser facilmente generalizada, considerando os diversos osciladores independentes entre si. Logo temos

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^{n^\circ \text{ de modos}} \frac{\Delta\varepsilon_j \omega_{jTO}^2}{(\omega_{jTO}^2 - i\omega\gamma_j + \omega^2)} \quad (3.68)$$

Uma vez determinadas as constantes de força dos osciladores podemos obter a constante dielétrica estática

$$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^{n^\circ \text{ de modos}} \Delta\varepsilon_j \quad (3.69)$$

E a equação de Lydanne-Sachs-Teller generalizada pode ser escrita como

$$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^{n^\circ \text{ de modos}} \frac{\omega_{jLO}^2}{\omega_{jTO}^2} \quad (3.70)$$

Além disso, podemos determinar a forma da função $Im(1/\varepsilon)$ que de acordo com a Eq. (3.25) pode ser escrita como

$$\eta'' = Im\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) = -\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (3.71)$$

Se obtivermos os pontos extremos de ε'' e η'' através das Eqs. (3.63) e (3.71) observaremos que os máximos destas funções fornecem as posições das frequências ω_{TO} e ω_{LO} , respectivamente.

4 Estrutura Cristalina do $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ e Teoria de grupos

Neste capítulo serão discutidas as possíveis estruturas cristalinas para BSO e suas relações. O comportamento estrutural do BSO tem sido estudado por DRX e difração de nêutrons, e é conhecido que o BSO passa por transições de fase estruturais entre as fases α , β e γ . Primeiramente, à temperatura ambiente, assume uma célula unitária monoclinica de simetria $Pc(C_2^2)$, em aproximadamente 137°C transita para fase intermediária resolvida como $P3_1$, a por fim, por volta de 627°C assume a fase cúbica comum entre os compostos de estrutura pirocloro. A distribuição de modos vibracionais para as três fases em termos das representações irredutíveis dos respectivos grupos espaciais são aqui analisadas.

4.1 Estrutura Cristalina de um Pirocloro Ideal

Os óxidos pirocloros ideais, cuja fórmula geral também pode ser escrita como $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$, adotam uma estrutura cúbica simples com apenas quatro átomos cristalograficamente independentes, A, B, O e O'. Tal estrutura pertence ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (No. 227 – O_h^7) e contém oito moléculas por célula unitária ($Z = 8$). O maior cátion, A^{3+} (de $\sim 1 \text{ \AA}$ de raio iônico), localizado no sítio $16d$, tem coordenação oito e está localizado no interior de um escalenoedro que contém seis ânions (O $48f$) igualmente espaçados, por vezes descrito como uma estrutura

cúbica distorcida, e outros dois ânions (O') completam a coordenação. O menor cátion, B⁴⁺ (de ~ 0,6 Å de raio iônico), localizado no sítio 16c, tem coordenação seis e localizado dentro de um antiprisma trigonal, também descrita como um octaedro distorcido. A estrutura pirocloro ideal é completamente descrita pelo parâmetro cúbico, a , e pela coordenada independente x do oxigênio situado no sítio 48f. Contudo, os poliedros de oxigênio em torno dos cátions A e B nessa estrutura mudam de forma conforme o valor assumido por x e, por isso, a estrutura pode ser ainda descrita de muitas outras maneiras. Sabe-se, no entanto, que poliedros cúbicos e octaédricos perfeitos não coexistem na mesma estrutura. Isso acontece porque quando os primeiros existem, os octaedros distorcem em antiprismas piramidais e a estrutura final é fluorita, e se, por outro lado, octaedros estão presentes, os cubos transformam-se em escalenoedros e a estrutura assumida é pirocloro. Uma vez que existem quatro possíveis átomos não equivalentes, é possível fazer quatro escolhas para a origem. Comumente, a origem é escolhida sobre o cátion B (16c $\bar{3}m$), ver Tabela XVI, entretanto, há uma relação de conversão nas outras três origens. A localização dos átomos, a simetria do sítio e as coordenadas atômicas da estrutura pirocloro são dadas na Tabela XVI [3].

Embora muitos compostos pirocloros cristalizem na estrutura cúbica, em alguns poucos casos ocorrem desvios para formas tetragonais, romboédricas e triclinicas. Geralmente o parâmetro de rede é da ordem de 10Å enquanto a forma dos poliedros dos íons A e B dependem do parâmetro x , que pode ser determinado por métodos de raios x e nêutrons cujos valores limites estão entre $0,3125 \left(\frac{5}{16}\right)$ e $0,375 \left(\frac{3}{8}\right)$ para estrutura pirocloro, considerando o cátion B como origem do sistema. Se x assume o primeiro valor, o íon B ocupa o interior de um octaedro

regular (não há simetria D_{3d}); e, o íon A está localizado no interior no interior de hexágono distorcido, ligado a seis oxigênios tipo O (X) e dois oxigênios do tipo O' (Y), com os quais forma um eixo perpendicular ao plano do hexágono distorcido [3,124]. Como mostra a Figura 8 [124].

Tabela XVI – Dados estruturais do pirocloro $A_2B_2O_6O'$ com origem localizada no sítio B^3 .

Íon	Sítio	Simetria	Coordenadas
A	16d	$\bar{3}m(D_{3d})$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
B	16c	$\bar{3}m(D_{3d})$	0,0,0
O	48f	$mm(C_{2v})$	$x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$
O'	8b	$\bar{4}3m(T_d)$	$\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$

x para um octaedro regular: $0,3125 \left(\frac{5}{16}\right)$

x para um cubo regular: $0,3175 \left(\frac{3}{8}\right)$

Os valores de x para outras origens podem ser obtidas pelas seguintes relações:

$$x(A_0) = \frac{3}{4} - x(B_0), x(\square_0) = \frac{1}{2} - x(O'_0), x(O_0) = x(A_0) - \frac{1}{8}, x(\square_0) = \frac{5}{8} - x(A_0),$$

Em qualquer caso, x deve ser substituído por $\frac{1}{4} - x$.

³ Se a origem está em A, então: A — 16c, B — 16d, O — 48f e O' — 8a.

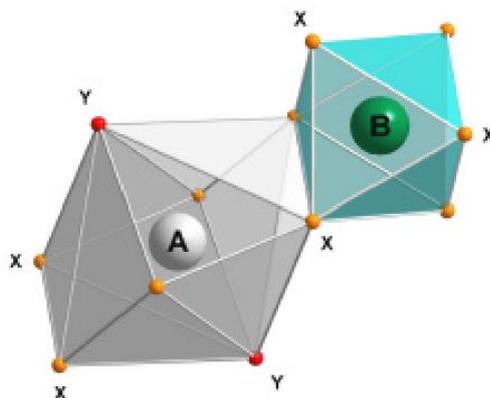


Figura 8 – Poliedros de coordenação dos íons A e B na estrutura pirocloro quando $x=0,3125$.

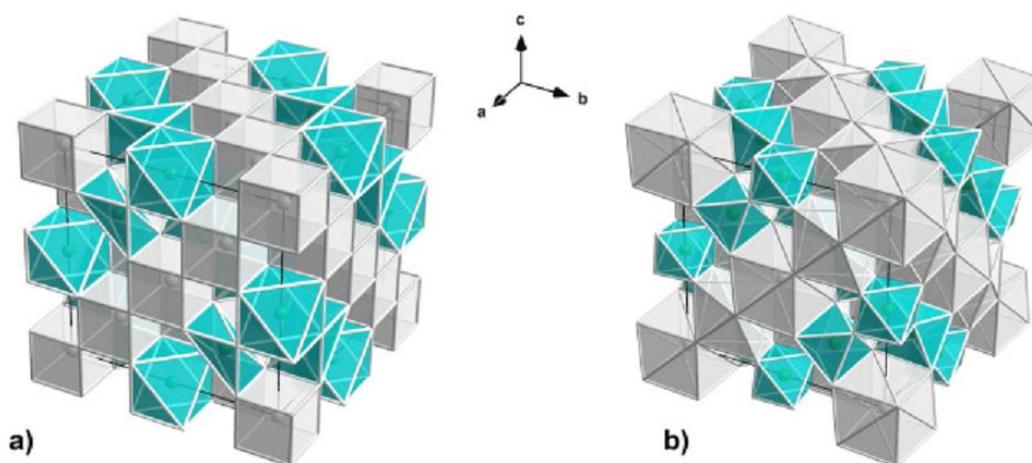


Figura 9 – Representação da célula unitária de um pirocloro no caso ideal a) Se o valor de $x = 0,3750$ e b) quando $x = 0,3125$.

Se o x assume o segundo valor, $0,375$, o íon A ocupará o interior de um cubo regular mantendo a coordenação oito (não há simetria D_{3d}); enquanto o sítio B situa-se em um octaedro distorcido que pode ser descrito como um cubo de oxigênios sem dois dos oxigênios da diagonal do poliedro. A Figura 9a mostra a estrutura pirocloro ideal, com o íon A ocupando o centro do cubo, enquanto na Figura 9b, o íon B ocupa o octaedro regular. Com respeito às ligações entre os íons na estrutura pirocloro ideal, temos que as seis ligações entre os átomos B – O

apresentam distancias iguais. Existem seis ligações A – O e duas A – O' com distâncias iguais para cada cátion A, sendo que o comprimento das ligações com os oxigênios do tipo O' é sempre menor que o das ligações com os oxigênios do tipo O para qualquer valor de x, exceto se $x = 0.375 \text{ \AA}$, quando as ligações A – O e A – O' passam a ser iguais. Também estão presentes duas ligações do tipo O – O, duas do tipo O' – O', e uma do tipo O – O'; já as ligações dos átomos A – A, B – B e A – B são equivalentes. Quanto aos ângulos das ligações, há dois tipos O – B – O, um O' – A – O e um O – A – O. A ligação O' – A – O' apresenta um ângulo raso, a ligação A – O' – A exibe um ângulo tetraédrico ($109,28^\circ$) que independe do valor de x, já a ligação B – O – B possui um ângulo por volta de 135° que se torna tetraédrico para $x = 0.375 \text{ \AA}$.

A estrutura pirocloro pode ser descrita de diversas formas. As várias descrições surgem principalmente devido às mudanças na forma dos poliedros de coordenação dos íons A e B. Bystrom [125] e outros [50,126-128] descrevem a estrutura pirocloro como a interpenetração de duas redes. Uma vez que a distancia das ligações A – O' é significativamente menor do que A – O, a interação entre A e O é negligenciada [128] e assim considerada a interpenetração das unidades B_2O_6 e A_2O' , como mostra a Figura 10. Neste tipo de descrição, a estrutura é considerada como uma rede tridimensional, em que a estrutura B_2O_6 consiste de octaedros (BO_6) que estão ligados pelos vértices formando grandes cavidades hexagonais, ocupadas perpendicularmente ao centro pela rede A_2O' . Os íons A estão posicionados no mesmo plano destas cavidades e, portanto, tem coordenação oito, incluindo os oxigênios da rede A_2O' situados acima e abaixo do anel hexagonal

distorcido. A rede A_2O' é idêntica a estrutura do tipo anticristobalita⁴ Cu_2O , com cátions A duplamente ordenados e ânions O' com coordenação quatro formando tetraedros regulares.

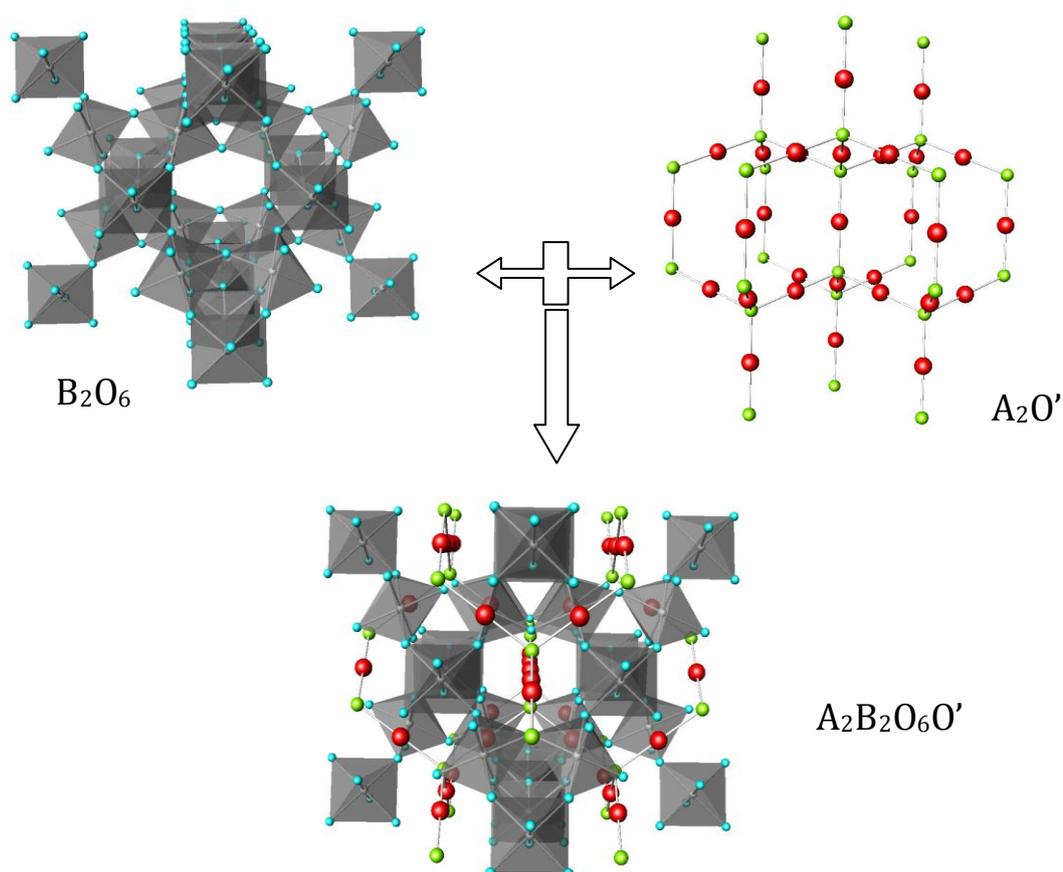


Figura 10 – Descrição da estrutura das redes A_2O e B_2O_6 e do emaranhamento das mesmas formando a estrutura pirocloro $A_2B_2O_6O'$. As esferas vermelhas representam os íons A, enquanto as verdes menores representam os íons O' . Também representado o compartilhamento dos vértices dos octaedros BO_6 .

A descrição da estrutura pirocloro vista como entrelaçamento de duas redes é mais apropriada quando o cubo em torno do íon A torna-se mais distorcido, $x = 0,3125$. Logo essa descrição é consistente com ocorrência de um ‘pirocloro

⁴ O prefixo “anti-” no termo anticristobalita refere-se ao fato de que ânions e cátions permutam de sítios. Assim, comparada à estrutura β -cristobalita (SiO_2), os cátions A ocupam as posições dos oxigênios e os ânions O' ocupam as posições dos íons Si.

distorcido', do tipo $\square AB_2O_6\square$ e $AB_2O_{7-x}\square_x$ (sendo \square uma vacância) em que a rede de octaedros BO_6 forma a "espinha dorsal" dessa estrutura. Como a maioria dos pirocloros do tipo II – V apresenta valores de x próximo a valor limite 0,3125, esse descrição é adequada para maioria desses compostos. A principal desvantagem dessa modelagem é que aparentemente ela negligencia à natureza dos íons A e O', e prevê a formação da estrutura pirocloro independentemente da natureza desses íons, o que não é verdade[3].

Aleshin & Roy [129], Longo *et al* [130], e outros autores [131,132], descreveram a estrutura pirocloro como uma derivação da estrutura fluorita (CaF_2) deficiente de ânions, como mostra a Figura 11. Com base nessa estrutura, os cátions A e B estão dispostos em uma rede FCC (do inglês, *Face Centered Cubic*) e os oxigênios inseridos nos interstícios do arranjo de cátions.

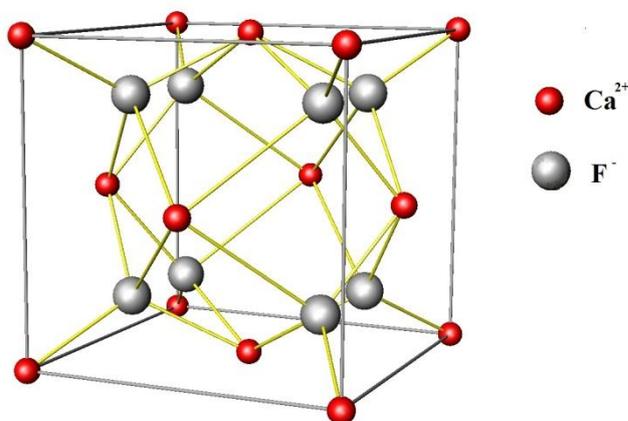


Figura 11 – Célula unitária de uma estrutura fluorita CaF_2 . As esferas vermelhas representam os cátions e as cinzas os ânions.

Os íons A e B são ordenados em linhas $[110]$ alternadas a cada dois planos $[001]$ e em linhas alternadas $[\bar{1}00]$ nos planos $[001]$ remanescentes. Isso resulta em três tipos de sítios tetraédricos dos ânions: o oxigênio $48f$ possui dois cátions, A e

B, como vizinhos mais próximos; o sítio vacante $8a$ possui quatro cátions B como primeiros vizinhos; e a posição $8b$, do oxigênio O' , possui quatro cátions A como primeiros vizinhos. Ver a Figura 12.

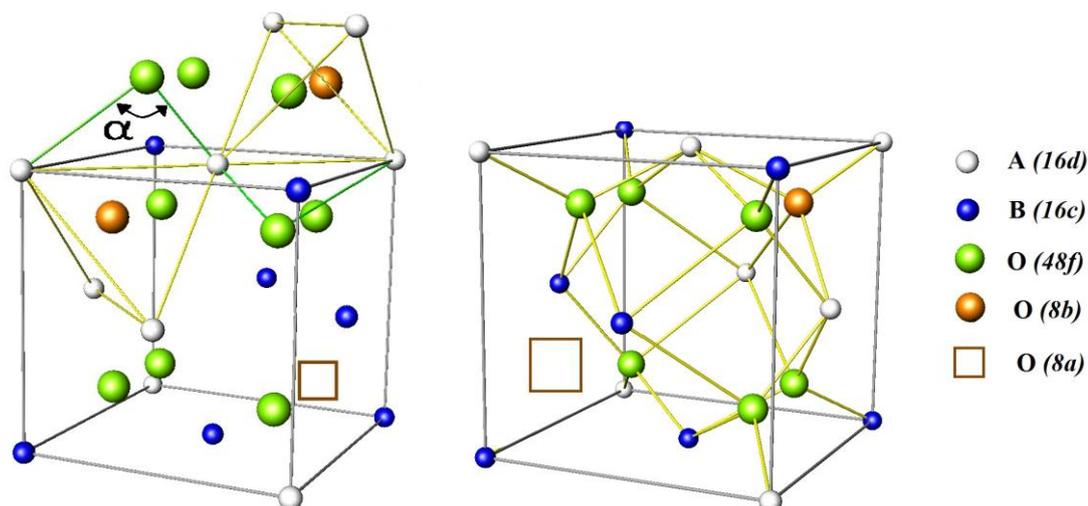


Figura 12 – Célula unitária do pirocloro descrita segundo uma estrutura fluorita.

Os cátions na primeira vizinhança da vacância do oxigênio são blindados eletrostaticamente entre si devido a um deslocamento dos oxigênios do sítio $48f$, em relação ao centro dos interstícios tetraédricos em que se encontram na direção dos cátions B a quem se ligam. Quando o oxigênio $48f$ se desloca, originalmente da posição $x = 0,375$ para posição $0,3125$, onde os cátions B pertencem a um perfeito octaedro, o ângulo α das ligações B – O – B formado ao longo da linha $[110]$ aumenta de $109^{\circ}28'$ para 132° , aproximadamente, enquanto o ângulo α da ligação A – O – A diminuem de $109^{\circ}28'$ para $86^{\circ}37'$. Os oxigênios $8b$ permanecem equidistantes dos cátions A mais próximos. Essa descrição, ainda que simplória, é adequada para pirocloros possuem o parâmetro posicional do oxigênio próximo de $0,375$, e com altos raios iônicos, sendo maioria dos parâmetros pertencem a esse

região[3]. Alguns desses compostos sofrem transições de fase do tipo pirocloro→fluorita defeituosa.

A estrutura pirocloro também pode ser descrita como a interpenetração mútua de duas redes tetragonais ($B_4\Box, A_4O'$). Essa descrição foi proposta por Pannertier e Lucas [133] e citada por [3], examinando a rede B_2O_6 eles perceberam que a mesma contém intrinsecamente uma unidade de maior simetria, o octaedro regular B_4 . O cátion B ocupa os quatro cantos do tetraedro regular com centro vacante (sítio 8a). Tal tetraedro forma um arranjo tridimensional semelhante ao observado na anticristobalita (SiO_2), no entanto os cátions B ocupam as posições dos oxigênios e o sítio central que deveria ser ocupado pelo Si é vacante. Cada tetraedro compartilha um vértice com outro e, portanto a fórmula da rede é dada por $B_{4/2}\Box O_6$, (ver a Figura 13) a rede que se entrelaça a essa última é a rede A_2O' , citada anteriormente. Onde o cátion A ocupa os cantos do tetraedro e o centro do mesmo é ocupado pelos átomos O' (sítio 8b). A estrutura pirocloro é considerada como a união dessas duas redes, $A_{4/2}O'$ e $B_{4/2}\Box O_6$ dando origem a fórmula $A_2B_2O_6O'$. Para ir de uma rede para outra é necessário uma translação de $a/2$ em uma das direções [100], [010], [001] da simetria cúbica. Os cátions B estão localizados na intersecção de dois tetraedros e, simultaneamente, ocupa o centro do octaedro distorcido, cuja distorção depende do parâmetro posicional x do oxigênio, para $x = 0,3125$ o octaedro é perfeitamente regular, no entanto, para valores x de maiores ou menores que 0,3125 o octaedro distorcido. As distâncias das ligações A – A e B – B não dependem dos parâmetros x do oxigênio.

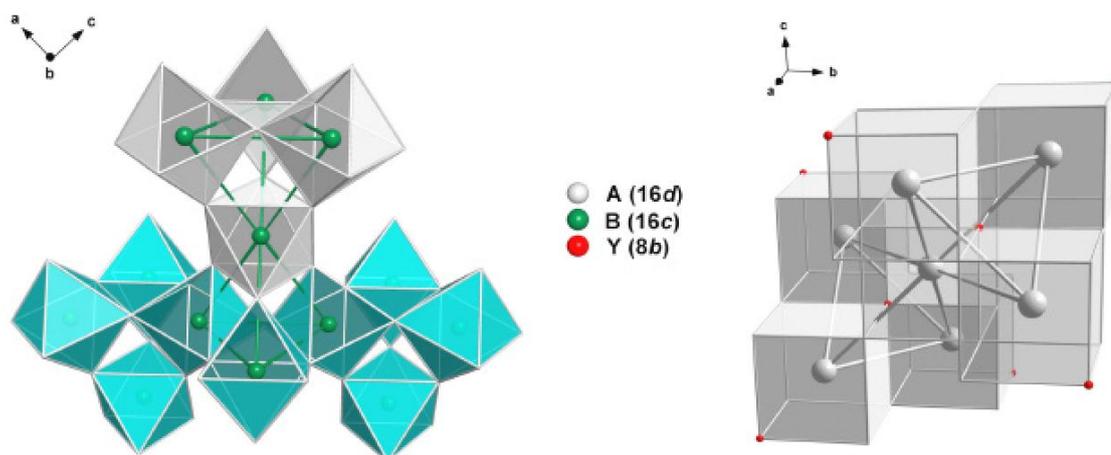


Figura 13 – Descrição da estrutura $A_2B_2O_6O'$ baseada no emaranhamento das redes tetraédricas. À esquerda a rede $B_{4/2}O_6$ exibe o cátion B compartilhado por dois tetraedros e situado em um ambiente octaedral de oxigênios. A direita é exibido o cátion A ocupando os cantos do tetraedro e o centro do mesmo sendo ocupado pelos átomos O' .

Pannetier e Lucas enumeraram algumas vantagens desta modelagem, dentre elas: o modelo dá mais importância ao sítio 8b do anion O' que sofre hibridização sp^3 , o que é coerente com a descrição tetraédrica A_2O' ; as distorções da estrutura pirocloro em relação à simetria cúbica são semelhantes às observadas em diversos polimorfos SiO_2 ; quando o sítio 16d é ocupado por um íon d^{10} , que freqüentemente sofre hibridização sp^3 , as ligações A – O tornam-se mais fortes das que as ligações A – O' e é observado um incremento da ligação A – O gerando valores menores de x , a exemplo do $Cd_2Re_2O_7$ cujo $x = 0,309$ [3]. Entretanto, o modelo apresenta dificuldade em prevêr a formação de pirocloros com defeitos do tipo $\square AB_2O_6\square$ e $A_2B_2O_6O'_{1-x}\square_x$ ($0,0 < x < 1,0$).

4.2 Teoria de Grupos Aplicada à Fase $Fd\bar{3}m$ (O_h^7)

Como já discutido, em altas temperaturas o BSO cristaliza-se em uma estrutura cúbica, de mais alta simetria pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (No. 227 – O_h^7) cuja célula unitária é mostrada na Figura 14 e cuja distribuição dos modos vibracionais são mostrados na Tabela XVII.

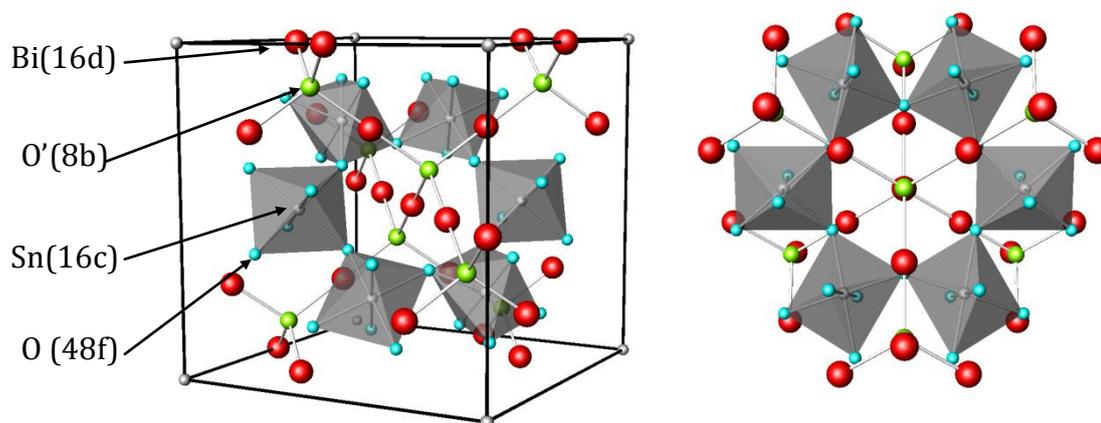


Figura 14 – À esquerda temos a célula unitária da estrutura cristalina de um pirocloro cúbico de fórmula $A_2B_2O_6O'$ pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$. A direita é exibida uma coroa hexagonal de octaedros BO_6 , visão ao longo da direção $[111]$.

Tabela XVII – Distribuição dos modos vibracionais para o BSO na fase ideal.

Íon	Sítio	Simetria	Representações Irredutíveis
Bi	16c	$\bar{3}m(D_{3d})$	$A_{2u} \oplus E_u \oplus 2F_{1u} \oplus F_{2u}$
Sn	16d	$\bar{3}m(D_{3d})$	$A_{2u} \oplus E_u \oplus 2F_{1u} \oplus F_{2u}$
O	48f	$mm(C_{2v})$	$A_{1g} \oplus E_g \oplus 2F_{1g} \oplus 3F_{2g} \oplus A_{2u} \oplus E_u \oplus 3F_{1u} \oplus 2F_{2u}$
O'	8b	$\bar{4}3m(T_d)$	$F_{1u} \oplus F_{2g}$
Total			$A_{1g} \oplus E_g \oplus 2F_{1g} \oplus 4F_{2g} \oplus 3A_{2u} \oplus 3E_u \oplus 8F_{1u} \oplus 4F_{2u}$
Acústicos			F_{1u}
Raman			$A_{1g} \oplus E_g \oplus 4F_{2g}$
Infravermelho			$7F_{1u}$

Nessa fase o BSO apresenta 26 modos normais de vibração, cuja distribuição, em termos das representações irredutíveis do grupo fator (O_h), é dada pela soma direta dos modos oriundos de cada sítio ocupado, cujas simetrias são dadas na Tabela XVII. Logo, de acordo com a Tabela (32C) da Ref. [134] obtemos o total de modos presente no centro de zona de Brillouin para cada espécie do grupo espacial em termos das representações irredutíveis do grupo fator.

A classificação dos modos entre acústicos, ativos no Raman e infravermelho foi feita de acordo as regras de seleção do grupo fator dadas em sua tabela de caracteres, reproduzida na Tabela (32E) da Ref. [134]. Assim, dentre os 26 modos normais permitidos, apenas seis modos (A_{1g} , E_g e $4F_{2g}$) são Raman ativos e dos $8F_{1u}$, sete são IR ativos e um F_{1u} é acústico. O restante ($2F_{1g}$, $3A_{2u}$, $3E_u$, $4F_2$) são opticamente inativos ou silenciosos. Esse estudo prévio dos modos Raman e IR ativos nos permitem notar que os modos Raman A_{1g} , E_g e F_{2g} dependem apenas da massa do oxigênio.

4.3 Estrutura cristalina do $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ na fase $P3_1$

Entre a temperatura ambiente e 137°C espera-se que o BSO sofra uma transição de fase estrutural $\alpha \rightarrow \beta$. Kennedy *et al* [59] combinaram as técnicas de DRX e difração de nêutrons sugeriu que a fase β assumida pelo BSO pertence a ao grupo espacial $F\bar{4}3c$ (No.219 - T_d^5), com célula unitária cúbica ($a = 21,448 \text{ \AA}$), entretanto os parâmetros posicionais dos átomos não estão disponíveis na literatura. Contudo, Salamat *et al* [60] recentemente investigaram a estrutura do BSO por difração de nêutrons e DRX sincrotron sob condições de altas pressões e altas temperaturas. Nesse trabalho pôde ser concluído que o BSO na fase β cristaliza em uma estrutura trigonal hexagonal pertencente ao grupo espacial $P3_1$ (No.144 - C_3^2) com parâmetros de rede $a = 7,58033(8) \text{ \AA}$ e $c = 37,1321(7) \text{ \AA}$, $Z = 8$. A estrutura β -BSO é mostrada na figura 15.

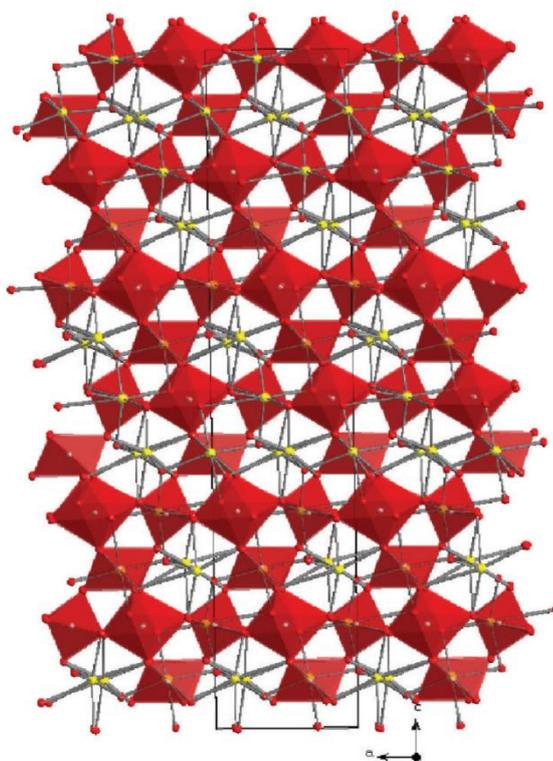


Figura 15 – Estrutura do $\beta\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ vista ao longo de $[010]$ com os octaedros SnO_6 em vermelho e os átomos de bismuto em amarelo.

A célula unitária é 1,5 vezes maior do que a de pirocloro cúbico padrão, como volume de $1847,803 \text{ \AA}^3$ e possui 44 átomos cristalograficamente independentes ($8x\text{Bi}$, $8x\text{Sn}$, $4x\text{O}'$ e 24O). Os octaedros SnO_6 da estrutura cristalina na fase β são regulares, já o poliedro de coordenação do íon de Bi é distorcido com o Bi fortemente deslocado a partir do anel hexagonal de 6 átomos O. O deslocamento médio através do anel é de $0,42 \text{ \AA}$, similar ao observado para o $\alpha\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ que é de $0,44 \text{ \AA}$ [56], como mostrado na Figura 16.

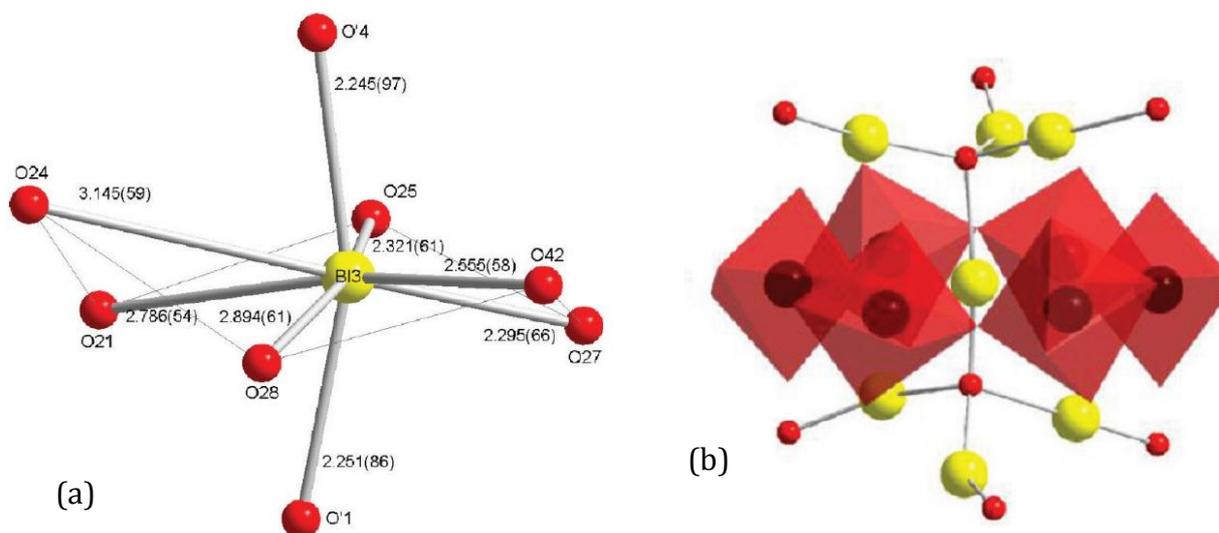


Figura 16 – (a) Coordenação do íon de Bi³⁺, mostrando o anel hexagonal distorcido com seis átomos O e dois O' acima e abaixo. (b) Visão da cavidade formada pelos octaedros ligados pelos vértices na fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

4.4 Teoria de Grupos Aplicada à Fase $P3_1$

De acordo com Salamat *et al* [60], o BSO cristaliza-se em uma estrutura trigonal hexagonal pertencente ao grupo espacial $P3_1(No.144 - C_3^2)$ em sua fase β . Para essa estrutura todos os 44 átomos da célula unitária estão localizados nos sítios de Wyckoff 3a de simetria (C1) de acordo como a Tabela (16A). A determinação dos modos oriundos do sítio 3a é realizada com base na Tabela (16B) da Ref. [134], e reproduzida na Tabela XVIII.

Tabela XVIII – Distribuição dos modos vibracionais para o BSO na fase $P3_1 (C_3^2)$.

Íon	Sítio	Simetria	Representações Irredutíveis
8 x Bi	3a	C1	$3A \oplus 3E$
8 x Sn	3a	C1	$3A \oplus 3E$
24 x O	3a	C1	$3A \oplus 3E$
4 x O'	3a	C1	$3A \oplus 3E$
Total			$132A \oplus 132E$
Acústicos			$A \oplus E$
Raman			$131A \oplus 131E$
Infravermelho			$131A \oplus 131E$

A distribuição dos modos ativos no Raman e no IR, em termos das representações irredutíveis, foi obtida de acordo as regras de seleção do grupo fator (C_3), dadas em sua tabua de caracteres reproduzidas na Tabela (16E) da Ref. [134]. Portanto, temos um total de 262 modos ativos simultaneamente no Raman e no IR.

4.5 Estrutura cristalina do $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ na fase Pc (C_2^2)

A estrutura do BSO à temperatura ambiente foi desconhecida por muitos anos por conta da complexidade da sua célula unitária, considerada uma das mais complexas estruturas refinadas por difração. Tal estrutura foi elucidada recentemente por Evans *et al* [56], descrita como pertencente ao grupo espacial Pc (No.7 – C_2^2) com 176 átomos cristalograficamente independentes em uma célula monoclinica com 32 moléculas por célula unitária. Os dados de DRX e difração de nêutrons para $\alpha\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ fornecem os parâmetros $a \sim 15.0502(6)$ Å, $b \sim 15.0545(6)$ Å, $c \sim 21.5114(4)$ Å e $\beta = 90.038(4)^\circ$. Nesta fase o BSO é reconhecido na literatura com isoestrutural ao $\text{Bi}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ caracterizado em detalhes por Henderson *et al* [58]. Uma visão de célula unitária da $\alpha\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ é exibida na Figura 17. Na Figura 17 (a) é possível ver a rede Bi – O' separadamente. A estrutura cristalina do BSO a temperatura ambiente é claramente distorcida em relação à estrutura cúbica ideal. Evans *et al* constatou que a subrede Sn – O é significativamente menos distorcida de que a rede Bi – O'.

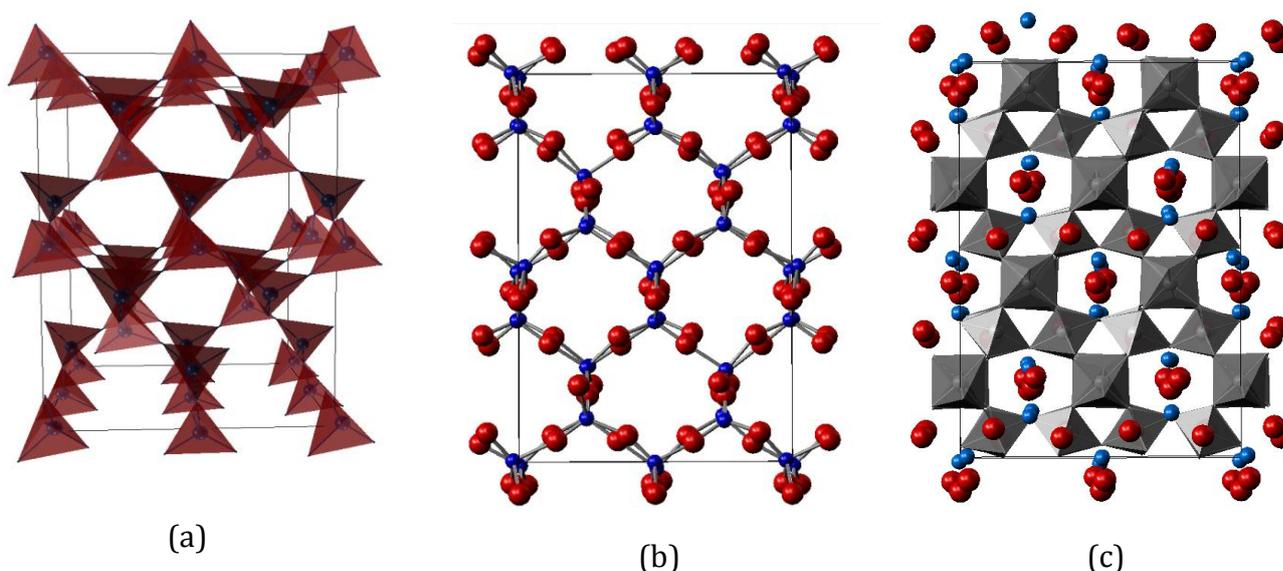


Figura 17 – (a) Poliedros formados pelos átomos de bismuto. (b) Visão da rede Bi – O' (c) Célula unitária do pirocloro $\alpha\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ com adicionais.

A Figura 18 mostra uma distribuição estatística do deslocamento estático individual dos átomos em relação aos sítios da estrutura cúbica, cujas magnitudes dos deslocamentos estão na ordem: $Sn < O < O' < Bi$. O que segundo Evans *et al* reflete uma importância da atividade estereoquímica do pares isolados de elétrons de Bi^{3+} dirigindo a transição de fase. Em media o deslocamento dos átomos Bi, Sn, O e O' a partir dos sítios de um pirocloro ideal são 0.389 Å, 0.104 Å, 0.189 Å e 0.312 Å, respectivamente.

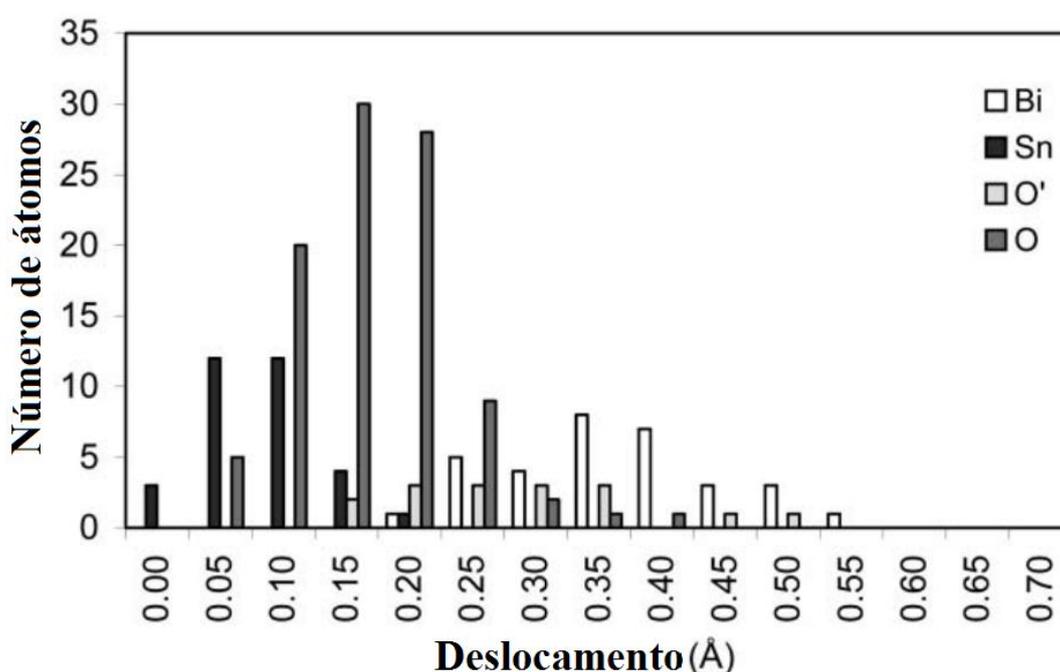


Figura 18 – Distribuição do deslocamento estático dos átomos a partir dos sítios de um pirocloro ideal.

É interessante notar que em ambas as transições de fase $\alpha \rightarrow \beta$ e $\beta \rightarrow \gamma$ estão associadas com uma diminuição das células unitárias sobre aquecimento (*i.* e o ΔV é negativo para o aquecimento), o oposto para a maioria das transições. Esse fato pode ser explicado pela maior assimetria dos íons Bi acarretando em aumento de célula unitária, como mostra a Figura 16 (a).

Em uma estrutura pirocloro ideal o íon de Bi coincide com o centro do anel hexagonal de oxigênios. O átomo de Bi move-se de sua posição ideal em uma direção perpendicular à ligação $O' - Bi - O'$, ao longo da direção [111]. Esse movimento é possível por conta da cavidade formada pelos octaedros SnO_6 ligados pelos vértices. O movimento do átomo de Bi fora de posição de alta simetria promove um ambiente favorável para o átomo de Bi e seu par de elétrons isolados. Presume-se que essa seja a “força motriz” para transição de fase do BSO.

4.6 Teoria de Grupos Aplicada à Estrutura $Pc (C_5^2)$

De acordo com Evans *et al*, em temperatura ambiente, o BSO cristaliza em uma estrutura monoclínica pertencente ao grupo espacial $Pc (C_5^2)$ [56]. Para essa estrutura todos os 176 átomos da célula unitária estão localizados nos sítios de Wyckoff 2a de simetria (C1) de acordo como a Tabela (4A). A determinação dos modos oriundos do sítio 2a é realizada com base na Tabela (4B) da Ref. [134], e reproduzida na Tabela XIX.

Tabela XIX – Distribuição dos íons nos sítios 2a de Wyckoff, simetria e representações irreduzíveis.

Íon	Sítio	Simetria	Representações Irreduzíveis
32 x Bi	2a	C1	$3(A' \oplus A'')$
32 x Sn	2a	C1	$3(A' \oplus A'')$
112 x O	2a	C1	$3(A' \oplus A'')$

Assim, a distribuição dos modos ativos no Raman e no IR, em termos das representações irreduzíveis, foi obtida de acordo as regras de seleção do grupo fator (C_5^2), dadas em sua tabua de caracteres reproduzidas na Tabela (4E) da Ref. [134], temos, portanto

$$\Gamma^{\text{Raman e IR}} = 526A' \oplus 527A''$$

Uma vez que cada sítio contribui com três modos, e a distribuição das representações irreduzíveis do grupo fator é dada pela soma direta dos modos oriundos de cada sítio ocupado, temos um total de 1053 modos vibracionais simultaneamente ativos no Raman e no IR já subtraídos os 3 modos acústicos.

A Figura 19 e Figura 20 exibem as correlações feitas entre os grupos fatores correspondentes às fases ocupadas pelo BSO; podemos notar que todos os modos ativos na fase mais simétrica também são ativos na fase menos simétrica ocupada pelo BSO. Essa correlação também favorece a classificação dos modos Raman e no IR observados para o BSO a temperatura ambiente, que foi realizada com base na simetria dos modos na fase cúbica ideal.

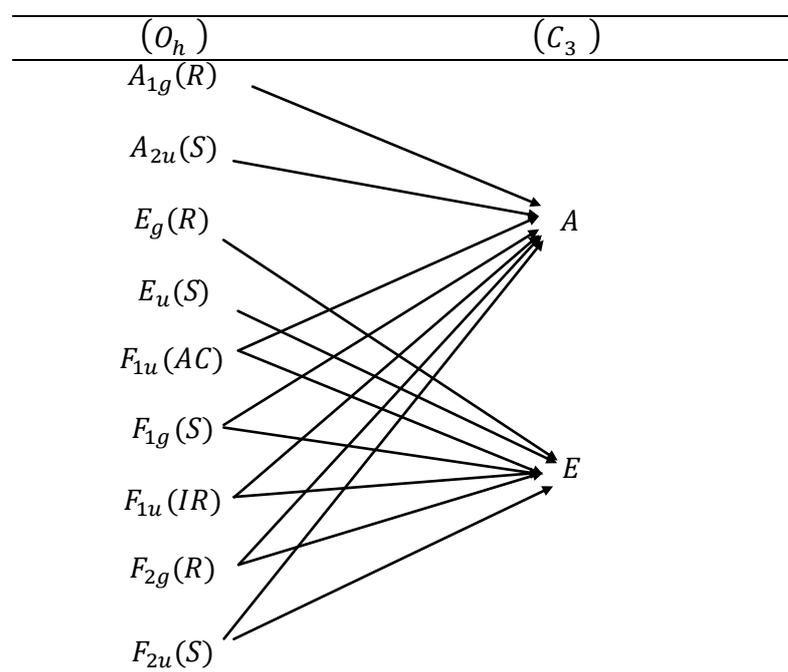


Figura 19 – Diagrama de correlação entre os grupos fator da estrutura pirocloro ideal (O_h), a estrutura intermediária (C_3).

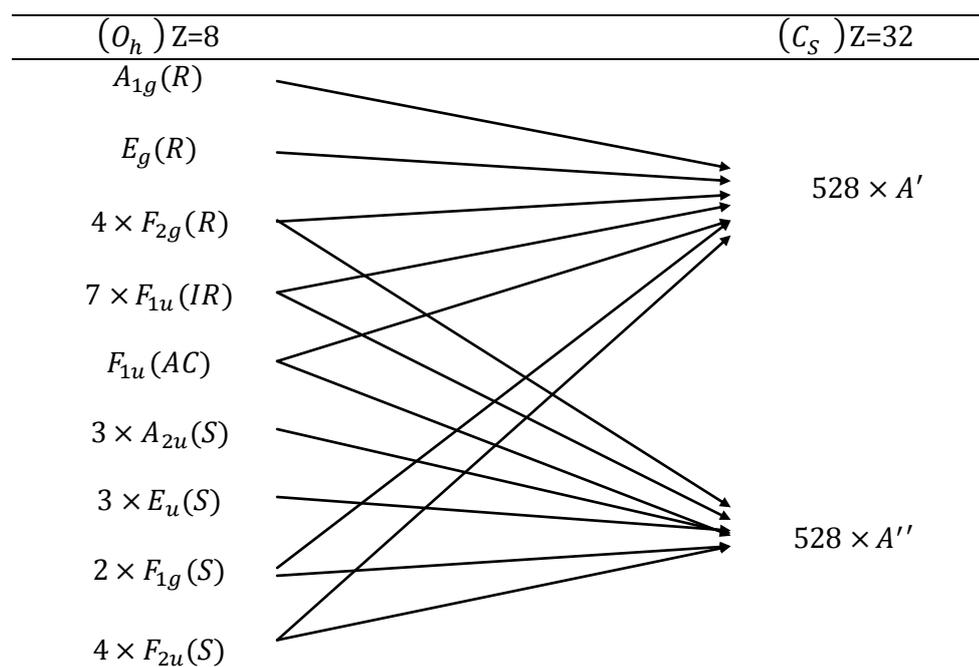


Figura 20 – Diagrama de correlação entre os grupos fator da estrutura pirocloro ideal (O_h) e a estrutura monoclinica a temperatura ambiente (C_s).

5 Metodologia

Neste capítulo apresentaremos as metodologias das técnicas experimentais empregadas no estudo do BSO, bem como as especificações técnicas dos equipamentos utilizados e a sistemática de funcionamento dos mesmos.

5.1 Síntese

As amostras do BSO puro foram cedidas por colaboradores da University of North Florida e foram sintetizadas via método de estado sólido a partir de quantidades estequiométricas de 99,975% de Bi_2O_3 e 99,9% de SnO_2 (base catiônica, Alfa Aesar Chemical Company, EUA). Antes de cada ciclo de aquecimento, as amostras foram moídas com acetona em um almofariz de ágata por 10 a 15 minutos. As amostras foram aquecidas em cadinhos de alumina. Os espécimes foram aquecidos inicialmente a 750°C por 12 a 24 horas, e então moídos e reaquecidos três vezes. A pureza da fase foi verificada, após cada ciclo de aquecimento, a partir dos dados coletados, à temperatura ambiente, da difração de raios X do pó usando radiação Cu Ka e um difratômetro Rigaku Ultima III equipado com um monocromador de grafite e um detector de cintilação. O equilíbrio foi assumido quando outras mudanças na intensidade relativa dos picos não foram mais evidentes. O pacote de programas Jade (Materials Data, Inc., Livermore, CA) foi usado na análise da fase.

5.2 Espectroscopia Raman

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas no Laboratório de espalhamento de Luz da Universidade Federal do Ceará. Foi utilizado um espectrômetro da Jobim Yvon modelo T64000, equipado com um detector CCD (Detector de carga acoplada) resfriado com nitrogênio líquido e um microscópio confocal Olympus modelo BX40. Foi utilizada como fonte excitadora um laser de argônio com comprimento de onda $\lambda = 514,5$ nm produzido pela COHERENT, modelo Innova. Neste sistema usamos em torno de 50 mW do laser para excitar a amostra através do microscópio usando uma lente Nikon com ampliação 20 vezes, no qual permite o uso da configuração chamada de geometria de retroespalhamento. O espectrômetro foi configurado em uma combinação que consiste de dois estágios subtrativos e um espectrógrafo (ver Figura 21).

Nessa configuração, o subtrativo duplo é usado como um filtro sintonizável na região do espectro definida pelos mecanismos de varredura e grades de difração, como mostra a Figura 22. A luz policromática espalhada pelo cristal entra pela fenda F_1 e é dispersa pela grade de difração G_1 . Na saída do primeiro monocromador, a fenda $F_{i\frac{1}{2}}$ seleciona uma banda espectral entre λ_1 e λ_2 . A grade de difração G_2 , no segundo monocromador, recombina a radiação dispersa na fenda de saída $F_{ii\frac{2}{3}}$, resultando novamente em uma luz policromática, porém limitada ao intervalo de comprimento de onda $\lambda_1 - \lambda_2$. Esta radiação segue para a grade G_3 onde é dispersa pela terceira vez e então é detectada no espectrógrafo por um dispositivo de carga acoplada (CCD).

As medidas de alta temperatura foram realizadas em um forno de fabricação própria com potência fornecida por um VARIAC conectado a um controlador de temperatura produzido pela Coel, modelo HW 4900, operando em uma configuração PID.

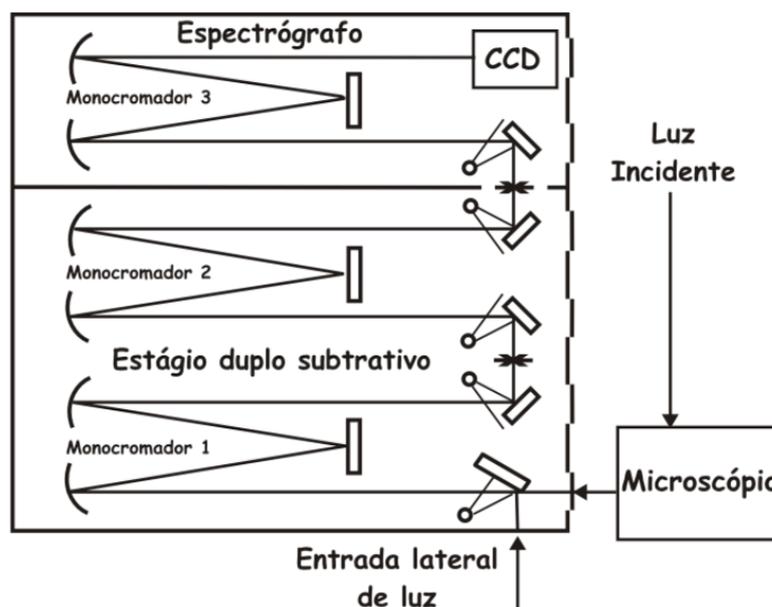


Figura 21 – Diagrama óptico do espectrômetro modelo T64000 equipado com microscópio.

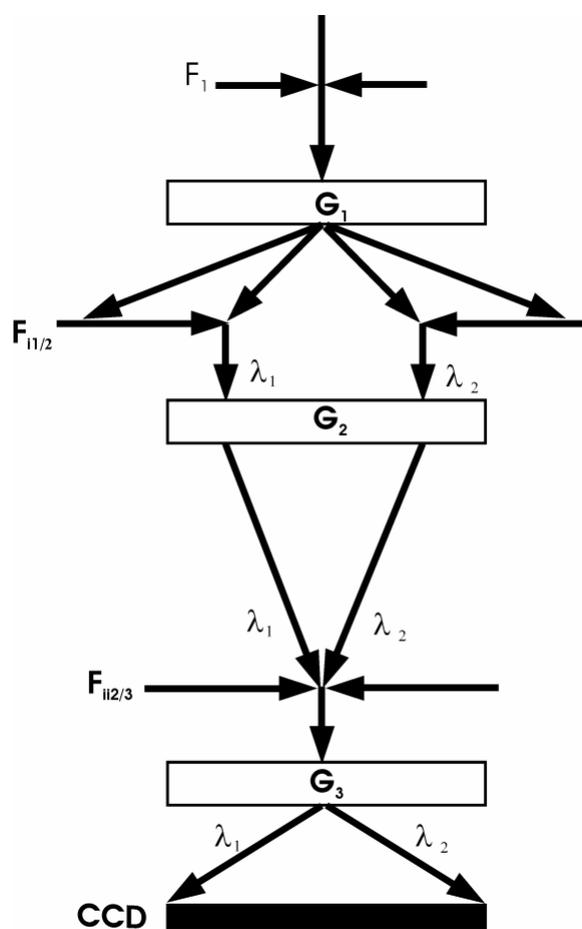


Figura 22 – Detalhamento dos subtratores e espectrógrafo do Espectrômetro Jobin-Yvon.

5.3 Calorimetria Diferencial por Varredura

Para realização das medidas de DSC foi utilizado o instrumento DSC Netzsch, modelo 200PC Phox. A varredura foi realizada na faixa de temperatura entre 20°C e 580 °C, sendo que foram aplicadas duas diferentes taxas de aquecimento, 10 $Kmin^{-1}$ e 20 $Kmin^{-1}$. O esquema do sistema de medidas é mostrado na Figura 23. As medidas foram realizadas com a amostra de interesse contida no cadinho de alumínio. O outro cadinho, com a amostra de referência, foi mantido vazio durante a calibração e durante as medidas com BSO.

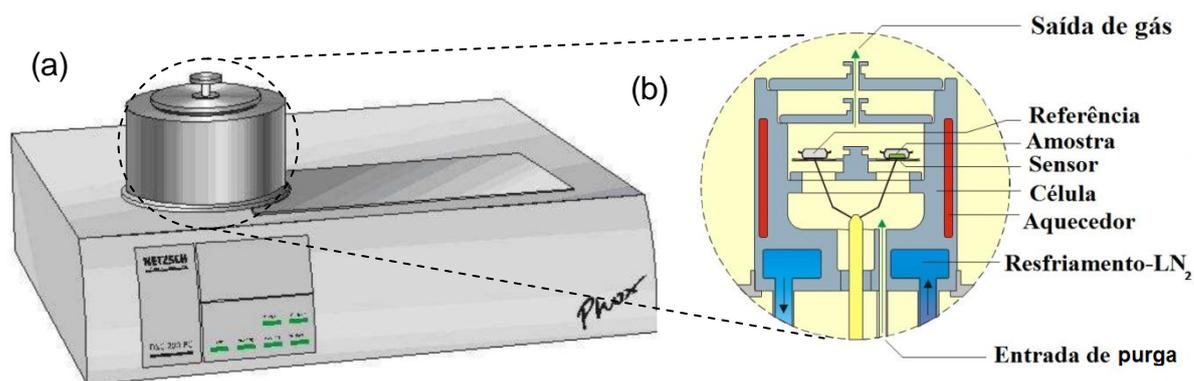


Figura 23 – Sistema utilizado nas medidas de DSC. (a) Visão geral do equipamento; (b) Visão detalhada da célula de medida.

O sistema foi totalmente controlado pelo software Proteus da Netzsch durante a realização das medidas. As amostras utilizadas possuíam massa de aproximadamente 4,6 mg e estavam em forma de pó. Os ciclos de subida foram realizados com aquecimento resistivo e utilizando fluxo de nitrogênio líquido para o controle de temperatura, gerando taxas de varredura constantes, sob atmosfera controlada de N₂.

5.4 Espectroscopia no Infravermelho

Neste trabalho usamos um espectrômetro de FT-IR para realizar nossas medidas de reflexão especular no infravermelho. Os espectrômetros por transformação de Fourier (FTIR) se baseiam na interferência entre dois feixes a qual gera um interferograma. O interferômetro mais utilizado é o de Michelson, em que a radiação proveniente de uma fonte luminosa é dividida em dois feixes iguais através de um divisor de feixes (*beamsplitter*), como mostra a Figura 24. Um dos feixes vai em direção ao espelho de posição fixa no qual reflete e volta ao *beamsplitter*, onde é novamente dividido com uma parte dirigida para fonte e a outra parte para o detector. O segundo feixe parte do *beamsplitter* em direção ao espelho móvel, logo é refletido e tem parte dirigida para fonte e a outra parte para o detector.

À medida que o espelho móvel é deslocado os feixes que chegam ao detector, em fase ($\delta = n\lambda$) ou fora de fase ($\delta = (n + \frac{1}{2})\lambda$), sendo $n = 0,1,2,3, \dots$, são recombinados formando o interferferograma que contém informação de todos os comprimentos de onda em estudo. Finalmente, o interferograma é convertido no espectro, relacionando as intensidade com as respectivas frequências através de uma transformada de Fourier

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu}$$

onde $I(\delta)$ é a intensidade da radiação que chega no detector, $\bar{\nu}$ é a frequência e $B(\bar{\nu})$ é a densidade de potência espectral em numa frequência particular.

As medidas de espectroscopia no infravermelho foram realizadas utilizando espectrômetro com transformada de Fourier *NexusTM 870* da ThermoNicolet (ver Figura 25), equipado com acessório de reflectância especular. O espectrômetro foi acoplado a um microscópio centauro. As medidas de far-IR foram obtidas através de um bolômetro conectado ao microscópio. As medidas foram realizadas no Laboratório de Infravermelho da UFMG em parceria com o Prof. Roberto Luís Moreira.

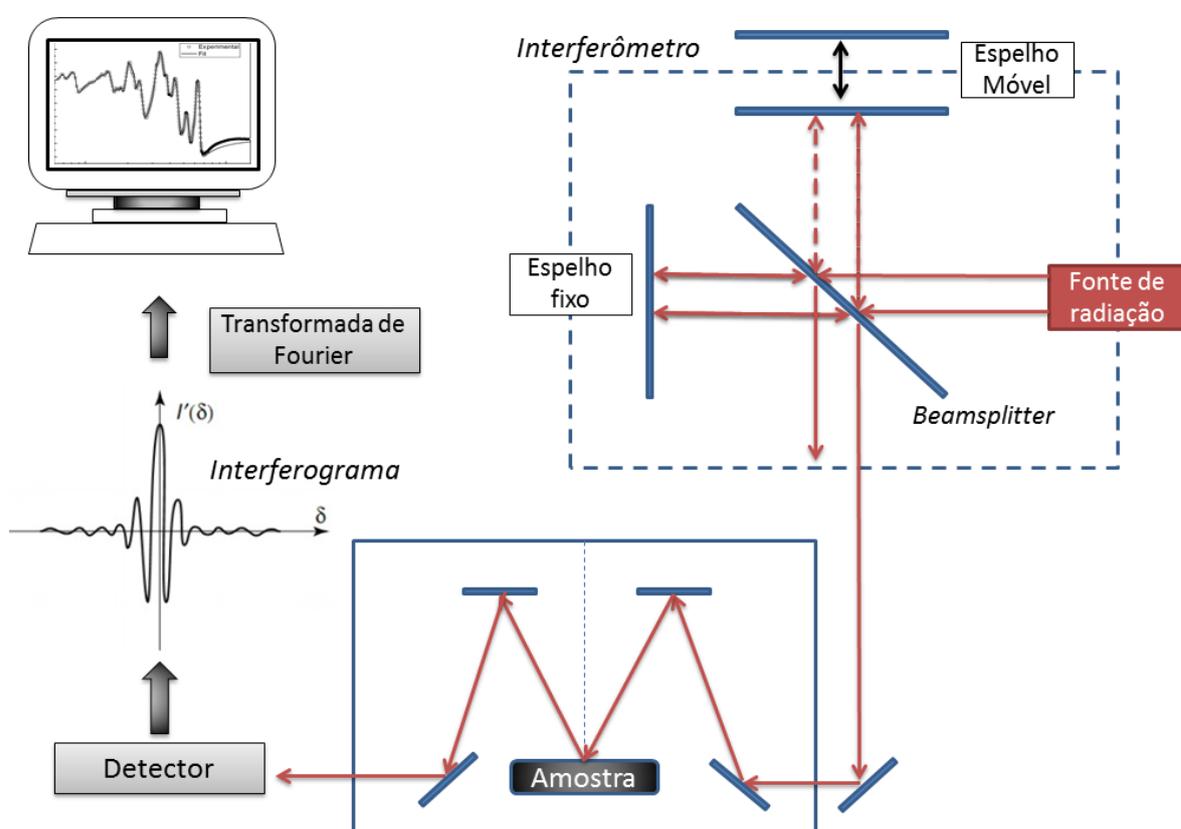


Figura 24 – Arranjo experimental montado para as medidas de reflectância no infravermelho.

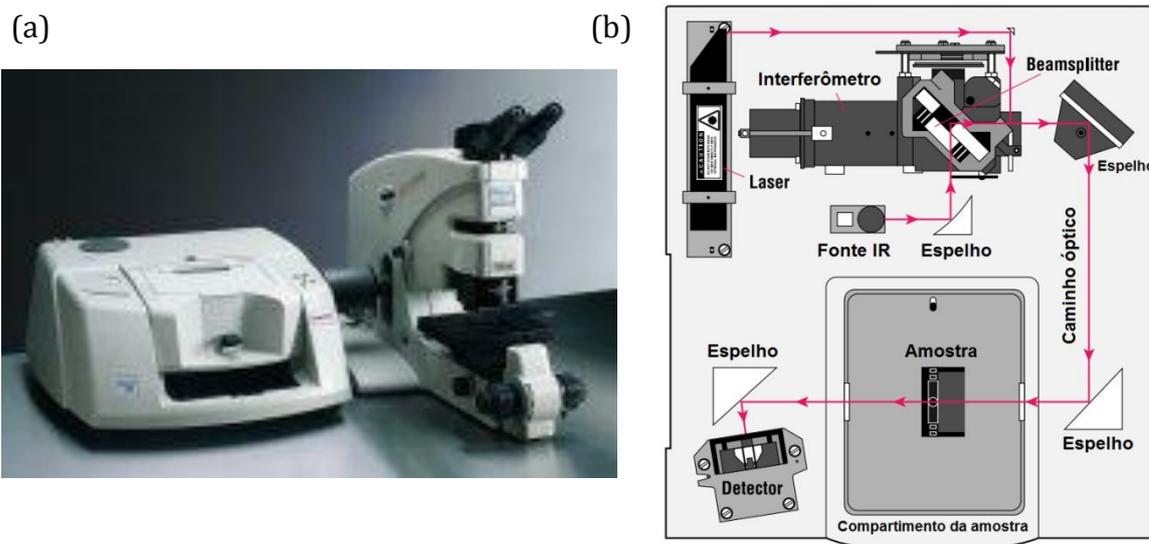


Figura 25 – Espectrômetro *Nexus™* 870 FT-IR. (a) Visão geral do equipamento; (b) Visão detalhada do interior do equipamento.

6 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos no emprego das técnicas descritas em capítulos anteriores para o BSO.

6.1 Espectroscopia Raman

6.1.1 Espectro Raman à temperatura ambiente

O espectro Raman obtido para o BSO à temperatura ambiente é mostrado na Figura 26. O grande número de modos previstos pela teoria de grupo para fase *Pc* explica o alargamento dos modos do espectro do BSO a temperatura ambiente, o qual é devido a uma diminuição da simetria ocasionada pelo deslocamento dos íons, como discutido posteriormente e demonstrado na Figura 18.

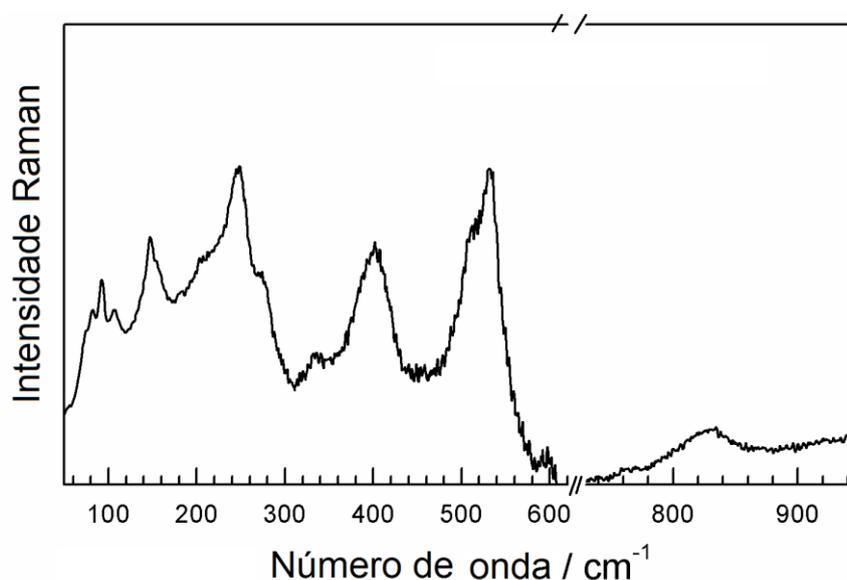


Figura 26 – Espectro Raman obtido para o BSO a temperatura ambiente.

O espectro do $\text{Bi}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, material considerado isoestrutural do BSO foi observado a temperatura ambiente por Henderson *et al* [58], e mostrou-se semelhante ao espectro do BSO, com bandas largas e com frequências próximas, como mostra a Figura 27.

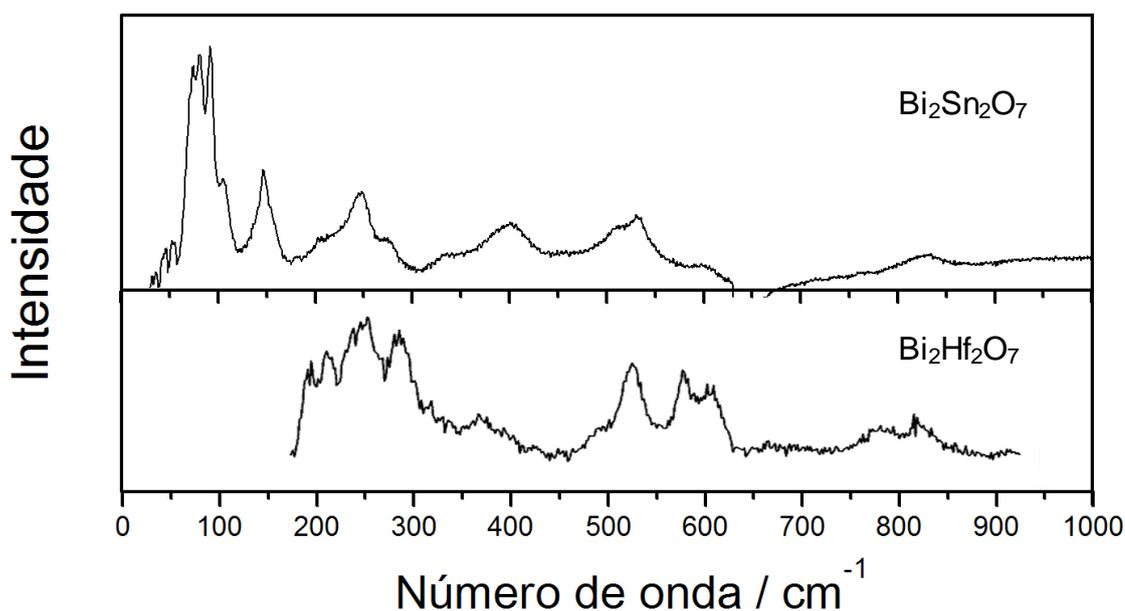


Figura 27 – Comparação do espectro do BSO e do $\text{Bi}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ [58] a temperatura ambiente.

A fim de embasar a classificação dos modos observados para o BSO à temperatura ambiente realizamos um levantamento bibliográfico acerca dos modos Raman observados para outros pirocloros. A classificação dos modos foi baseada na simetria da estrutura pirocloro ideal, na qual são previstos seis modos ativos na espectroscopia Raman ($A_{1g} \oplus E_g \oplus 4F_{2g}$). As frequências observadas e suas respectivas classificações são mostradas na Tabela XX.

Tabela XX – Fônons ativos no espectro Raman observados para o cerâmico BSO a temperatura ambiente.

Número de onda / cm^{-1}	Classificação
73	bending O'-Bi-O'
82	bending O'-Bi-O' (F_{1u})
92	
104	
139	
147	O-Bi-O bending (F_{1u})
155	
193	Bi-SnO ₆ stretching (F_{1u})
208	
230	Bi-O (F_{2g})
248	(E_g)
274	O-Sn-O bending (F_{1u})
338	F_{2g}
382	Bi-O stretching (F_{1u})
400	Sn-O (F_{2g})
506	Bi – O'
532	O-Sn-O bending (A_{1g})
601	O-Bi-O bending (F_{1u})
825	Bi-O' stretching (F_{1u})

De acordo com a literatura, os modos Raman com mais baixos números de onda observados e associados com a simetria da estrutura pirocloro ideal se encontram por volta de 200 cm^{-1} [107]. Para os pirocloros de bismuto não é diferente; os mais baixos números de onda observados estão por volta de 226 cm^{-1} , para o $\text{Bi}_x\text{Y}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ [108], e 250 cm^{-1} para o $\text{Bi}_2\text{Hf}_{2-x}\text{Ti}_{2x}\text{O}_7$ [58]. Entretanto, como pode ser observado na Figura 26, o espectro do BSO a temperatura ambiente exibe vários modos com número de onda abaixo de 200 cm^{-1} , o que não é incomum entre os pirocloros de bismuto [58,108,115,135]. Esses modos são devido aos modos silenciosos e ativos no infravermelho que não são permitidos em uma

estrutura pirocloro ideal, mas são ativos na fase $Pc(C_5^2)$, como mostra o diagrama de correlação entre a fase cúbica ideal $F\bar{d}3m$ e a $Pc(C_5^2)$ exibido na Figura 20; em outras palavras, há uma relaxação das regras de seleção. Como podemos ver todos os fônons que eram inativos em uma estrutura pirocloro ideal são agora ativados na fase monoclinica de mais baixa simetria. Então, alguns modos na faixa de baixa frequência, abaixo de 200 cm^{-1} , foram classificados como F_{1u} (IR ativos) associados às vibrações de torção, O'-Bi-O', O-Bi-O, e estiramento Bi-SnO₆, em acordo com o observado para outros pirocloros de bismuto [107,112,113,136]. O modo de mais baixo número de onda observado é possivelmente E_u , de acordo com cálculos por *ab initio* realizados por Fischer et al [112], e foi atribuído à vibração O'-A-O', de acordo com o observado para outros pirocloros contendo bismuto investigados por Chen et al [113]. Alguns modos não foram classificados.

Foram observados seis modos na região intermediária do espectro, entre 200 e 400 cm^{-1} . Novamente, em função de baixa simetria devido ao deslocamento dos íons, os modos em 274 e 382 cm^{-1} também podem ser classificados como modos IR em acordo com outros pirocloros contendo bismuto [112,113,136], e atribuídos as vibrações de torção O-Sn-O e estiramento Bi-O. Nessa mesma região, quatro modos ativos no Raman oriundos da estrutura pirocloro ideal foram observados em 230 , 248 , 338 e 400 cm^{-1} , classificados como F_{2g} , E_g , F_{2g} e F_{2g} . Frequentemente, entre os pirocloros, o modo F_{2g} apresenta frequência menor do que o E_g e foi atribuído às vibrações de estiramento Bi-O [90,117].

Na literatura a frequência do modo E_g varia significativamente [107] e não há um consenso quanto à vibração associada a tal modo. A banda em 400 cm^{-1} foi classificada como modo F_{2g} , que também foi observado em 398 cm^{-1} para o Bi₂Fe_{2-x}Te_xO₇ para $x = 0,58$ [115] e em 395 cm^{-1} para o Bi₂Ti₂O₇ [107]. Na região do

espectro com número de onda maior do que 400 cm^{-1} foram observados três modos. O modo em 532 cm^{-1} foi classificado como (A_{1g}) que aparece em uma região bastante comum entre os pirocloros, entre $488 - 540\text{ cm}^{-1}$, como por exemplo: 488 cm^{-1} , $\text{Nd}_2\text{Mb}_2\text{O}_7$ [105], 498 cm^{-1} , $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ [62], 495 cm^{-1} , 500 cm^{-1} , 508 cm^{-1} , 510 cm^{-1} , $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (para Re = La, Sm, Yb, Lu, respectivamente) [137], 515 cm^{-1} , 513 cm^{-1} , 517 cm^{-1} e 518 cm^{-1} , $\text{RE}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (com RE = Y, Dy, Er, Yb, respectivamente), 520 cm^{-1} , 523 cm^{-1} e 525 cm^{-1} , BiYT_2O_7 , $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, [108] e $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, [67] 534 cm^{-1} , $\text{Bi}_2\text{ZnNbO}_7$ [117], para outros pirocloros de bismuto observados por Arenas *et al* [107] essa região varia entre 511 e 540 cm^{-1} . Tal modo é atribuído às vibrações do octaedro que apresenta as constantes de força mais robustas, principalmente a vibração de torção O-Sn-O e o estiramento Sn-O, de acordo com os cálculos da dinâmica de rede realizados em [63,64] e estudos de outros pirocloros [76,84,89,90]. A banda pouco intensa e larga observada em 600 cm^{-1} foi classificada como F_{1u} [107,113].

Finalmente, o modo de mais alta frequência foi classificado como F_{1u} . Este modo, associado a uma banda fraca, foi observado por Arenas *et al* [107] em outros pirocloros contendo bismuto, e também por Liu *et al* [138], que atribuiu essa banda às vibrações do octaedro, BO_6 e ao estiramento Bi-O', porém tal modo não foi classificado como pertencente a estrutura pirocloro ideal, sendo atribuído a comprimento desigual da ligação A-O' na subrede $\text{A}_2\text{O}'$, como proposto por Withers *et al* [114].

O estudo do espectro Raman a temperatura ambiente confirma de forma clara que o BSO, como já conhecido por meio de outras técnicas, é uma rede pirocloro distorcida, que possui um espectro alargado, e com diversos modos "extras" evidenciando a baixa simetria. Além disso, a classificação dos modos

indica a grande importância que os íons de bismuto têm na distorção da rede cristalina, estando eles envolvidos na maioria das vibrações ativas no infravermelho e que aparecem no espectro Raman devido ao deslocamento dos íons.

6.1.2 Espectros Raman em função da temperatura

O espectro Raman do BSO também foi obtido para diversas temperaturas, variando a partir de 296K até 700K. A Figura 28(a) mostra os espectros do BSO medido em função da temperatura. A Figura 28(b) mostra o mesmo espectro visualmente ampliado na região de baixos números de onda, onde o espectro sofreu as maiores alterações. A Figura 28(c) exibe o alargamento e a perda de intensidade principalmente do modo em 147cm^{-1} , entretanto sem variar consideravelmente sua posição.

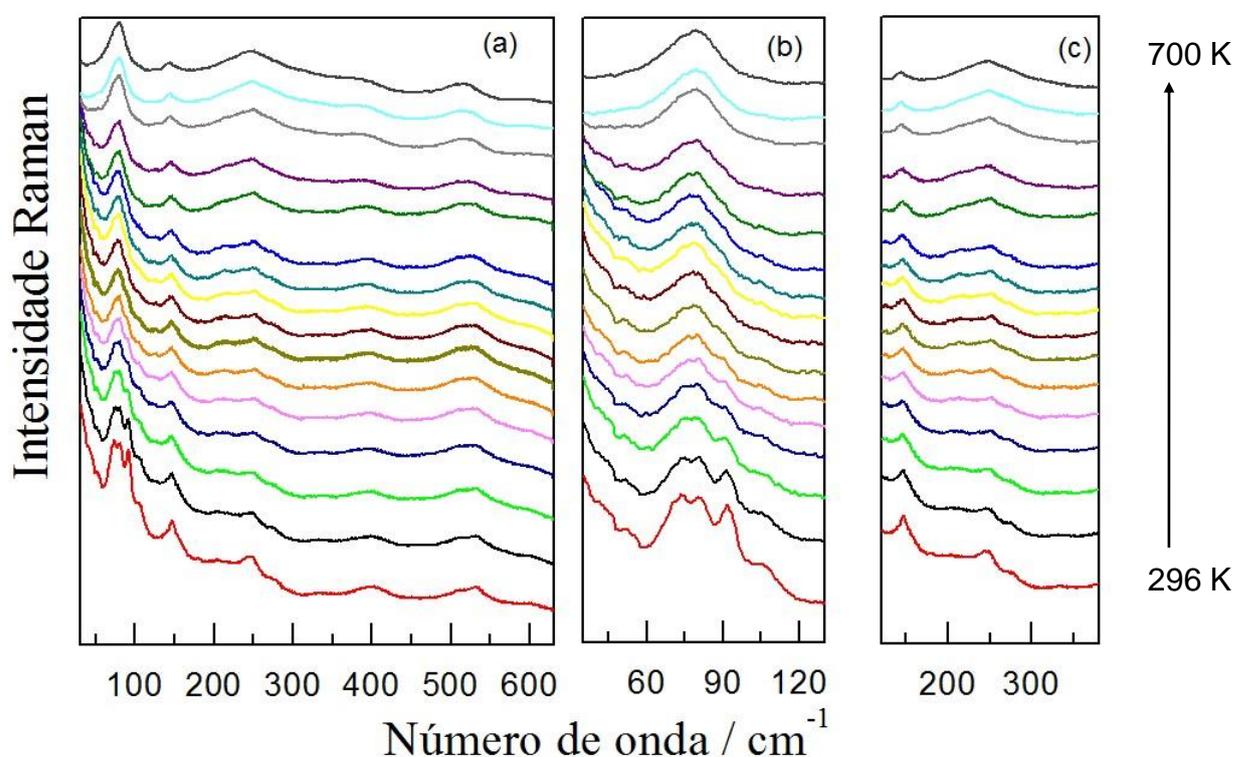


Figura 28 – (a) Dependência do espectro Raman obtido para o $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. (b) Visão ampliada do espectro na região próxima a 100 cm^{-1} .

Em geral, a evolução do espectro com a temperatura apresentou uma tendência natural de diminuição de intensidade dos picos. As alterações observadas mais aparentes ocorreram próximas a 100 cm^{-1} . Nessa região o espectro a temperatura ambiente exibe uma banda alargada com vários picos. Com o incremento da temperatura ocorre uma fusão desses picos formando uma larga banda a 700K, sendo que os modos, apesar de ainda presentes, possuem baixa intensidade. Para uma análise mais detalhada da dependência dos modos ativos no Raman com o incremento da temperatura, foi gerado um gráfico que relaciona a posição dos modos com a temperatura, o qual é exibido na Figura 29.

Observando a Figura 29 (a), em princípio não podemos perceber mudanças muito significativas na posição dos modos, entretanto, com a magnificação do gráfico, como observado nas Figura 29 (b)-(f), é possível notar mudanças na forma como as posições dos modos evoluem com o incremento da temperatura. O modo em 248 cm^{-1} , por exemplo, inicialmente apresenta um blue shift praticamente linear até próximo 127°C quando mantém sua posição praticamente constante com o incremento da temperatura. Um comportamento semelhante é observado para o modo em 248 cm^{-1} . Comumente, com o incremento da temperatura os modos tendem a se deslocar em direção aos menores números de onda, como observado com mais ênfase para os modos em 82 , 92 e 532 cm^{-1} , entretanto, o que se percebe para esses modos é que a partir de aproximadamente 127°C , o red shift ocorre de forma mais acentuada. Portanto, nós observamos que as mudanças na evolução da posição dos modos em função de temperatura ocorreram de forma sistemática próxima à temperatura onde ocorre a transição de fase estrutural $\alpha \rightarrow \beta$, em torno de 127°C . Esse comportamento dos modos Raman nessa faixa de

temperatura indica que a transição de fase estrutural prevista na literatura pôde ser detectada por meio da espectroscopia Raman.

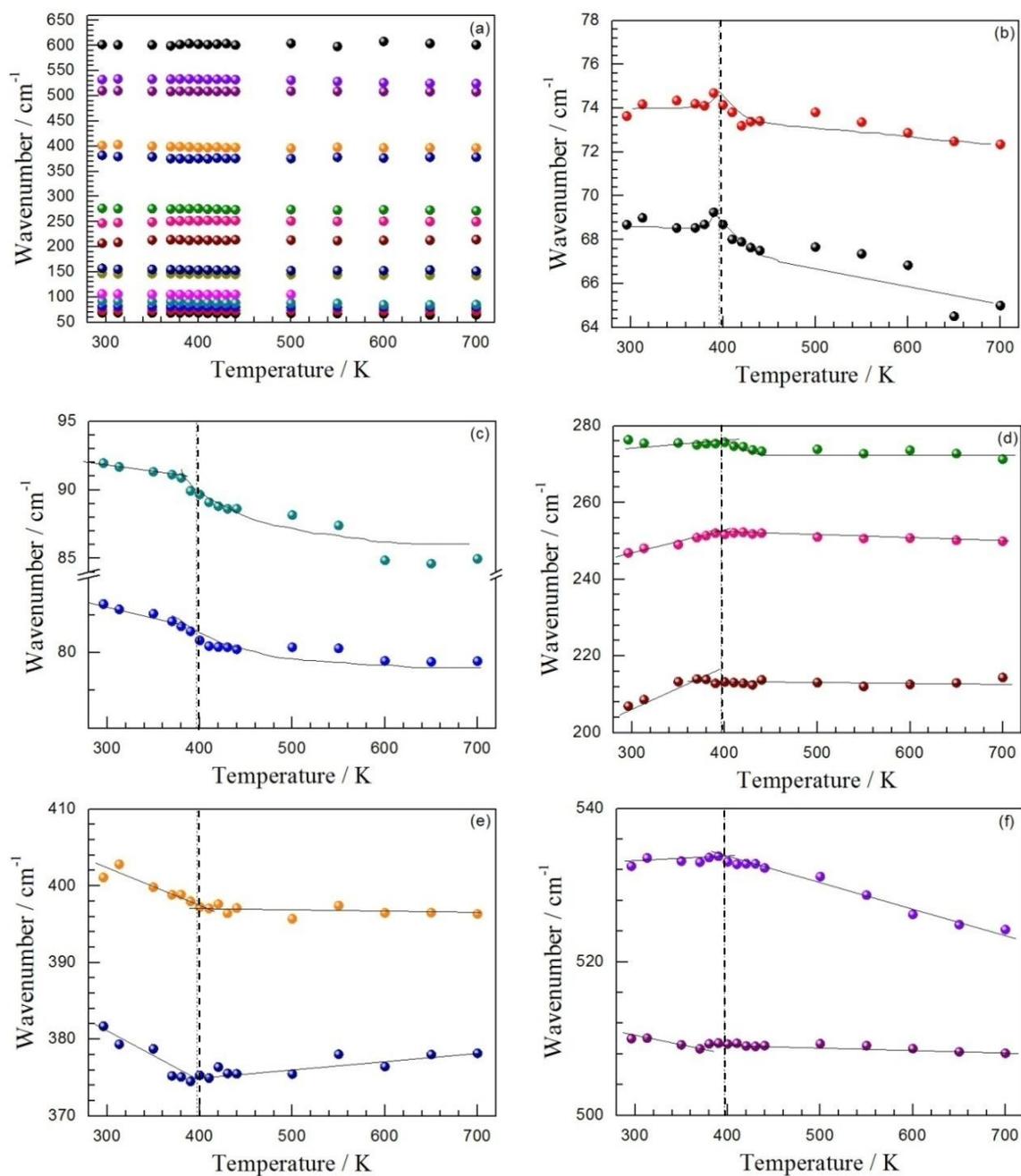


Figura 29 – Dependência da posição dos modos Raman com a temperatura observada para o Bi₂Sn₂O₇. (a) Mostra todos os modos juntos. (b)-(f) Mostra o comportamento individual dos modos representados. A linha sólida serve como guia para os olhos.

Uma similar tendência foi observada por Henderson *et al* [58] para o $\text{Bi}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, cujo espectro a temperatura ambiente é exibido na Figura 27. Com o incremento da temperatura ocorreu a junção de diversos picos, sendo que em temperaturas elevadas foram visualizadas apenas bandas alargadas. O $\text{Bi}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ a temperatura ambiente cristaliza no mesmo grupo espacial do BSO.

Essa tendência também foi observada quando analisada a dependência com a temperatura da intensidade relativa dos modos de mais baixo número de onda em relação ao modo próximo a 140 cm^{-1} , ver Figura 28 (c). As alterações observadas quando analisada a intensidade normalizada dos modos relativos ao modo em 140 cm^{-1} são sutis, entretanto, a análise cuidadosa dos modos de mais baixo número de onda revelam que também ocorre uma mudança de comportamento próximo a temperatura da transição, como mostra Figura 30.

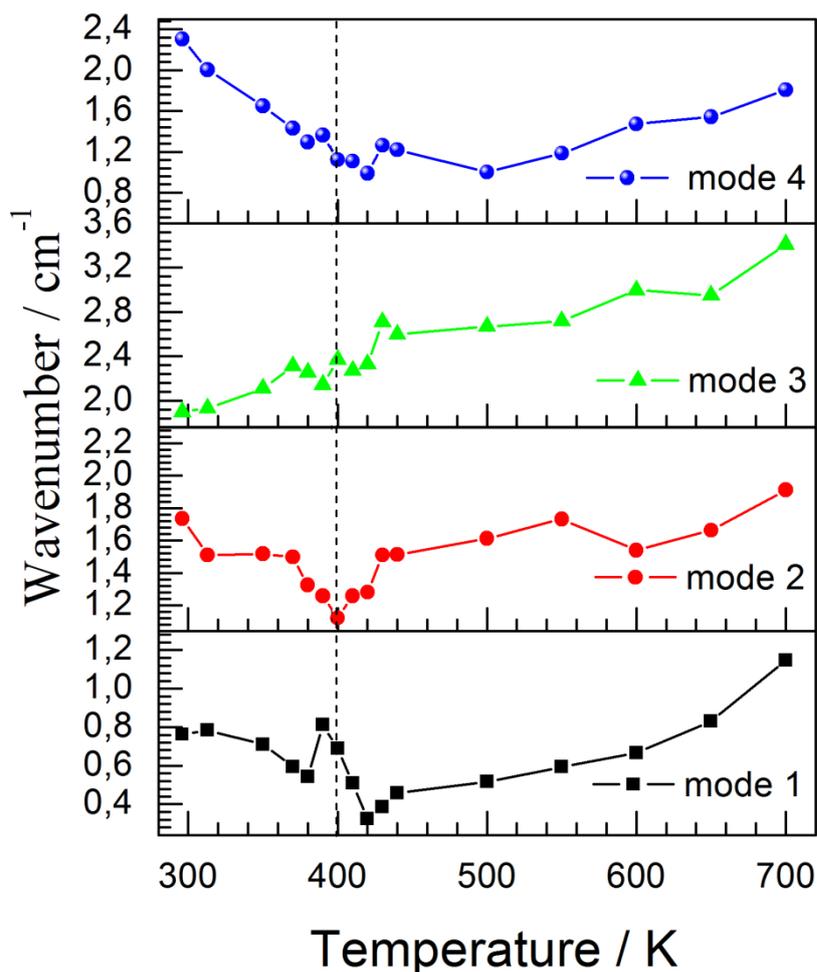


Figura 30 – Dependência com a temperatura da intensidade relativa dos modos próximos a 100 cm^{-1} . Todas as intensidades foram calculadas relativa a intensidade do modo próximo a 140 cm^{-1} . Os modos designados como 1 a 4 indicam os modos em ordem crescente de número de onda mostrados na Figura 28 (b).

As maiorias dos modos Raman sofreram um alargamento com incremento da temperatura. (ver Figura 31) Entretanto alguns modos tiveram um comportamento adverso, apresentando uma diminuição na largura dos picos até determinada temperatura, seguido por um incremento contínuo da largura para maiores valores de temperatura, a exemplo dos modos em 73 , 82 e 248 cm^{-1} . O modo em 155 cm^{-1} manteve-se praticamente invariante sob o incremento da temperatura, e o modo em 506 cm^{-1} apresentou apenas uma leve redução da

largura. Já os modos em 94 e 274 cm^{-1} , alargaram de forma contínua com o aquecimento. O comportamento mais incomum foi observado para o modo em 532 cm^{-1} , que manteve um alargando até uma determinada temperatura, e logo em seguida segue diminuindo a largura de forma acentuada.

Finalmente, também foram analisadas as áreas integradas dos modos Raman, a qual é mostrada na Figura 32. Semelhantemente ao observado anteriormente quando analisamos a posição dos modos e a intensidade relativa, foram observadas mudanças na evolução das áreas integradas dos modos com o incremento de temperatura. Em geral, a área dos modos tende a ser reduzida, como observada para a maioria dos modos, entretanto, observamos que nos modos de mais baixa frequência, 73 , 82 e 92 cm^{-1} , a redução é bastante acentuada até aproximadamente 127°C , a partir dessa temperatura área não muda de forma considerável. Da mesma forma, ocorre para o modo em 147 cm^{-1} , porém a mudança ocorre em uma temperatura maior. Um comportamento um pouco diferente foi observado para os modos em 155 , 208 , 506 e 532 cm^{-1} . Esses modos, para menores valores de temperatura sofrem um incremento incomum na área integrada e então a partir de um patamar de temperatura exibem uma redução da área integrada de forma acentuada. Todos esses fatos ocorreram próximos a temperatura de 127°C , sugerindo que a transição de fase estrutural $\alpha \rightarrow \beta$ do BSO ocorre próxima a essa temperatura. A análise do espectro Raman possibilita perceber mudanças muito pequenas na estrutura cristalina que são refletidas em seu espectro vibracional.

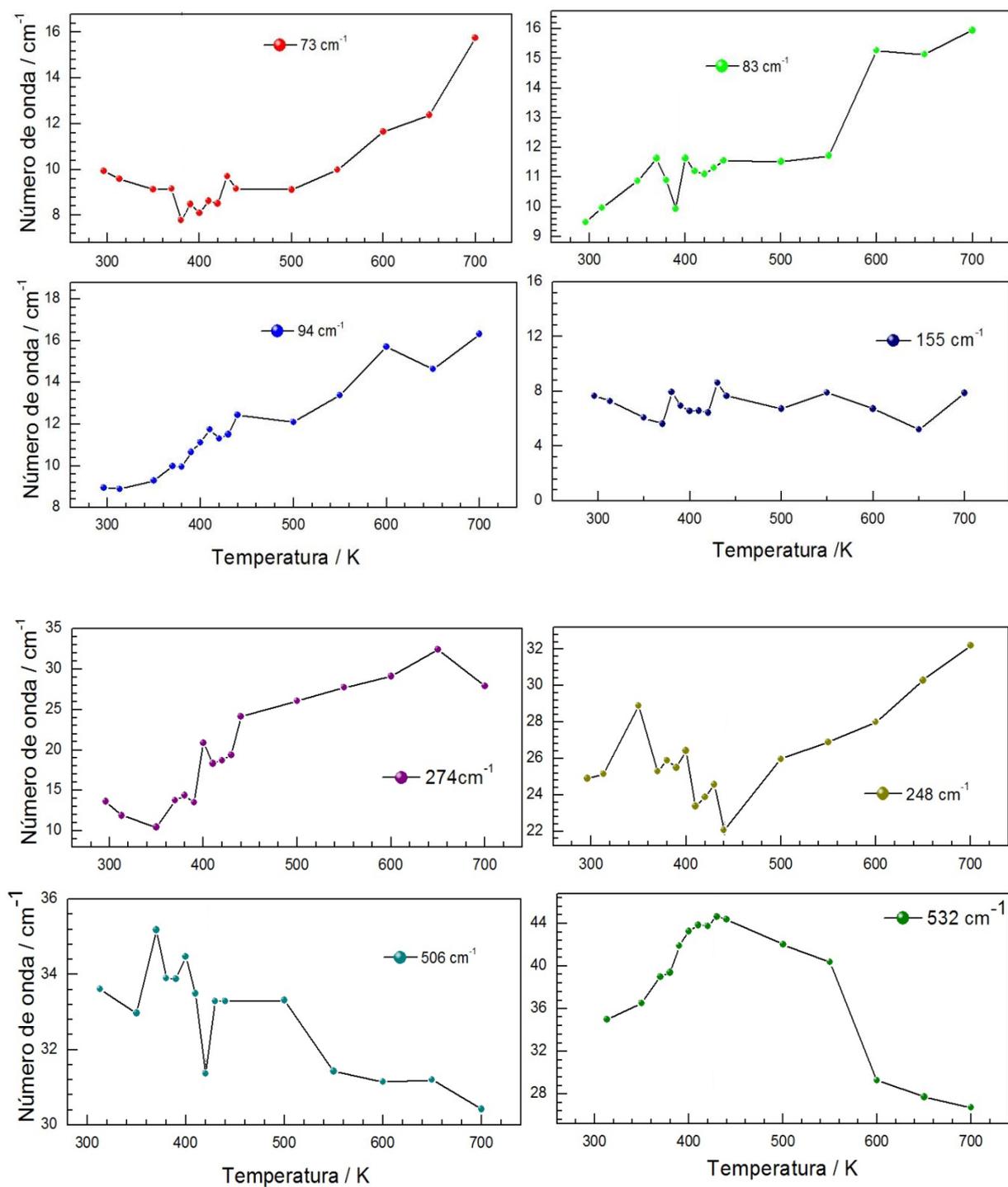


Figura 31 – Dependência da largura (FWHM) dos modos Raman com a temperatura obtida para o $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

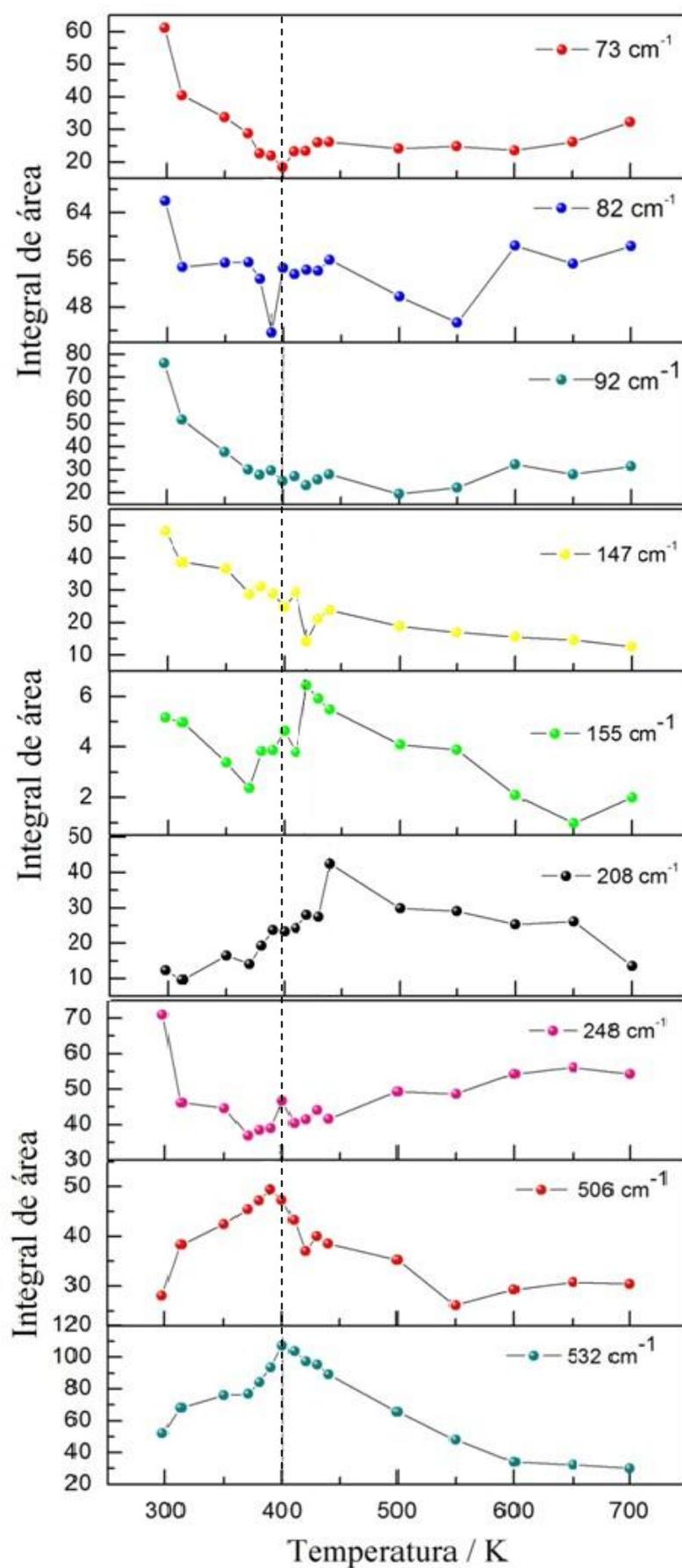


Figura 32 – Dependência da integral de área dos modos Raman com a temperatura obtida para o $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

Para entender a ausência de mudanças muito significantes no espectro do BSO quando ocorre a transição $\alpha \rightarrow \beta$, devemos considerar o diagrama de correlação entre a estrutura pirocloro mais simétrica e a fase intermediária, como é mostrado na Figura 19. Podemos notar que a decomposição da estrutura pirocloro ideal na fase $P3_1$ permite diversos modos cujas regras de seleção inibiam na fase ideal. Portanto, quando a transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$ ocorre a superposição de modos ainda é grande, indicando que não deve ser notada mudanças significantes no espectro. Além disso, embora a estrutura do BSO a temperatura ambiente seja monoclinica e a degenerescência de vários modos é quebrada através de transição $\alpha \rightarrow \beta$, a distorção monoclinica é pequena de modo que a divisão da degenerescência é baixa para que os modos sejam resolvidos a temperatura ambiente.

6.2 Calorimetria Diferencial por Varredura

Com o objetivo de analisar as transições de fase no BSO, aplicamos o DSC de Fluxo de Calor à amostra. As medidas foram realizadas sob duas diferentes taxas de aquecimento, 10 K/min e 20 K/min. O termograma para ambas as medidas é mostrado na Figura 33.

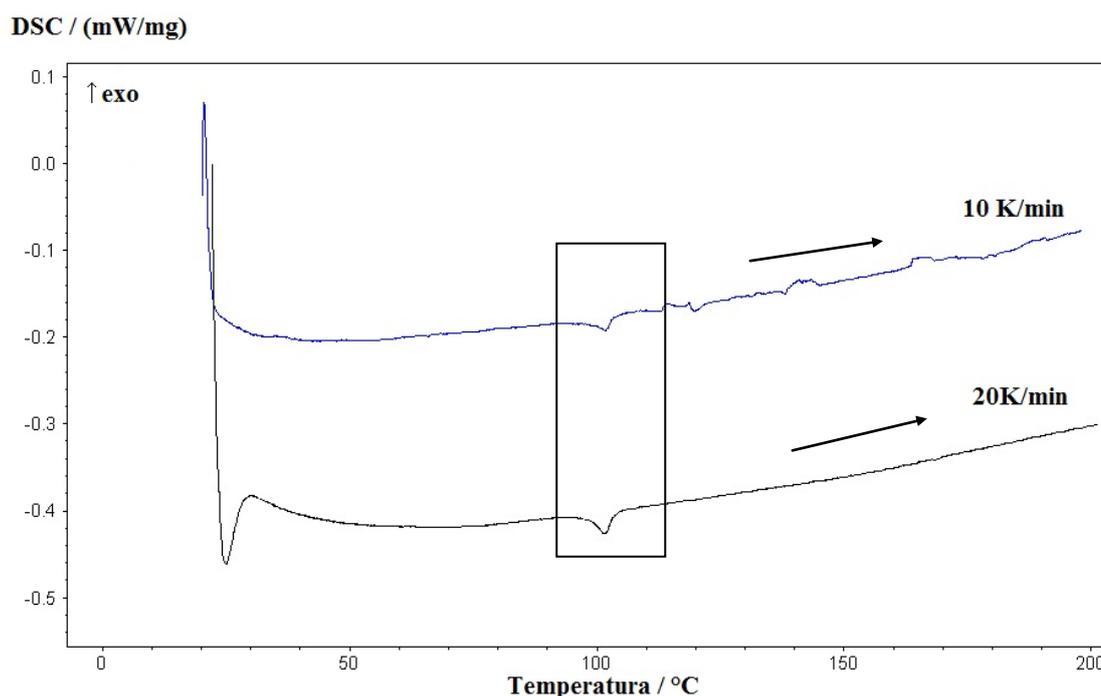


Figura 33 – Termograma obtido para o $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ sob diferentes taxas de aquecimento no intervalo de temperatura entre 22°C e 580°C.

Podemos notar que para menor taxa de aquecimento o termograma exibe um pequeno pico entálpico endotérmico, entretanto, com o aumento de taxa de aquecimento o pico é intensificado e melhor resolvido, como pode ser observado na região em destaque na Figura 33. Isso ocorre por que quanto mais rápida a taxa de varredura maior a sensibilidade, portanto maiores taxas de varredura são preferíveis para identificar transições difíceis de encontrar e que por vezes envolvem pequenas energias de transição [139]. Shannon *et al* [53] sugeriram que

a transição de fase estrutural $\alpha \rightarrow \beta$ é de primeira ordem, e de acordo com outros trabalhos já citados, a transição do BSO de uma fase monoclinica para uma fase cúbica deve ocorrer entre 90°C e 137°C. Outro evento que ocorre nessa faixa de temperatura segundo os autores é o desaparecimento de domínios presentes no BSO a temperatura ambiente.

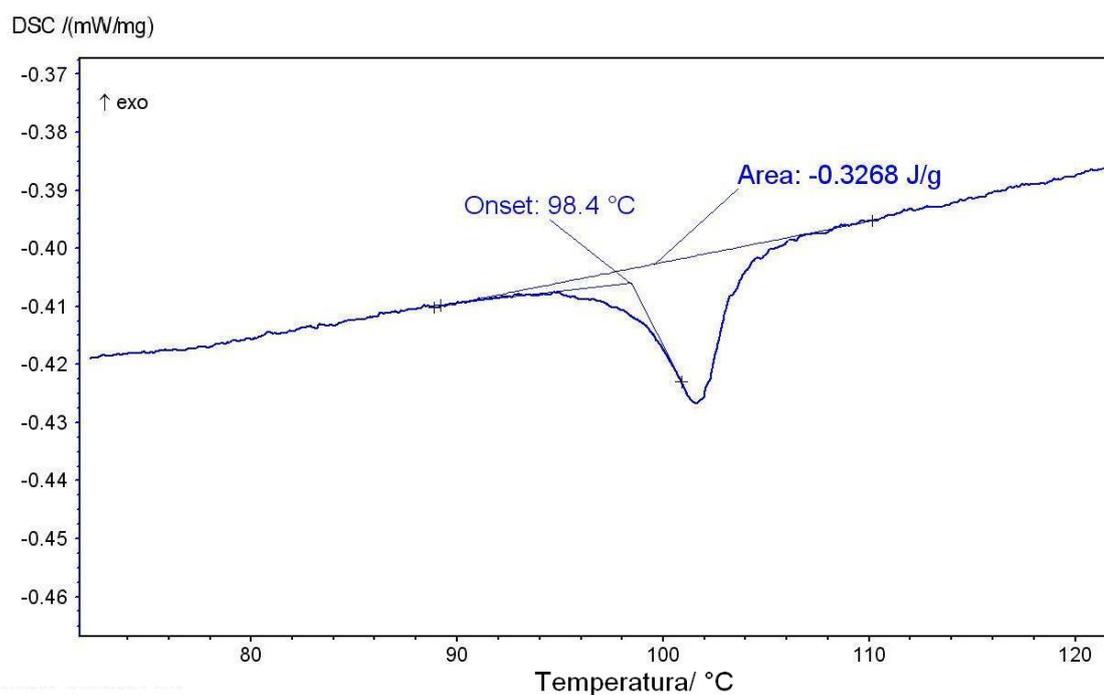


Figura 34 – Magnificação do termograma obtido para o $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ na região próxima a transição para a taxa de 20K/min.

Os domínios citados por Shannon *et al* [53] desaparecem em aproximadamente 93°C, mas não todos na mesma temperatura. Os dados calorimétricos dessa transição são mostrados na Tabela XXI. O calor de transição, ΔH , é numericamente igual a área integrada do pico, o qual foi calculado para o termograma obtido sob taxa de aquecimento de 20K/min, como mostra a Figura 34.

Tabela XXI – Parâmetros colorimétricos obtidos para transição de fase estrutural sofrida pelo BSO através do DSC.

Transição	Taxa (K/min)	T _c (°C)	ΔH (J/g)	ΔS/T.Rln(2)
α→β		<i>Aquecendo</i>		
	10	98,5	0,3268	0,1171
20	98,4			

O termograma obtido para o BSO concorda com a previsão realizada por Shannon *et al* [53], e exibe uma transição em ~ 98°C que pode estar associada com o desaparecimento dos domínios presentes a temperatura ambiente. De posse do calor de transição, podemos calcular a variação de entropia, ΔS, para transição através da equação

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Assim um bom parâmetro para discernir sobre a característica da transição é calcular a variação de entropia através do termograma em relação a $R \ln 2$, onde R é a constante molar dos gases. Caso tenhamos um valor da ordem de 1, essa transição é de ordem-desordem, caso o valor seja de ordem menor que 0,1, a transição é puramente displaciva. Entretanto, em alguns casos, esse valor fica entre 0,1 e 1, indicando uma mistura entre o caráter puramente displacivo e o de ordem – desordem. Portanto, a última situação é o que melhor se enquadra aos nossos resultados, embora com um caráter predominantemente displacivo.

6.3 Espectroscopia no Infravermelho

O espectro de reflectância no infravermelho foi obtido à temperatura ambiente na faixa de 60 a 4000 cm^{-1} como mostra a Figura 35. O espectro para a região acima de 1500 cm^{-1} não é mostrado, pois a reflectância é aplanada para frequências mais altas aproximando-se do valor dado para constante dielétrica de alta frequência ϵ_{∞} .

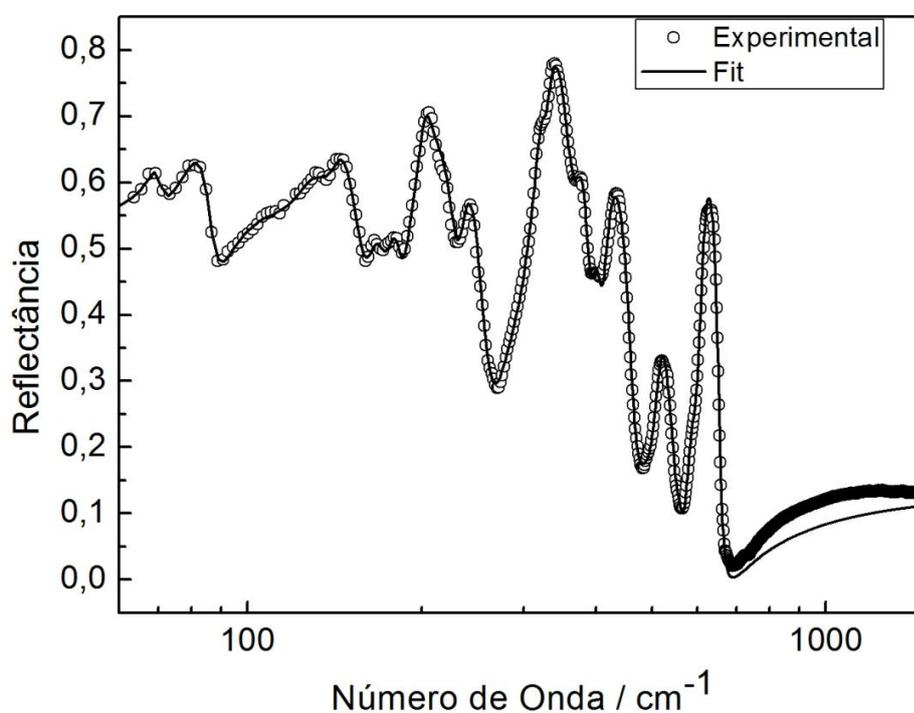


Figura 35 – Espectro de reflectância no infravermelho do cerâmico BSO a temperatura ambiente.

O BSO a temperatura ambiente, de acordo com a análise de grupo fator, possui a seguinte representação irreduzível para o Raman e IR, $\Gamma = 262A' \oplus 263A''$. O grande número de modos previstos devido à baixa simetria está de acordo com o espectro obtido experimentalmente que exibe várias bandas, algumas delas bastante alargadas, que pode indicar a contribuição de diversos modos que são próximos e não são exibidos individualmente.

Os primeiros valores para as frequências ópticas dos fônons foram obtidos via relação de Kramers-Kronig que foi resolvida numericamente a fim de calcular a função dielétrica. Os dados obtidos dessa relação foram utilizados como parâmetros iniciais para o ajuste do espectro de reflectância através do modelo semi-quântico de quatro parâmetros [140]. De acordo com este modelo, a constante dielétrica complexa é expressa em termos dos modos ativos no infravermelho como segue

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \prod_j \frac{(\omega_{jLO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{jLO})}{(\omega_{jTO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{jTO})} \quad (5.1)$$

com ω_{jTO} e ω_{jLO} correspondendo às frequências transversal e longitudinal ópticas do j -ésimo modo, respectivamente, γ_{jTO} e γ_{jLO} sendo os respectivos fatores de amortecimento dos fônons, ε_{∞} é a constante dielétrica devido a polarização eletrônica. O espectro de reflectância medido é ajustado relacionando a equação anterior com a relação seguinte

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (5.2)$$

O espectro de reflectância com o ajuste é mostrado na Figura 35, e exibem um bom acordo. Os parâmetros obtidos do melhor ajuste do espectro de reflectância são mostrados na Tabela XXII.

Tabela XXII – Parâmetros de dispersão dielétrica do melhor ajuste do espectro de reflectância experimental do $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

Modos	$\omega_{j,\text{TO}} (\text{cm}^{-1})$	$\gamma_{j,\text{TO}} (\text{cm}^{-1})$	$\omega_{j,\text{LO}} (\text{cm}^{-1})$	$\gamma_{j,\text{LO}} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\epsilon_j$	$\times 10^8 \text{ Tan } \delta_j / \omega$
1	69	4,3	70	4,7	1,26	3140
2	82	9,8	87	8,5	5,23	21165
3	109	43,5	117	38,4	6,86	69151
4	130	23,0	137	21,2	4,40	16697
5	143	16,4	157	19,4	2,69	5974
6	166	14,2	170	16,7	0,69	984
7	180	11,2	183	10,8	0,61	593
8	200	13,0	206	16,6	3,87	3484
9	207	27,3	230	19,1	0,82	1455
10	236	16,4	259	28,4	0,59	487
11	280	53,1	285	61,1	0,29	548
12	318	19,6	327	13,3	2,10	1136
13	329	14,1	363	32,0	0,46	168
14	371	29,9	389	24,0	0,29	176
15	399	25,3	407	18,6	0,23	103
16	414	26,9	464	33,3	0,30	134
17	479	49,4	490	50,7	0,08	46
18	512	32,2	537	38,9	0,19	66
19	541	30,7	548	27,5	0,01	3
20	557	15,7	559	16,2	0,01	1
21	583	22,6	588	29,5	0,05	10
22	606	26,2	655	17,5	0,20	41
		$\epsilon_\infty = 4,54$	$\sum \Delta\epsilon_j =$	31,32	$\text{Tan } \delta / \omega = 1,26\text{E-}03$	
		$\epsilon_s = \epsilon_\infty + \sum \Delta\epsilon_j = 35,86$			$Q = 2389$	

Também são mostrados na Figura 36 os gráficos da parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica complexa e a parte imaginária recíproca da constante dielétrica (η''), obtidos a partir do ajuste da reflectância experimental e a partir das relações de Kramers-Kronig. Os resultados obtidos numericamente via relação de Kramers – Kronig mostraram estar em acordo com resultados obtidos a

partir do ajuste da curva de reflectância. Lembrando que as frequências de máximo em ϵ'' e η'' correspondem às frequências transversais e longitudinais ópticas dos fônons, respectivamente.

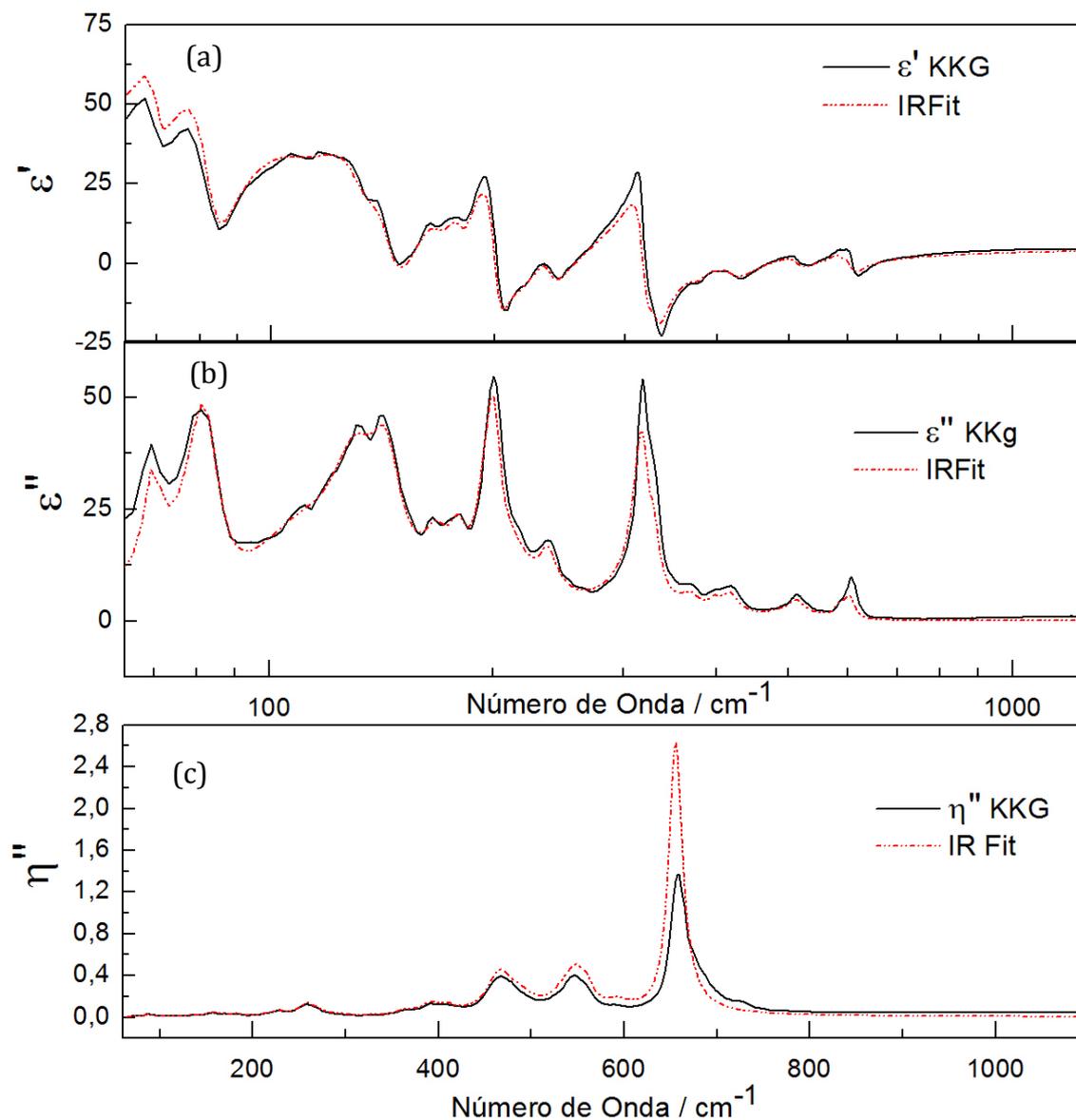


Figura 36 – (a) Parte real (b) parte imaginaria e (c) parte imaginaria do recíproco da constante dielétrica, obtidos a partir do ajuste da curva de reflectância (tracejado) e calculado numericamente através das relações de Kramer-Kronig.

Uma vez obtidos os modos vibracionais, a força dos osciladores $\Delta\varepsilon_j$ dos modos transversais ópticos podem ser obtida diretamente a partir da relação

$$\Delta\varepsilon_{j,TO} = \frac{\varepsilon_\infty}{\omega_{jTO}^2} \times \frac{\prod_k (\omega_{kLO}^2 - \omega_{jTO}^2)}{\prod_{k \neq j} (\omega_{kTO}^2 - \omega_{jLO}^2)} \quad (5.3)$$

Os valores das forças dos osciladores, calculados usando a Equação (5.3) são mostrados na sexta coluna da Tabela XXII. Além disso, a constante dielétrica estática pode ser obtida adicionando a força de todos os osciladores, segue que

$$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^{n^\circ \text{ de modos}} \Delta\varepsilon_j \quad (5.4)$$

De posse da Eq. (5.4) obtemos a constante dielétrica estática, $\varepsilon_s = 35,86$. Sendo que a constante dielétrica para altas frequências obtida através do ajuste é de $\varepsilon_\infty = 4,54$.

A fim de investigar as propriedades do BSO na região de microondas, foram calculados ε' , as perdas dielétricas $\tan \delta_j$, e o Q na faixa de frequência de microondas. Nessa região de frequências temos que $\omega_{jTO} \gg \omega$. Para a parte real da constante dielétrica foi obtido $\varepsilon' \sim 36$. Um valor próximo foi obtido por espectroscopia de impedância $\varepsilon' \sim 41$, para frequência de 1Hz a temperatura ambiente [47], que é um valor relativamente alto, considerando que o valor mínimo usualmente requerido para dispositivos passivos usados em circuitos eletrônicos de microondas é de $\varepsilon' > 10$ [141]. A perda dielétrica é dada por

$$\tan \delta_j = \omega \frac{\Delta\varepsilon_j \gamma_{jTO} / \omega_{jTO}^2}{\varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \sum_j \Delta\varepsilon_j} \quad (5.5)$$

Os valores calculados para as perdas dielétricas usando a Eq. (5.5) são mostrados juntamente com os parâmetros de dispersão óptica na Tabela XXII. Para estimar o fator de qualidade Q usamos a relação

$$Q = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} = \frac{1}{\tan \delta} \quad (5.6)$$

que é da ordem de 2400 (ver Tabela XXII). O Qual foi estimado para frequência de 10 GHz ($\omega = 0,33 \text{ cm}^{-1}$).

Através do espectro de reflectância no infravermelho também foram obtidos o índice de refração, que para altas frequências é de aproximadamente 2,1, e o coeficiente de extinção. Ambos os parâmetros óticos são mostrados na Figura 37. O índice da refração obtido por meio do ajuste do espectro de reflectância corroborou bem com o resultado obtido via método de Kramers-Kronig.

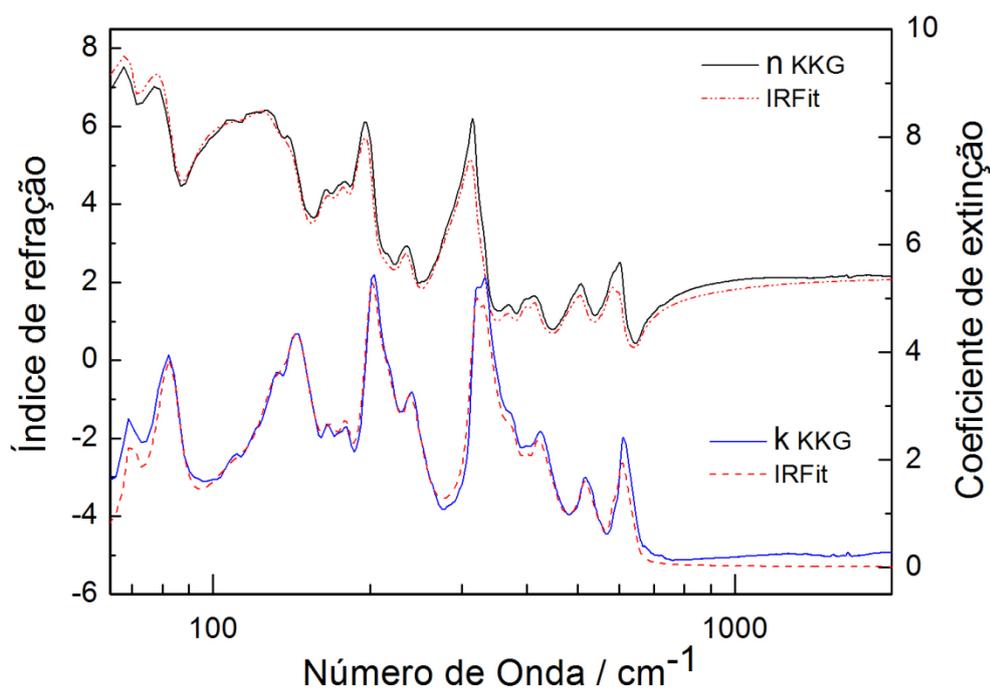


Figura 37 – Índice de refração complexo do BSO determinado a partir do ajuste do espectro de reflectância (Fit) e também a partir das relações de Kramers-Kronig (KKG).

O espectro de reflectância do BSO a temperatura ambiente foi ajustado com 22 modos. Uma tentativa de classificação dos modos ativos no IR foi realizada com base na literatura, e de forma semelhante ao que foi feito na análise dos modos ativos no Raman, uma correlação com a fase pirocloro mais simétrica foi realizada, como mostrada Tabela XXIII.

Tabela XXIII – Tentativa de classificação dos fônons observados no IR para o BSO.

Modes	$\omega_{j,TO}$ (cm ⁻¹)	$\omega_{j,LO}$ (cm ⁻¹)	Classificação
1	69	70	bending O'-Bi-O' (E _u)
2	82	87	bending O'-Bi-O' (F _{1u})
3	109	117	
4	130	137	
5	143	157	bending O-Bi-O (F _{1u})
6	166	170	
7	180	183	stretching Bi-SnO ₆ (F _{1u})
8	200	206	
9	207	230	
10	236	259,	stretching Bi-O (F _{2g})
11	280	285	bending O-Sn-O (F _{1u})
12	318	327	stretching Bi-O
13	329	363	
14	371	389	stretching Bi-O (F _{1u})
15	399	407	stretching Sn-O (F _{2g})
16	414	464	
17	479	490	stretching Bi-O' *
18	512	537	
19	541	548	
20	557	559	stretching Sn-O
21	583	588	
22	606	655	stretching Sn-O (F _{1u})

Na fase mais simétrica da estrutura pirocloro são previstos sete modo ativos no IR (7F_{1u}). Por conta da baixa simetria da estrutura cristalina do BSO a

temperatura ambiente, os modos Raman ativos tomam-se ativos também no IR e vice-versa.

Na região de baixa frequência (60 – 180 cm^{-1}) foram observados sete modos ativos no IR. O modo de mais baixo número de onda observado foi classificado como sendo E_u , de acordo com cálculos por *ab initio* realizados por Fischer et al [112], e atribuído a vibração O'-A-O', de acordo com o observado para outros pirocloros contendo bismuto investigados por Chen et al [113]. Modos ativos no IR em compostos pirocloros são comuns nessa faixa da frequência, entretanto a mais baixa frequência IR observada entre os pirocloros associados com a simetria cúbica ($F_{1u}^{(7)}$) foi em 68 cm^{-1} . Alguns poucos exemplos são: 68 cm^{-1} , 72 cm^{-1} , 78 cm^{-1} , 81 cm^{-1} , 83 cm^{-1} , 85 cm^{-1} , 98 cm^{-1} , 100 cm^{-1} , 101 cm^{-1} , 105 cm^{-1} , 121 cm^{-1} , 131 cm^{-1} , 136 cm^{-1} e 153 cm^{-1} , para o $\text{Nb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ [63], $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ [63], $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [62], BZT [107], BMT [107], $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [142], $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [97], $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [61], $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [3], $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [3], $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [97], $\text{Yb}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [64], e $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [64], respectivamente. Portanto, o modo 2 (ver Tabela XXIII) foi classificado como $F_{1u}^{(7)}$, cuja frequência está dentro da margem observada para diversos pirocloros e também está em concordância com observado nas Refs. [3] e [113] para o BMN, BMT e BZT. Cálculos por primeiros princípios indicam a frequência de 86 cm^{-1} como sendo o modo $F_{1u}^{(7)}$ para $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

O modo 5 e 7 foram classificados como $F_{1u}^{(6)}$ e $F_{1u}^{(5)}$ e atribuídos as vibração O'-A-O' e A-BO₆ de acordo com [3] e [113]. Na literatura, a banda de frequência atribuída ao modo de simetria $F_{1u}^{(6)}$ varia pouco em frequência: 124 cm^{-1} , 126 cm^{-1} , 128 cm^{-1} , 136 cm^{-1} , 140 cm^{-1} , 144 cm^{-1} , 147 cm^{-1} , 149 cm^{-1} , 169 cm^{-1} , 195 cm^{-1} para o $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ [63], $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [61], $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [61], $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [62], $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [97], $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [61], $\text{Dy}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [64], BMT [107], $\text{Yb}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [64], e $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [64],

respectivamente. Já a banda associada à simetria $F_{1u}^{(5)}$ apresenta uma variância maior: 170 cm^{-1} , 176 cm^{-1} , 178 cm^{-1} , 184 cm^{-1} , 197 cm^{-1} , 212 cm^{-1} , 221 cm^{-1} , 235 cm^{-1} , 248 cm^{-1} , 275 cm^{-1} , 292 cm^{-1} , 296 cm^{-1} e 302 cm^{-1} para o $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [3], $\text{Nb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ [63], BMT [107], $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ [63], $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [142], $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [61], $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [3], $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [62], $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [62], $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [97], $\text{Yb}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [64], e $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [64], respectivamente.

Na região de baixa frequência ($200 - 400\text{ cm}^{-1}$) foram notados oito modos; os modos 11 e 14 foram classificados como $F_{1u}^{(4)}$ e $F_{1u}^{(3)}$ e atribuído as vibração de flexão O-B-O e estiramento A-O, de acordo com os trabalhos [3] e [107,113]. A faixa de frequência associada ao modo $F_{1u}^{(4)}$ também varia de forma significativa: 218 cm^{-1} , 221 cm^{-1} , 226 cm^{-1} , 237 cm^{-1} , 259 cm^{-1} , 260 cm^{-1} , 268 cm^{-1} , 270 cm^{-1} , 285 cm^{-1} , 295 cm^{-1} , 310 cm^{-1} , 322 cm^{-1} , 336 cm^{-1} , 350 cm^{-1} , 358 cm^{-1} e 361 cm^{-1} para $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [3], $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ [63], $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ [63], $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [142], BZT [107], $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [62], BMT [107], $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [61], $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [97], $\text{Dy}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [64], $\text{Er}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [64] e $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [64], respectivamente. Alguns poucos exemplos indicam que o modo $F_{1u}^{(3)}$ também ocorre em uma ampla faixa de frequência: 303 cm^{-1} , 336 cm^{-1} , 342 cm^{-1} , 352 cm^{-1} , 358 cm^{-1} , 367 cm^{-1} , 370 cm^{-1} , 376 cm^{-1} , 385 cm^{-1} , 390 cm^{-1} , 400 cm^{-1} , 410 cm^{-1} , 454 cm^{-1} , 460 cm^{-1} e 465 cm^{-1} para o BZT [107], $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ [63], $\text{E}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ [63], $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [3], $\text{Nb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ [63], BMN [107], $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [61], $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ [63], $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [61], $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [62], $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [62], $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [97], $\text{Yb}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [64] e $\text{Er}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [64] respectivamente. É importante observar que as extremidades das regiões de frequência são comuns aos modos próximos, o que pode gerar dificuldades na hora de classifica-los.

Com base nos trabalhos já citados observamos que os modos ativos no IR com simetria $F_{1u}^{(2)}$ e $F_{1u}^{(1)}$ são comumente observados entre 410 cm^{-1} a 642 cm^{-1} e

entre 518 cm^{-1} e 655 cm^{-1} , respectivamente; sendo que para os pirocloros contendo bismuto, especialmente os investigados por Chen et al [113], foram observados modos em 850 cm^{-1} para o BMN e o BZN, que no trabalho de Arenas et al [107] foram classificados como pertencentes à simetria $F_{1u}^{(1)}$; Chen et al [113] sugeriu que este modo está associado com a diferença no comprimento das ligações A – O' em A_2O' [114], onde a vibração da ligação mais curta corresponde ao fônon em 850 cm^{-1} e a vibração da ligação mais longa corresponde ao fônon de menor frequência, em 483 cm^{-1} para o BMN e 482 cm^{-1} para o BZN [114]. Para o BSO, um modo similar foi observado em 825 cm^{-1} no espectro Raman, o qual foi classificado como pertencente à simetria F_{1u} e atribuído à vibração de estiramento A – O', entretanto tal modo não foi observado no IR; vale ressaltar que o modo observado em 850 cm^{-1} para o BMN e o BZN mostrou um coeficiente de amortecimento ou força do oscilador muito fraca comparada com a dos outros modos, o que pode justificar o fato de tal modo não ter sido observado para o BSO. Já o modo associado à ligação mais longa em A_2O' para o BSO, foi observado no espectro Raman (506 cm^{-1}) e no IR ($\omega_{j,TO} = 479,776$ e $\omega_{j,LO} = 490,894$), com frequências próximas às observadas para os pirocloros BZT, BMN, BMT e BZN ($499, 483, 495$ e 482 cm^{-1} , respectivamente).

7 Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho investigamos as propriedades vibracionais, estruturais e dielétricas do pirocloro cerâmico $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (BSO) através das técnicas de espectroscopia Raman, calorimetria diferencial por varredura (DSC) e reflectância no infravermelho. O espectro Raman do BSO foi obtido em função da temperatura na faixa de 23°C até 427 °C. Primeiramente o espectro Raman foi analisado a temperatura ambiente, na qual BSO assume a sua fase menos simétrica e a uma estrutura cristalina altamente complexa. O espectro foi ajustado com 18 modos, um número bastante inferior ao previsto pela teoria de grupo, entretanto o espectro mostrou bandas bastante alargadas o que é coerente com a baixa simetria prevista.

Foi realizado estudo amplo sobre os modos Raman em pirocloros, faixa de frequência de ocorrência desses modos, inclusive para pirocloros contendo bismuto, o que possibilitou a classificação dos modos observados de acordo com a literatura. No que diz respeito ao estudo do espectro Raman em função da temperatura, observou-se que as maiores alterações sofridas pelo espectro foi na região de baixos números de onda. Foi investigada a evolução dos modos em termos de posição, largura, área integrada e intensidade relativa, o que nos permitiu estimar a temperatura de transição estrutural do BSO da fase estrutural α (Pc) \rightarrow β ($P3_1$) em aproximadamente 127°C. Visualmente o espectro Raman não sofreu alterações muito significativas com o aumento da temperatura, que foi associado ao fato da fase intermediária apresentar diversos modos que são

inativos na fase ideal e a superposição desses modos não permite notar grandes mudanças no espectro.

As medidas de DSC foram realizadas com o intuito de observarmos a transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$. Observamos um pequeno pico entálpico endotérmico em $\sim 98^\circ\text{C}$, com calor de transição de $0,3268 \text{ J/g}$, que foi melhor resolvido num regime de aquecimento sob uma taxa de 20 K/min . Tal pico foi associado ao desaparecimento dos domínios presentes no BSO a temperatura ambiente, que segundo a literatura desaparecem em 93°C . O cálculo da variação de entropia em relação a $R \ln 2$ indica que transição observada apresenta um caráter predominantemente displacivo.

O espectro de reflectância do BSO no infravermelho foi obtido à temperatura ambiente na faixa de 60 a 4000 cm^{-1} . A partir do ajuste da curva de reflectância pode ser obtida as frequências longitudinais e transversais ópticas fônons que foram num total de 22 . O espectro de reflectância também exibiu bandas alargadas indicando a contribuição de diversos modos próximos e não resolvidos a temperatura ambiente. A classificação dos modos observados foi realizada com base na literatura. Com relação as propriedades dielétricas, foi calculada a constante dielétrica estática, $\epsilon' \sim 36$, que apresentou um valor relativamente alto, considerando que o valor mínimo requerido para dispositivos passivos usados em circuitos eletrônicos de micro-ondas é de $\epsilon' > 10$. Entre os parâmetros de dispersão dielétrica obtidos do ajuste do espectro, foram obtidas as perdas dielétricas $\tan \delta_j$, e o estimado fator de qualidade Q na faixa de frequência de micro-ondas (10 GHz), cujo valor obtido foi da ordem de 2400 . Para o índice de refração em altas frequências foi obtido o valor de $2,1$. A fim de avaliar a qualidade o ajuste obtido pelo modelo semi-quântico de quatro parâmetros para o espectro de

reflectância do BSO, os parâmetros de dispersão dielétrica também foram obtidos numericamente via relação de Kramers – Kronig e mostraram estar em acordo com resultados obtidos a partir do ajuste da curva de reflectância.

Quanto às perspectivas, interessam-nos investigar o espectro de reflectância em função de temperatura, o qual nos deve fornecer informações adicionais acerca da transição de fase e do comportamento dos fônons em função da temperatura.

Investigar o espectro Raman do BSO em função da pressão, uma vez que estudos mostram que as transições de fase aqui estudadas também ocorrem quando a pressão é incrementada. As transições ocorrem com o incremento de pressão de modo semelhante ao observado com o incremento da temperatura.

É também de interessante estudar o comportamento do BSO dopado com outros elementos que podem interferir na estabilidade estrutural, influenciar a temperatura de transição e também as propriedades vibracionais e dielétricas.

Investigar melhor a transição de fase usando o DSC. Obter o termograma do BSO para o resfriamento e sob diversificadas taxas de varredura.

8 Referências

1. T. A. Vanderah, I. Levin, and M. W. Lufaso, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2895 (2005).
2. M.B.Andrade, USP, 2007.
3. M. A. Subramanian, G. Aravamudan, and G. V. S. Rao, *Progress in Solid State Chemistry* **15**, 55 (1983).
4. G. Jeanne, G. Desgardin, G. Allais, and B. Raveau, *Journal of Solid State Chemistry* **15**, 193 (1975).
5. D. Bernard, J. Pannetier, and J. Lucas, *Ferroelectrics* **21**, 429 (1978).
6. J. S. Gardner, M. J. P. Gingras, and J. E. Greedan, *Reviews of Modern Physics* **82**, 53 (2010).
7. T. Fennell *et al.*, *Physical Review B* **70**, (2004).
8. S. T. Bramwell and M. J. P. Gingras, *Science* **294**, 1495 (2001).
9. J. D. M. Champion *et al.*, *Physical Review B* **68**, (2003).
10. J. D. M. Champion *et al.*, *Physical Review B* **64**, (2001).
11. N. P. Raju *et al.*, *Physical Review B* **59**, 14489 (1999).
12. C. A. Randall *et al.*, *American Ceramic Society Bulletin* **82**, 9101 (2003).
13. R. J. Cava, W. F. Peck, and J. J. Krajewski, *Journal of Applied Physics* **78**, 7231 (1995).
14. W. E. Klee and G. Weitz, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **31**, 2367-& (1969).
15. M. Hanawa *et al.*, *Physical Review Letters* **87**, (2001).
16. B. J. Kennedy, *Physica B-Condensed Matter* **241**, 303 (1997).
17. S. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Matsushita, and Z. Hiroi, *Journal of the Physical Society of Japan* **73**, 819 (2004).
18. E. Beck *et al.*, *Journal of the Less-Common Metals* **147**, L17-L20 (1989).
19. G. M. Kurthy *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry* **79**, 34 (1989).

20. L. Q. Li and B. J. Kennedy, *Chemistry of Materials* **15**, 4060 (2003).
21. J. A. Alonso *et al.*, *Applied Physics Letters* **76**, 3274 (2000).
22. A. P. Ramirez, *Journal of Physics-Condensed Matter* **9**, 8171 (1997).
23. Y. Shimakawa *et al.*, *Physical Review B* **59**, 1249 (1999).
24. M. A. Subramanian *et al.*, *Journal de Physique Iv* **7**, 625 (1997).
25. K. Blacklock, H. W. White, and E. Gurmen, *Journal of Chemical Physics* **73**, 1966 (1980).
26. L. Soderholm, J. E. Greedan, and M. F. Collins, *Journal of Solid State Chemistry* **35**, 385 (1980).
27. J. B. Goodenough and R. N. Castellano, *Journal of Solid State Chemistry* **44**, 108 (1982).
28. S. J. Korf *et al.*, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **83**, 1485 (1987).
29. I. R. Evans, J. A. K. Howard, T. Sreckovic, and M. M. Ristic, *Materials Research Bulletin* **38**, 1203 (2003).
30. R. A. Mccauley, *Journal of the Optical Society of America* **63**, 721 (1973).
31. R. G. Dosch, T. J. Headley, and P. Hlava, *Journal of the American Ceramic Society* **67**, 354 (1984).
32. C. Heremans, B. J. Wuensch, J. K. Stalick, and E. Prince, *Journal of Solid State Chemistry* **117**, 108 (1995).
33. M. Glerup, O. F. Nielsen, and F. W. Poulsen, *Journal of Solid State Chemistry* **160**, 25 (2001).
34. A. J. Burggraaf, T. Vandijk, and M. J. Verkerk, *Solid State Ionics* **5**, 519 (1981).
35. S. Kramer, M. Spears, and H. L. Tuller, *Solid State Ionics* **72**, 59 (1994).
36. R. Vassen *et al.*, *Journal of the American Ceramic Society* **83**, 2023 (2000).
37. N. P. Padture, M. Gell, and E. H. Jordan, *Science* **296**, 280 (2002).
38. J. Wu *et al.*, *Journal of the American Ceramic Society* **85**, 3031 (2002).
39. H. Lehmann *et al.*, *Journal of the American Ceramic Society* **86**, 1338 (2003).
40. X. Q. Cao *et al.*, *Journal of the American Ceramic Society* **84**, 2086 (2001).
41. D. Huiling, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **63**, 2123 (2002).

42. W. R. Cook and H. Jaffe, *Physical Review* **89**, 1297 (1953).
43. B. Li, *Journal of the American Ceramic Society* **72**, 2377 (1989).
44. L. Moens, P. Ruiz, B. Delmon, and M. Devillers, *Appl. Catal. A* **180**, 299 (1999).
45. G. S. Devi, S. V. Manorama, and V. J. Rao, *Sensors and Actuators B-Chemical* **56**, 98 (1999).
46. T. D. Malinovskaya, A. I. Aparnev, and Y. P. Egorov, *Russian Journal of Applied Chemistry* **74**, 1864 (2001).
47. R. M. Almeida, Universidade Federal do Maranhão, 2010.
48. W. W. Coffeen, *Journal of the American Ceramic Society* **36**, 207 (1953).
49. R. S. Roth, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **56**, 17 (1956).
50. F. Brisse and O. Knop, *Canadian Journal of Chemistry* **46**, 859-& (1968).
51. G. Vetter, F. Queyroux, and J. C. Gilles, *Materials Research Bulletin* **13**, 211 (1978).
52. P. Wang, J. Liu, and G. Cao, *J. Chin. Silic. Soc.* 141 (1992).
53. R. D. Shannon *et al.*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **41**, 117 (1980).
54. V. Kahlenberg and T. Zeiske, *Zeitschrift fur Kristallographie* **212**, 297 (1997).
55. R. H. Jones and K. S. Knight, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* 2551 (1997).
56. I. R. Evans, J. A. K. Howard, and J. S. O. Evans, *Journal of Materials Chemistry* **13**, 2098 (2003).
57. A. Walsh *et al.*, *Journal of Materials Chemistry* **16**, 3452 (2006).
58. S. J. Henderson *et al.*, *Chemistry of Materials* **19**, 1712 (2007).
59. B. J. Kennedy, Ismunandar, and M. M. Elcombe, *Epdic 5, Pts 1 and 2* **278-2**, 762 (1998).
60. A. Salamat, A. L. Hector, P. F. McMillan, and C. Ritter, *Inorganic Chemistry* **50**, 11905 (2011).
61. H. C. Gupta, S. Brown, N. Rani, and V. B. Gohel, *International Journal of Inorganic Materials* **3**, 983 (2001).
62. H. C. Gupta, S. Brown, N. Rani, and V. B. Gohel, *Journal of Raman Spectroscopy* 41 (2001).

63. H. C. Gupta, S. Brown, N. Rani, and V. B. Gohel, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **63**, 535 (2002).
64. S. Brown, H. C. Gupta, J. A. Alonso, and M. J. Martinez-Lope, *Journal of Raman Spectroscopy* **34**, 240 (2003).
65. T. Shimanouchi, M. Tsuboi, and T. Muyazawa, *Journal of Chemical Physics* **35**, 1597 (1961).
66. A. R. Heredia, M. Q. Garcia, J. L. Mazariego, and R. Escamila, *Journal of Alloys and Compounds* **504**, 446 (2010).
67. M. Maczka and B. Hanuza, *Journal of Raman Spectroscopy* **39**, 53 (2008).
68. M. Maczka, M. L. Sanjuán, and B. Hanuza, *Physical Review B* **78**, 134420 (2008).
69. M. Maczka, M. L. Sanjuán, and B. Hanuza, *Physical Review B* **79**, 214437 (2009).
70. A. P. Ramirez, A. Hayashi, and R. J. Cava, *Nature* **399**, 333 (1999).
71. S. T. Bramwell *et al.*, *Physical Review Letters* **87**, 47205 (2001).
72. J. D. M. Champion *et al.*, *Physical Review B* **64**, 140407 (2001).
73. S. Ray, P. Pramanik, A. Singha, and A. J. Roy, *Journal of Applied Physics* **97**, (2005).
74. J. M. Wesselinowa, *Physica Condensed Matter* **17**, 6687 (2005).
75. S. Saha and S. Sing, *Physical Review B* **78**, 214102 (2008).
76. F. X. Zhang, B. Manoun, and S. K. Saxena, *Applied Physics Letters* **86**, 181906 (2005).
77. S. Saha and D. V. S. Muthu, *Physical Review B* **74**, 064109 (2006).
78. P. Wen, H. Bin, and C. Yan, *Chem. Res. Chinese Universities* **27(2)**, 161 (2011).
79. T. A. Lummen and I. P. Handayani, *Physical Review B* **77**, 214310 (2008).
80. N. J. Hess and S. D. Beggs, *Journal of Physics and Chemistry B* **106**, 4663 (2002).
81. k. J. Moreno *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry* **179**, 3805 (2006).
82. M. Glerup, O. F. Nielsen, and F. W. Poulsen, *Progress in Solid State Chemistry* **160**, 25 (2001).
83. R. S. Kumar, A. L. Cornelius, and M. F. Nicol, *Applied Physics Letters* **88**, 031903 (2006).
84. B. P. Mandal *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry* **180**, 2643 (2007).

85. H. C. Gupta and S. Brown, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **64**, 2205 (2003).
86. F. X. Zhang, J. Lian, and U. Becker, *Physical Review B* **76**, (2007).
87. C. Wan, Z. Qu, A. Du, and W. Pan, *Acta Materialia* **57**, 4782 (2009).
88. B. P. Mandal, P. S. R. Krishna, and A. K. Tyagi, *Journal of Solid State Chemistry* **183**, 41 (2010).
89. F. N. Sayed, V. Grover, and K. Bhattachayya, *Inorganic Chemistry* **50**, 2354 (2011).
90. B. P. Mandal, P. S. R. Krishna, and A. K. Tyagi, *Journal of Solid State Chemistry* **183**, 41 (2010).
91. B. P. Mandal, A. Dutta, S. K. Deshpande, and R. N. Basu, *J. Mater. Res.* (2009).
92. A. Banerji, B. P. Mandal, T. N. Siram, and A. K. Tyagi, *Solid State Communications* **151**, 321 (2011).
93. S. Singh, S. Saha, and S. Dhar, *Physical Review B* **77**, 054408 (2008).
94. B. V. Kumar, R. Velchuri, and V. R. Devi, *J. Sol. State Chem.* **184**, 264 (2011).
95. E. Granado, P. G. Pagliuso, and J. A. Sanjurjo, *Physical Review B* **60**, 6513 (1999).
96. N. E. Massa, R. S. Pregliasco, and A. Fainstein, *Phys. Stat. Sol.* **200**, 373 (2000).
97. S. Brown, H. C. Gupta, J. A. Alonso, and M. J. Martinez-Lope, *Physical Review B* **69**, 054434 (2004).
98. B. P. Mandal, N. Garg, S. M. Sharma, and A. K. Tyagi, *Journal of Solid State Chemistry* **179**, 1990 (2006).
99. F. W. Poulsen, M. Glerup, and P. Holtappels, *Solid State Ionics* **135**, 595 (2000).
100. J. Yang, Y. Su, and X. Liu, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **21**, 535 (2011).
101. K. Tanaguchi, T. Katsufuji, and S. Iguchi, *Physical Review B* **70**, 100401 (2004).
102. C. S. Knee, J. Holmlund, and J. Andreasson, *Physical Review B* **71**, 214518 (2005).
103. H. Sakai, K. Yoshimura, and H. Ohno, *Journal of Physics-Condensed Matter* **13**, L785 (2001).
104. J. S. Bae, H. K. Ko, and I. S. Yang, *Journal of the Korean Physical Society* **48**, 946 (2006).
105. J. S. Bae, I. S. Yang, and J. S. Lee, *Vibrational Spectroscopy* **42**, 284 (2006).

106. A. Grzechnik, R. Kaindl, and K. Freise, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68**, 382 (2007).
107. D. J. Arenas *et al.*, *Physical Review B* **82**, 214302 (2010).
108. A. Garbout *et al.*, *Journal of Raman Spectroscopy* **39**, 1469 (2008).
109. F. Rosi *et al.*, *Journal of Raman Spectroscopy* **40**, 107 (2009).
110. M. T. Vanderborre, E. Husson, and H. Brusset, *Spectrichim. Acta.* **37**, 113 (1980).
111. T. Hasegawa *et al.*, *J. Phys. Conf. Ser.* **200**, 012054 (2010).
112. M. Fischer *et al.*, *Physical Review B* **78**, (2008).
113. M. H. Chen, D. B. Tanner, and J. C. Nino, *Physical Review B* **72**, 054303 (2005).
114. R. L. Withers *et al.*, *J. Solid State Chemistry* **177**, 231 (2004).
115. G. S. Babu, M. Valant, A. Page, and A. Llobet, *Chemistry of Materials* **23**, 2619 (2011).
116. S. Kamba, V. Porokhonsky, and A. Pashkin, *Physical Review B* **101**, 104116 (2002).
117. Q. Wang, H. Wang, and X. Yao, *Journal of Applied Physics* **101**, 104116 (2007).
118. C. V. Raman and K. S. Krishnan, *Current Science* **74**, 381 (1998).
119. D. A. Long, *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules* (John Wiley & Sons, Bradford, 2002).
120. B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications* (VCH, Weinheim, 1995).
121. G. W. H. Hohne, W. Hemminger, and H. J. Flammershein, *Differential Scanning Colorimetry: An introduction for Practitioners* (Springer, Verlag, 1996).
122. M. Balkanski, *Handbook of semiconductors* North-Holland, 1980).
123. J. R. Reitz and F. J. Milford, *Foundations of Electromagnetic Theory* (Addison-Wesley, Massachusettes, 1960), Vol. 4.
124. H. S. Diniz-Pinto, Universität in Mainz, 2000.
125. A. Bystrom, *Arkiv for Kemi, Mineralogi och Geologi* **18A**, 1 (1945).
126. F. Jona, G. Shirane, and R. Pepinsky, *Physical Review* **98**, 903 (1955).
127. H. Nyman, S. Andersson, B. G. Hyde, and M. Okeeffe, *Journal of Solid State Chemistry* **26**, (1978).

128. A. W. Sleight, *Inorganic Chemistry* **9**, 1704 (1968).
129. E. Aleshin and R. Roy, *Journal of the American Ceramic Society* **18** (1962).
130. J. M. Long, P. M. Raccah, and J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin* **4**, 191 (1969).
131. B. C. CHAKOUMAKOS, *J. Sol. State Chem.* **53**, 120 (1984).
132. A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry* (Clarendon Press, 1984).
133. PANNETIE.J and J. Lucas, *Materials Research Bulletin* **5**, 797-& (1970).
134. D. L. Rousseau, R. P. Bauman, and S. P. S. Porto, *Journal of Raman Spectroscopy* **10**, 253 (1981).
135. Z. Teixeira, UNICAMP, 2005.
136. H. Wang *et al.*, *Journal of Applied Physics* **100**, (2006).
137. H. C. Gupta, S. Brown, N. Rani, and V. B. Gohel, *International Journal of Inorganic Materials* **3**, 983 (2001).
138. Y. Liu *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry* **182**, 2748 (2009).
139. P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis* (Blackwell Publishing Ltd, New Delhi, India, 2008).
140. F. Gervais and B. Piriou, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**, 2374 (1974).
141. A. Dias, C. W. A. Paschoal, and L. R. Moreira, 2003.
142. H. C. Gupta, J. Singh, S. Kumara, and N. Ranib, *Journal of Molecular Structure* **937**, 136 (2009).