



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

ARIEL NONATO ALMEIDA DE ABREU SILVA

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS NO COMPOSTO AURIVILLIUS



São Luís – MA

2012

ARIEL NONATO ALMEIDA DE ABREU SILVA

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS NO COMPOSTO AURIVILLIUS



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

ARIEL NONATO ALMEIDA DE ABREU SILVA

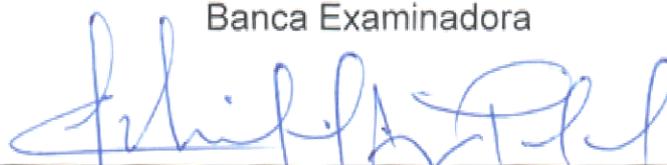
PROPRIEDADES VIBRACIONAIS NO COMPOSTO AURIVILLIUS



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.

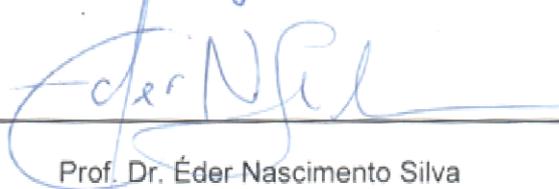
Aprovada em 28 / 03 / 2012

Banca Examinadora



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

Departamento de Física - UFMA



Prof. Dr. Éder Nascimento Silva

Departamento de Física - UFMA



Prof. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho

Departamento de Física - UFC

Silva, Ariel Nonato Almeida de Abreu.

Propriedades vibracionais no composto aurivillius $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ / Ariel Nonato Almeida de Abreu Silva. – São Luís, 2012.

128 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: Carlos William de Araújo Paschoal.

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

1. Ferroeletricidade. 2. Composto aurivillius – Propriedades vibracionais.
3. Espectroscopia Raman. I. Título.

CDU 537.226.4

Dedicatória

Aos meus pais Maria e Raimundo.

À minha esposa Lais.

À minha filha Arielly.

Aos meus irmãos.

Aos amigos.

*“Há aqueles que lutam um dia; e por isso são muito bons;
Há aqueles que lutam muitos dias; e por isso são muito bons;
Há aqueles que lutam anos; e são melhores ainda;
Porém há aqueles que lutam toda a vida; esses são os imprescindíveis”.*

(Bertold Brecht).

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por todas as maravilhas que tem operado em minha vida;

À meus pais, Raimundo Nonato da Silva e Maria Almeida de Abreu Silva pelo apoio e incentivo prestados ao longo da vida;

Aos meus irmãos, Ricardo, Danila, Urias, Caroline, Miriã e Uzis, pela união, pelo carinho, respeito e por sempre acreditarem em mim;

À minha esposa, Lais Gabrieli pelo companheirismo, paciência e compreensão que teve comigo durante este período atribulado de minha vida;

À minha filha, Arielly Sophie pelas alegrias que me proporciona;

Ao professor Dr. Carlos William de Araujo Paschoal primeiramente pela amizade incondicional, por sua generosidade intelectual, por sua humildade, pelos seus diversos ensinamentos que contribuíram de forma significativa para minha vida, pela motivação, pela paciência, pelas caronas...rsrs;

Ao prof. Edson pelas discussões, apoio e incentivo;

Ao prof. Dr. Eder Nascimento pelas discussões que muito contribuíram para o trabalho e por sua prontidão;

Ao prof. Dr. Michael Lufaso da University of North Flórida pela síntese e concepção das amostras;

A UFC pela disponibilização do laboratório espectroscopia para a realização das medidas Raman;

Ao prof. Dr. Manoel Messias pela generosidade de ter aberto as portas do Programa de Pós-graduação da UFMA para mim;

À Josy, da secretaria do Programa de Pós-graduação, por ter me atendido com eficiência e respeito todas às vezes que precisei de sua ajuda;

Ao amigo de todos os tempos e aventuras Rosivaldo, pela sua amizade, companheirismo, incentivo, apoio e pela sua solidariedade em momentos difíceis;

Ao amigo Rodolpho, que mesmo no pequeno tempo de convívio que tivemos conseguiu mostrar os reais valores de uma amizade verdadeira, pela sua atenção e pelas discussões físicas que tivemos;

Aos colegas do Laboratório de Espectroscopia de Impedância e Infravermelho: João Elias, Diego Barbosa, Ezequiel, Felipe, Ulises e Aldo pela troca de conhecimento, pelos momentos divertidos e pelo incentivo.

A Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior (CAPES), pela bolsa concedida durante a realização do projeto;

Resumo

No presente trabalho investigamos as propriedades vibracionais e dielétricas da cerâmica $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ (BFN) em função da temperatura através das técnicas de espectroscopia Raman e no Infravermelho (IR), além de dinâmica de rede. No que diz respeito aos modos Raman, foram observados quinze modos à temperatura ambiente, os quais foram classificados com base nos cálculos realizados por Dinâmica de Rede (LD). A análise do espectro Raman dependente da temperatura mostrou claramente a transição de fase ferroelétrica que ocorre em torno de 250°C para o BFN conforme previsto na literatura. As propriedades dielétricas assim como os modos Longitudinais (LO) e Transversais (TO) ópticos foram obtidos a partir do ajuste do espectro de refletividade do BFN à temperatura ambiente, onde encontramos a constante dielétrica estática $\epsilon_s = 30$, que é relativamente maior que o valor mínimo requerido para dispositivos passivos usados em circuitos eletrônicos de microondas ($\epsilon_s > 10$). Por fim, determinamos a perda dielétrica na região de microondas e a partir desta obtivemos um fator de qualidade $Q = 2040$ (10 GHz).

Abstract

In this work we investigated the vibrational and dielectric properties of the ceramic $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_9$ (BFN) at room temperature by using the Raman and infrared spectroscopic techniques along with classical lattice dynamics calculations. Concerning the Raman modes, fifteen vibrational modes at room temperature, were observed and classified based on performed lattice dynamics calculations. The temperature dependent Raman spectra showed clearly the ferroelectric phase transition in BFN at around 250°C , as discussed in the literature. The dielectric properties as well as Longitudinal (LO) and Transverse (TO) optical modes were obtained by adjusting the reflectivity spectrum of BFN at room temperature. We calculated static dielectric constant as $\epsilon_s = 30$, which is relatively larger than the minimum value required for passive devices used in microwave electronics ($\epsilon_s > 10$). Finally, we determined the dielectric loss in the microwave region yielding a quality factor $Q = 2040$ (10 GHz).

Sumário

LISTA DE TABELAS.....	13
LISTA DE FIGURAS.....	14
1 INTRODUÇÃO	16
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	28
2.1 Espectroscopia Vibracional	28
2.1.1 Vibrações de moléculas diatômicas	30
2.1.2 Vibrações de moléculas poliatômicas	34
2.1.3 Aspectos Computacionais	42
2.2 Teoria Clássica do Espalhamento Raman e Rayleigh	44
2.3 Espectroscopia no Infravermelho	50
2.3.1 Reflexão da luz em uma interface entre dois meios	51
2.3.2 Modelo Teórico da Constante Dielétrica	55
3 APARATOS EXPERIMENTAIS	62
3.1 Síntese	62
3.2 Espectroscopia Raman	63
3.3 Espectroscopia no infravermelho	65
4 ESTRUTURA CRISTALINA E TEORIA DE GRUPOS.....	67
4.1 Estrutura Aurivillius.....	67
4.1.1 Estrutura perovsqita.....	68
4.1.2 Estrutura Fluorita (CaF ₂).....	69
4.1.3 Intercrescimento das duas fases.....	69
4.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO Bi ₃ Fe _{0,5} Nb _{1,5} O ₉ A TEMPERATURA AMBIENTE.	75
4.2.1 Estrutura cristalina do Bi ₃ Fe _{0,5} Nb _{1,5} O ₉ à temperatura ambiente.....	75
4.2.2 Teoria de Grupos Aplicada a Estrutura do Bi ₃ Fe _{0,5} Nb _{1,5} O ₉ a Temperatura Ambiente. .	79
4.2.3 Fase A2 ₁ am (C2v12) e inclinações dos octaedros BO ₆	80
4.2.4 Previsão da estrutura cristalina do Bi ₃ Fe _{0,5} Nb _{1,5} O ₉ na fase Amam.....	84
4.2.5 Teoria de Grupos Aplicada a fase Amam do cristal Bi ₃ Fe _{0,5} Nb _{1,5} O ₉	88
4.2.6 Fase Amam (D2h17) e inclinações dos octaedros BO ₆	89
4.2.7 Previsão da estrutura cristalina do Bi ₃ Fe _{0,5} Nb _{1,5} O ₉ na fase I4/mmm.	91
4.2.8 Teoria de Grupos Aplicada a fase I4/mmm (D4h17) do cristal Bi ₃ Fe _{0,5} Nb _{1,5} O ₉	95
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	98

5.1	Espectro Raman do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ a temperatura ambiente.....	98
5.2	Espectro Raman do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ em função da temperatura	114
5.3	Espectro Infravermelho do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ a temperatura ambiente.	118
6	CONCLUSÕES.....	123
7	REFERÊNCIAS.....	126

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Parâmetros de rede para diversos compostos tipo Aurivillius que apresentam estrutura ortorrômbica e cristalizam no grupo espacial $A2_1am$	17
Tabela II: Estrutura cristalina do $Bi_3Fe_{0.5}Nb_{1.5}O_9$ à temperatura ambiente.	75
Tabela III: Distâncias interatômicas do $Bi_3Fe_{0.5}Nb_{1.5}O_9$	77
Tabela IV: Distribuição dos modos normais de vibração para o $Bi_3Fe_{0.5}Nb_{1.5}O_9$ à temperatura ambiente.	79
Tabela V: A simetria da fase distorcida $Cmc2_1$ devido às inclinações dos octaedros na estrutura cristalina com um número par de camadas de octaedros na camada de perovskita.	82
Tabela VI: Parâmetros de rede refinados para estrutura do $Ba_{0.375}Pb_{0.625}Bi_2Nb_2O_9$	84
Tabela VII: Coordenadas atômicas da estrutura $Ba_{0.375}Pb_{0.625}Bi_2Nb_2O_9$ à temperatura de 400 °C.	85
Tabela VIII: Previsão das Coordenadas atômicas da estrutura $Bi_3Fe_{0.5}Nb_{1.5}O_9$	86
Tabela IX: Correlação dos sítios das fases $Cmc2_1$ e $Cmcm$ do $Bi_3Fe_{0.5}Nb_{1.5}O_9$	86
Tabela X: Distribuição dos modos normais de vibração para o $Bi_3Fe_{0.5}Nb_{1.5}O_9$ na fase $Amam$	88
Tabela XI: A simetria da fase distorcida $Cmcm$ devido às inclinações dos octaedros na estrutura cristalina com um número par de camadas na camada de perovskita.	89
Tabela XII: Coordenadas atômicas da estrutura $Ba_{0.375}Pb_{0.625}Bi_2Nb_2O_9$ à temperatura de 600 °C.	92
Tabela XIII: Coordenadas atômicas da estrutura protótipo do BFN.	93
Tabela XIV: Correlação dos sítios das fases $Cmcm$ e $I4/mmm$ do $Bi_3Fe_{0.5}Nb_{1.5}O_9$	93
Tabela XV: Distribuição dos modos normais de vibração para o $Bi_3Fe_{0.5}Nb_{1.5}O_9$ na fase $I4/mmm$	95
Tabela XVI: Modos observados para o BFN a temperatura ambiente.	100
Tabela XVII – Constantes de força utilizadas para a dinâmica de rede no BFN à temperatura ambiente.	102
Tabela XVIII: Modos observados para o BFN a temperatura ambiente.	112
Tabela XIX: Parâmetros de dispersão obtidos para o melhor ajuste da curva de refletividade do composto BFN.	120

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da camada de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ que aparece na estrutura tipo Aurivillius. Pode-se notar as pirâmides com forma BiO_4 que aparecem na estrutura.	18
Figura 2: Para uma molécula com N átomos, é necessário um total de 3N coordenadas para descrever a posição dos átomos na molécula. Como aqui existem três átomos, então existem $3 \times 3 = 9$ graus de liberdade.	29
Figura 3: Modelo de um oscilador harmônico, uma massa m conectada por um fio de constante de força f	30
Figura 4: Modelo de um oscilador harmônico, duas massas m_1 e m_2 conectadas por um fio de constante de força f	32
Figura 5: Representação dos níveis de energia para um potencial anarmônico, sobreposto de um potencial harmônico.	33
Figura 6. Radiação eletromagnética de frequência ω_1 incidindo sobre um corpo.	44
Figura 7. Espectro Raman e Rayleigh do tetracloreto de carbono (líquido).	49
Figura 8: Esquema de configuração do espectrômetro de Jobin-Yvon modelo T64000.	63
Figura 9: Detalhamento dos substratores e espectrógrafo de Jobin-Yvon modelo T64000.	64
Figura 10: Diagrama mostrando os principais componentes de um espectrômetro FTIR.	66
Figura 11: Arranjo experimental montado para as medidas de refletância no infravermelho.	66
Figura 12: Estrutura ideal perovskita.	68
Figura 13: Vista em perspectiva de uma estrutura fluorita – visualização de uma camada Bi_2O_2	69
Figura 14: Plano aniônico das estruturas tipo Perovskita (a) e Fluorita (b).	70
Figura 15: Fase Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	71
Figura 16: Representação da estrutura Aurivillius em termos do déficit de cátions.	74
Figura 17: Estrutura cristalina do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ vista aproximadamente ao longo do plano 1,-1,0 (esquerda) e 1,1,0 (direita). As grandes esferas cinza representam os átomos de Bi, as pequenas esferas pretas são O, as pequenas esferas cinza representam Fe e Nb desordenados sobre o mesmo sítio.	76
Figura 18: Representação esquemática da inclinação dos octaedros BO_6 para acomodar os cátions Bi (vermelho) na camada de perovskita.	78
Figura 19: Na figura estão esquematizados os quatro tipos de tilts em camadas e em octaedros compartilhando o vértice: (a) $(0\psi 0)$; (b) $(0\Phi 0)$; (c) $(0\psi_2 0)$; (d) $(0\Phi_2 0)$. Os três primeiros tipos podem aparecer em cristais com mono camadas tipo A_2BX_4 e A_2BX_6 . O último aparece em camadas que compartilham octaedros pelo vértice.	81
Figura 20: Estrutura com grupo espacial resultante $\mathbf{C2v12}$ devido à superposição de $(\Phi\Phi 0)(\Phi\Phi 0)$ com $(00\psi_2)$ $(00\psi_2)$	83
Figura 21: Estrutura do $\text{Ba}_{0,375}\text{Pb}_{0,625}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ à temperatura ambiente. Esta estrutura cristaliza no grupo espacial $\mathbf{A2_1am}$ (no <i>setting</i> padrão $\mathbf{Cmc2_1}$) e é isoestrutural do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$	83
Figura 22: Estrutura protótipo do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ na fase \mathbf{Amam}	87
Figura 23: Estrutura com grupo espacial resultante $\mathbf{D2h17}$ devido as inclinações $(\Phi\Phi 0)(\Phi\Phi 0)$, onde m são os planos espelhos formados para esta simetria.	90
Figura 24: Estrutura do $\text{Ba}_{0,375}\text{Pb}_{0,625}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ para o grupo espacial \mathbf{Amam} (na representação padrão \mathbf{Cmcm}), o qual o BFN é isoestrutural.	91

Figura 25: Estrutura protótipo do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ na fase $I4/mmm$	94
Figura 26– Diagrama de correlação entre os grupos fatores da estrutura Aurivillius $I4/mmmD4h$, a estrutura intermediária $Amam D2h$, e a estrutura ortorrômbica a temperatura ambiente $A21amC2v$	96
Figura 27– Diagrama de correlação entre os grupos fator da estrutura Aurivillius $I4/mmmD4h$ e a estrutura ortorrômbica a temperatura ambiente $A21amC2vv$	97
Figura 28: Espectro de fônons ativos no espectro Raman para o $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ a temperatura ambiente.....	99
Figura 29: Representação dos movimentos dos átomos O4 e O5 no plano ab.....	103
Figura 30: Modos tipo estiramento dos octaedros $(\text{Fe/Nb})\text{O}_6$ (a) estiramento fora de fase dos octaedros (b) estiramento em fase dos octaedros $(\text{Fe/Nb})\text{O}_6$	104
Figura 31: (a) Vibrações dos íons Bi1 na camada de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ (b) vibrações dos íons O1 contra Bi2 na camada de perovsquita.....	105
Figura 32: Movimento dos átomos de oxigênio que ocupam os ápices dos octaedros $(\text{Fe/Nb})\text{O}_6$ (a), (c), (e) e (f) representam o movimento dos átomos dos ápices dos octaedros fora de fase (b) e (d) representam o movimento dos átomos dos ápices dos octaedros em fase.....	106
Figura 33: Vibrações dos íons O3 na camada de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$	106
Figura 34: Representação dos modos internos do octaedro $(\text{Fe/Nb})\text{O}_6$. (a) e (b) representam flexões das ligações O-(Fe/Nb)-O.....	107
Figura 35: Vibrações dos íons O1 ao longo do eixo c (a) vibrações em fase dos íons O1 (b) vibrações fora de fase dos íons O1.....	107
Figura 36: Vibrações dos íons de Bi1 na camada de perovsquita e vibrações dos íons O2 ao longo do plano ab.....	108
Figura 37: Modo tipo rocking do octaedro $(\text{Fe/Nb})\text{O}_6$	109
Figura 38: Vibrações dos íons Bi1 e O5 na camada de perovsquita.....	109
Figura 39: Vibrações dos íons de Bi1 na camada de perovsquita.....	110
Figura 40: Vibrações dos íons de Bi na camada de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$	111
Figura 41: Evolução do espectro Raman do BFN com a temperatura.....	114
Figura 42: Dependência dos modos Ramans da temperatura.....	115
Figura 43: Dependência da temperatura da área integrada, largura e número de onda da banda Raman de número de onda 832 cm^{-1}	115
Figura 44: Variação da área normalizada com a temperatura para números de onda de três regiões do espectro.....	117
Figura 45: Espectro de refletividade do BFN na região IR a temperatura ambiente.....	119
Figura 46: Comparação entre as constantes ópticas pelo método KKG e IRFIT (a) Espectro da parte real da constante dielétrica, (b) parte imaginária da constante dielétrica e (c) Espectro da constante dielétrica recíproca.....	122

1 INTRODUÇÃO

Em 1949, Aurivillius investigou pela primeira vez a estrutura de uma série de óxidos de bismuto com fórmula geral $\text{Bi}_2\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ (com m sendo um inteiro, usualmente na faixa de 1 a 5) [1]. Estes compostos, os quais são também conhecidos como Ferroelétricos Lamelares de Bismuto (FLB), ou ferroelétricos de estrutura Aurivillius, consistem de m camadas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ intercaladas com $(m-1)$ camadas de perovskita tendo composição $[\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m-1}]^{2-}$ [1]. Normalmente A é um cátion grande monovalente, divalente ou trivalente; B é um cátion pequeno trivalente, tetravalente, pentavalente ou hexavalente e m corresponde ao número de camadas de perovskita contendo octaédros BO_6 entre as camadas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$. Pouco tempo depois, Smolenski e Subbarao [2-4] identificaram estes materiais ferroelétricos como promissores para aplicações tecnológicas, levando a numerosos estudos (durante os anos 1960 e início dos anos 1970) sobre a preparação e propriedades eletrônicas destes óxidos. Um grande número desses estudos iniciais foi objeto de revisão por Subbarao [5] em 1973. Os óxidos tipo Aurivillius apresentam uma grande variabilidade na estequiometria do cátion metálico, apresentando facilidade para o controle sistemático de suas propriedades físicas. Os cátions que ocupam o sítio A podem ser Ca, Sr, Ba, Pb, Bi, Na, íons terra rara, ou misturas desses, enquanto os sítios octaedrais B invariavelmente, contém, pequenos cátions com estados de valência altos tais como Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} ou Mo^{6+} . Devido a grande importância desses materiais, Thompson *et al.* realizaram estudos detalhados usando técnicas com alta resolução estrutural dos óxidos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ e $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ [6-8]. Estes estudos mostraram que o trabalho anterior de Aurivillius [1] não resolveu pequenas distorções estruturais que são importantes na determinação das propriedades ferroelétricas desses óxidos. A maioria dos óxidos com $m = 2$ (fórmula geral

ABi₂B₂O₉), mostram pequenas distorções, resultando em simetria ortorrômbica, embora alguns adotaram a estrutura arquetípica tetragonal [7]. As estruturas ortorrômbicas são geralmente descritas por um grupo espacial A2₁am, com a e $b \approx 5 \text{ \AA}$ e $c \approx 25 \text{ \AA}$ (ver Tabela I), com quatro fórmulas por célula unitária e os átomos são distribuídos em oito posições cristalográficas não equivalentes. O Átomo A e um átomo de oxigênio ocupam as posições especiais 4a, enquanto o restante dos oxigênios e átomos do tipo B ocupam as posições gerais 8b.

Tabela I: Parâmetros de rede para diversos compostos tipo Aurivillius que apresentam estrutura ortorrômbica e cristalizam no grupo espacial A2₁am.

Compostos	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Bi ₃ Fe _{0.5} Nb _{1.5} O ₉	5,47016	5,43492	25,4232
Bi ₃ TiNbO ₉	5,4248	5,3864	25,0393
Bi ₂ SrNb ₂ O ₉	5,5193	5,5148	24,0857
Bi ₂ CaNb ₂ O ₉	5,4833	5,4423	24,8984
SrBi ₂ Ta ₂ O ₉	5,5272	5,5218	25,0275
CaBi ₂ Ta ₂ O ₉	5,4659	5,4318	24,9619
Bi _{2.5} Na _{0.5} Ta ₂ O ₉	5,4763	5,4478	24,971
BaBi ₂ Nb ₂ O ₉	5,567	5,567	25,634
Bi _{2.5} Na _{0.5} Nb ₂ O ₉	5,4937	5,4571	24,9169
Bi _{2.5} K _{0.5} Nb ₂ O ₉	5,5005	5,4958	25,252

Acreditava-se há certo tempo atrás que não seria possível substituir outros cátions na camada de [Bi₂O₂]²⁺ sem destruir a estrutura tipo Aurivillius [3,4]. As camadas de [Bi₂O₂]²⁺ são compostas de uma rede quadrada planar de ânions de oxigênio com cátions Bi³⁺, alternadamente acima e abaixo do plano formando pirâmides quadradas BiO₄ (ver Figura 1). O ambiente de coordenação assimétrica dos cátions Bi é devido à atividade estereoquímica do par de elétrons isolados 6s². É devido a este ambiente distorcido que é pensado para limitar a substituição dos cátions nas camadas [Bi₂O₂]²⁺. Recentemente, foi

estabelecido que outros cátions com pares de elétrons isolados estereoquimicamente ativos, como Sn^{2+} , Sb^{3+} , Pb^{2+} ou Te^{4+} podem ser introduzidos, pelo menos em parte, nas camadas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ [9-14].

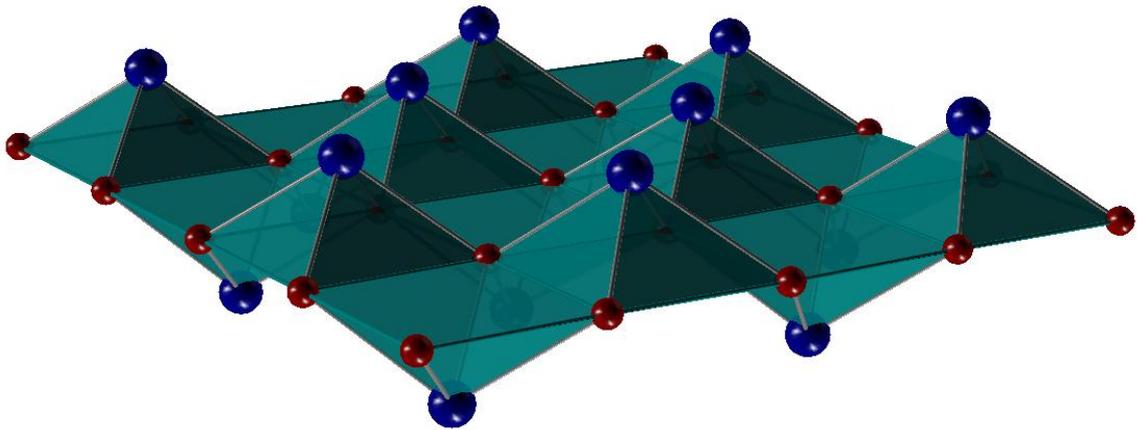


Figura 1: Representação da camada de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ que aparece na estrutura tipo Aurivillius. Pode-se notar as pirâmides com forma BiO_4 que aparecem na estrutura.

A estrutura tipo Aurivillius tem recebido notável atenção nos últimos anos por se tratar de uma estrutura com forte potencial tecnológico. Por se tratarem de materiais multiferróicos, que exibem simultaneamente pelo menos duas ordens ferróicas (ferromagnetismo e ferroeletricidade), em uma única fase, têm atraído considerável atenção devido as suas favoráveis propriedades para aplicação em dispositivos multifuncionais [15,16]. Adicionalmente, estes compostos apresentam interações entre propriedades eletrônicas e magnéticas e são, portanto, importantes para aplicações avançadas tais como dispositivos magneto-elétricos (ME); i.e., sensores que convertem variações do campo magnético para sinais elétricos e vice-versa [17]. Esses materiais multifuncionais revelam um

acoplamento entre fenômenos cooperativos tais como ferroeletricidade e ferromagnetismo. Contudo, compostos multiferróicos de única fase são raros devido à mútua exclusão do ordenamento ferroelétrico e ordenamento magnético [18,19]. Nos últimos anos diversos compostos tipo Aurivillius tais como $\text{Bi}_8\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$, $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ e $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$, têm sido reportados por apresentarem simultaneamente ordenamento elétrico e magnético [20,21]. A possibilidade de manipular as propriedades magnéticas ou dielétrica de um único material por um campo elétrico aplicado ou magnético, respectivamente, abrem possibilidades para aplicações em dispositivos totalmente novos em microeletrônica e armazenamento de dados [18,22,23]. Somente alguns compostos são conhecidos por apresentar a coexistência de ferromagnetismo (ou ferrimagnetismo), ferroeletricidade e acoplamento magnetoelétricos [18]. Esses incluem compostos perovskitas relacionados tais como BiFeO_3 [18,24], BiMnO_3 [25], YMnO_3 [26], TbMnO_3 [27], HoMnO_3 [28] e $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ [12]. Compostos com estrutura tipo Aurivillius também são conhecidos por apresentarem propriedades adequadas para aplicações tais como memória acesso aleatório não-volátil.

A técnica de espalhamento Raman tem se mostrado uma ferramenta poderosa para a caracterização vibracional em condições normais e extremas de temperatura e pressão como, por exemplo, de cerâmicas e monocristais em geral. Esta técnica traz a possibilidade de se estudar diversos efeitos em sólidos, tais como; transição de fase [29], dopagem [30,31], comportamento dos fônons, dentre outros. Esta técnica vem sendo largamente utilizada no estudo de materiais promissores para o avanço da tecnologia, em especial materiais que apresentam estrutura tipo Aurivillius, por se tratar de um composto com forte apelo tecnológico como foi dito anteriormente. Dessa forma, diversos autores

têm-se apropriado desta técnica para investigar as propriedades vibracionais de composto tipo Aurivillius.

Assim, Ling *et al.* [32] investigaram por espectroscopia Raman a cerâmica $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (SBT). A partir da análise do espectro Raman do SBT como função da temperatura, Ling [32] *et al.* perceberam que existe uma dependência entre as vibrações da rede e a estrutura do material. Eles dividiram o espectro Raman do SBT em quatro bandas: I, II, III e IV onde; a banda I foi associada a dois diferentes sítios de Bi [33,34], a banda em 105 cm^{-1} foi correlacionada com os movimentos dos cátions Bi^{3+} na camada rígida $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, enquanto que os modos acima de 105 cm^{-1} foram associados ao movimento Bi^{3+} na camada de perovskita. A última banda Raman, a banda IV, foi assinada como responsável pelo estiramento simétrico O - Ti - O, enquanto que as bandas II e III foram relacionadas com diferentes vibrações de flexão e rotação do octaedro de TiO_6 [35]. A partir da análise da posição dos modos e largura dos modos como funções da temperatura observaram que existe uma anomalia próximo a 273 K. De onde, também, concluíram que a anarmonicidade desses modos tem forte influência sobre a largura dos modos. Dessa forma, propuseram que a contribuição deste efeito para largura dos modos seria dado pela equação abaixo.

$$\Gamma = a + bT + c \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. 1}$$

sendo a , b , e c parâmetros ajustáveis, Γ é a largura dos modos, k_B é a constante de Boltzman, ω é a frequência dos fônons relacionada ao modo e T a temperatura absoluta. Dessa forma, o termo a reflete a contribuição da vibração harmônica, que podem ser determinada pela largura para temperaturas muito baixas [36]; enquanto o termo bT corresponde a contribuição de vibrações anarmônicas. Portanto, as larguras dos modos no SBT fornecem

informações acerca do potencial anarmônico. Por fim, a partir do ajuste da largura dos modos observaram que o modo em torno de 312 cm^{-1} é menos anarmônico que aquele em torno de 464 cm^{-1} .

As propriedades ferroelétricas de compostos com estrutura tipo Aurivillius são notavelmente influenciadas pela flutuação da composição na camada de bismuto e perovskita. Muitas pesquisas têm sido relatadas na literatura com o objetivo de melhorar as propriedades ferroelétricas desses compostos. Em particular a dopagem com diversos óxidos metálicos foi uma abordagem eficaz para melhorar tais propriedades [37]. A técnica Raman tem se mostrado uma técnica simples e eficaz, para investigar os efeitos da substituição de íons em compostos com estrutura tipo Aurivillius. Yafeng *et al.* [38] investigaram a microestrutura da cerâmica $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{TiNbO}_9$ (NBTN-x), com $x \leq 0,75$ por espectroscopia Raman e difração de raios-X. Eles observaram por difração de raios-x que a cerâmica $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ (BTN) apresenta uma fase ortorrômbica, enquanto as amostras com 0,75 de Nd^{3+} apresentam a fase tetragonal. O espectro Raman para as amostras de NBTN-x foram investigados na faixa de $10 - 1000\text{ cm}^{-1}$. Os modos de fônons mais intensos foram observados nas posições em torno de: 62, 84, 109, 214, 330, 548, 837 cm^{-1} e alguns picos de baixa intensidade. De acordo com Qian Yafeng *et al* [38], os modos do NBTN-x podem ser classificados como modos do octaedro de $(\text{Nb,Ti})\text{O}_6$ e movimento dos cátions de Bi^{3+} na rede. Assim, o modo em 62 cm^{-1} foi associado às vibrações dos íons de Bi^{3+} nas camadas de Bi_2O_2 [39-41], e os modos em, aproximadamente, 84 e 109 cm^{-1} foram associados às vibrações do Bi^{3+} nos sítios A da camada de perovskita do NBTN-x. Os modos que aparecem acima de 200 cm^{-1} foram relacionados às vibrações do grupo octaedral $(\text{Nb,Ti})\text{O}_6$. Sendo que a banda próxima a 230 cm^{-1} representa o modo tipo *rocking* do octaedro; e as bandas na

faixa de 200 – 400 cm^{-1} foram assinadas como sendo flexões das ligações O-Ti-O. A forte característica para os modos na faixa de 529-563 cm^{-1} foi classificada como excursão em sentidos opostos dos átomos de oxigênio que ocupam os vértices do octaedro (ao longo dos eixos x e y); e a banda próxima a 833 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento simétrico do octaedro (Nb,Ti)O₆ [42]. Os autores observaram ainda, através do espectro Raman do NBTN-x, que a substituição dos cátions Nd³⁺ pelos de Bi³⁺ nos sítios A das camadas de perovskita é maior do que nas camadas de [Bi₂O₂]²⁺, que é contrário ao caso do La³⁺ dopado com Bi₃TiNbO₉. Analisaram a variação da frequência dos modos em aproximadamente 60, 80, 120, 230, 360 e 850 cm^{-1} como função da fração de Nd-x ($x \leq 0,75$). Quando $x \leq 0,75$, o modo 62 cm^{-1} originado dos deslocamentos de Bi³⁺ nas camadas de Bi₂O₂ não revela variação durante a substituição do Nd, por outro lado, os modos de 80 e 120 cm^{-1} , associados com vibrações de Bi³⁺ nas camadas de perovskita, sofrem grande mudança durante a substituição do Nd. Dessa forma, os autores concluíram que Nd³⁺ prefere localizar-se nos sítios A das camadas de perovskita, e não são incorporados nas camadas de Bi₂O₂ com a fração de Nd³⁺ variando na faixa de 0-0,75.

O efeito da dopagem na cerâmica Bi_{3-x}La_xTiNbO₉ (LBTN-x), com $x \leq 1$, foi investigada por espectroscopia Raman por Zhi-Young Zhou *et al.* [30], e correlacionada com as propriedades dielétricas apresentadas pelo material. Os autores observaram que para diferentes frações x de La, o LBTN-x exibiu distintas propriedades ferroelétricas. Quando x = 0,00; 0,25 e 0,50; o LBTN-x é um ferroelétrico normal, e quando $x > 0.5$ o composto torna-se um ferroelétrico relaxor. O espectro Raman foi utilizado para verificar o efeito da dopagem associado ao fenômeno relaxor. A partir da análise do espectro Raman do LBTN-x para temperatura ambiente, observaram que, para x=0, o espectro exibiu modos mais intensos

nas posições 63, 85, 110, 227, 545, 833 cm^{-1} e alguns picos mais fracos. A fim de se obter uma interpretação precisa a despeito dos efeitos da concentração sobre o espectro Raman, Zhi-Young Zhou *et al.* [30] classificou os modos em acordo com resultados prévios da literatura [39-41], atribuindo ao modo em 63 cm^{-1} às vibrações do Bi^{3+} nas camadas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, e os modos que aparecem em, aproximadamente, 85 e 110 cm^{-1} , à vibrações do Bi^{3+} nas camadas de perovskita da cerâmica LBTN-x. Os modos que aparecem acima de 200 cm^{-1} foram associados ao octaedro $(\text{Nb,Ti})\text{O}_6$. Sendo a banda, próximo a 227 cm^{-1} , associada ao modo rocking do octaedro; e a banda em 545 cm^{-1} relacionada à excursão em sentidos opostos dos átomos de oxigênio do ápice dos octaedros. Por fim, a banda de 833 cm^{-1} foi descrita para ser responsável pelo estiramento simétrico do $(\text{Nb, Ti})\text{O}_6$. Segundo Zhi-Young Zhou *et al.* [30] quando $x \leq 0,5$, o modo “rígido” (*hard*) em 63 cm^{-1} , originado dos deslocamento de Bi^{3+} nas camadas de Bi_2O_2 , não mostra variação durante a adição de La no composto $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$. Por outro lado, os modos em 85 cm^{-1} e 110 cm^{-1} , associados às vibrações Bi^{3+} na camada de perovskita, sofrem grande variação durante o incremento de La. Indicando que substituição do La sobre a camada de perovskita é maior do que na camada de Bi_2O_2 . No entanto, quando se aumenta a quantidade de La ($x > 0,5$) no composto $\text{Bi}_{3-x}\text{La}_x\text{TiNbO}_9$, observa-se que as variações nos modos em 110 cm^{-1} são pequenas e o modo em 85 cm^{-1} desaparece, o que indica que alguns íons de La^{3+} preferem, neste caso, incorporar no lugar dos Bi^{3+} nas camadas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$. Dessa forma, os autores, atribuíram o comportamento relaxor do LBTN-0,075 e LBTN-0,5 à desordem induzida pela substituição do Bi^{3+} nas camadas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$.

A técnica Raman tem sido largamente utilizada, também, para investigar transição de fase em diversos compostos com estrutura tipo Aurivillius. Por exemplo, H.

Idink *et al.* [29] investigaram por espectroscopia Raman a transição de fase em baixas temperaturas para o titanato de bismuto, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Os autores observaram um drástico estreitamento das linhas Ramans na faixa de temperatura de 295K a 80K. E também verificaram que novas linhas surgiram durante o resfriamento do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. A banda em torno de 850 cm^{-1} foi escolhida para ser analisada devido ao fato de se tornar mais intensa e mais estreita. De onde concluíram que a localização desta banda é praticamente independente da temperatura, e as larguras são cerca de 20 cm^{-1} para 80 K e 40 cm^{-1} para temperatura ambiente. Por outro lado, perceberam que a intensidade da banda diminuiu drasticamente com o aumento temperatura em cerca de 150 K e a altas temperaturas praticamente permanece constante. Além disso, investigaram, para os modos de baixa frequência, a dependência da largura e intensidade com a variação de temperatura. Concluindo que a grande mudança nas larguras e intensidades, na faixa de temperatura de 150 – 200 K, são um forte indício de uma sutil transição de fase monoclinica para fase ortorrômbica. Sendo que, na mesma faixa de temperatura, mudanças nas propriedades dielétricas (constante dielétrica, campo coercivo e polarização espontânea) foram reportadas anteriormente para o $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [43-45].

Graves *et al.* [42] também investigaram, por espectroscopia Raman, as diversas fases que a estrutura tipo Aurivillius pode apresentar. Onde consideraram o espectro Raman de diversas estruturas tipo Aurivillius com $m = 1 - 4$, tais como: Bi_2MoO_6 , Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_4\text{BaTi}_4\text{O}_{15}$. A partir da análise do espectro Raman com a variação de temperatura observaram que os monocristais de Bi_2WO_6 e Bi_2MoO_6 apresentam similar transição de fase, sendo que para ambos, a transição está correlacionada ao *splitting* dos modos E_g em duas componentes. A fim de classificar os

modos observados experimentalmente para tais compostos (Bi_2WO_6 e Bi_2MoO_6), os autores fizeram o estudo de Raman polarizado nestas estruturas. Investigaram as tendências do espectro Raman para o Bi_2WO_6 e Bi_2MoO_6 considerando os efeitos da substituição do cátion (Mo, W). Onde, observaram que o comportamento dos modos no espectro sofre pequenas alterações para este tipo de substituição.

Particularmente, no sistema de $\text{Bi}_3\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, uma nova fase ternária $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ foi observada [46,47]. O óxido, que é nosso objeto de estudo no presente trabalho, apresenta uma estrutura tipo Aurivillius com grupo espacial não centrossimétrico $A2_1am$ ($a=5,47016(9)$ Å, $b=5,43492(9)$ Å, $c=25,4232(4)$ Å), semelhante a outras estruturas tipo Aurivillius que exibem ferroeletricidade. A estrutura do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ será discutida com mais detalhes na seção 4.2. Os compostos Aurivillius com fórmula $\text{ABi}_2\text{M}_2\text{O}_9$ ($A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$; $M=\text{Nb}, \text{Ta}$) comumente cristalizam no grupo espacial não centro simétrico $A2_1am$ para temperatura ambiente e diversos estudos tem focado em suas transições de fase, estrutura e propriedades elétricas [48-52]. Soluções sólidas de $\text{Bi}_{3-x}\text{La}_x\text{TiNbO}_9$ ($0 \leq x \leq 0,8$) foram encontradas para cristalizar no grupo espacial $A2_1am$ [53]. Uma fase intermediária tem sido encontrada para cristalizar no grupo espacial $Amam$ para $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{0,85}\text{Bi}_{2,1}\text{Ta}_2\text{O}_9$, e $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x=0,375, 0,625$) [54-56]. A fase $Amam$ difere da $A2_1am$ uma vez que a inclinação dos octaedros ocorre ao longo de um único eixo, ao invés de múltiplos eixos, como ocorre na $A2_1am$. As estruturas distorcidas desses membros em alta temperatura comumente cristalizam no grupo espacial tetragonal $I4/mmm$. As diferentes estruturas exibidas para membros $m = 2$ são de particular importância, porque as fases de alta simetria são paraelétricas, enquanto que a forma $A2_1am$ não é centrossimétrica e pode apresentar ferroeletricidade.

No que tange as propriedades magnéticas e dielétricas do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_9$ (BFN), Lufaso *et al.* [47] foram os primeiros a investigar tais propriedades. Segundo Lufaso *et al.* o composto é paramagnético sem nenhuma indicação de transição de fase magnética. Eles observaram que a lei de Curie-Weiss não é obedecida na faixa de temperatura de 100 a 300 K. Paramagnetismo é comum em compostos tipo Aurivillius. Por exemplo, o $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{MnO}_{12-\delta}$ apresenta comportamento paramagnético quando o Mn estava localizado em um único sítio cristalográfico [20], e o $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.4}\text{La}_{0.6}\text{Nb}_2\text{MnO}_{12}$ foi relatado para exibir comportamento tipo *spin-glass* [56]. Eles perceberam que a extrapolação do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura, para o BFN, resultou em um intercepto negativo, concluindo que interações antiferromagnéticas estão presentes. Com relação às propriedades dielétricas, Lufaso *et al.* [47] fizeram medições das propriedades dielétricas e resistividade elétrica, e estas exibiram uma anomalia no intervalo de 523 a 533K que sugere uma transição de fase ferroelétrica. Para 1, 10 e 100 kHz, uma diminuição na permissividade relativa é observada entre 523 e 533K. A 1 MHz, a diminuição da permissividade relativa não é mais evidente, e há uma mudança notável na permissividade com a frequência. Uma similar dependência da frequência com a permissividade relativa também foi observada em outros óxidos onde a amostra torna-se predominantemente condutora [46] e [57].

Como vimos, compostos que apresentam estrutura do tipo Aurivillius são promissores devido suas interessantes propriedades físicas e favoráveis aplicações tecnológicas. Entre eles destacamos o BFN, que por ser multiferróico, possui forte potencial tecnológico. Entretanto, por se tratar de um material novo, este foi pouco estudado até o momento. Sendo assim, o presente trabalho visa estender a compreensão das propriedades físicas do BFN, com ênfase nas propriedades vibracionais e dielétricas. Para este fim,

utilizamos as técnicas experimentais de Espectroscopia Raman e no Infravermelho e para análise dos fônons realizamos cálculos de dinâmica de rede.

Assim, o capítulo seguinte (Capítulo 2) destina-se à familiarização com as técnicas empregadas, bem como com a teoria por trás das mesmas, enquanto que no Capítulo 3 descrevemos a síntese da amostra e o mecanismo de funcionamento dos aparatos empregados nas medidas experimentais. Além disso, como a análise dos fônons envolve o uso da teoria de grupos, no Capítulo 4 será apresentado, após a descrição da estrutura cristalina do BFN, a aplicação desta teoria para as três fases do composto. Já no capítulo 5 serão apresentadas as discussões gerais com base nos resultados obtidos. E por fim, no Capítulo 6 estão sumarizadas as conclusões obtidas a partir deste trabalho, assim como as perspectivas futuras.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Espectroscopia Vibracional

Praticamente tudo que conhecemos sobre a matéria vem de sua interação com a radiação eletromagnética. Quando se incide radiação eletromagnética em uma molécula pode ocorrer absorção ou espalhamento dessa radiação. A espectroscopia vibracional estuda o comportamento dessas vibrações moleculares observando-se a absorção ou espalhamento dessa radiação. Como será discutido na seção 2.2, o espalhamento de uma radiação monocromática na molécula pode ser elástico ou inelástico, o espectro Raman é devido ao espalhamento inelástico dessa radiação.

Os átomos em uma molécula nunca estão imóveis, mesmo a baixas temperaturas. É fato que em um sólido em baixas temperaturas (próximo zero absoluto), os átomos estão vibrando em torno de suas posições de equilíbrio. A amplitude das oscilações é apenas da ordem de 10^{-11} a 10^{-12} metros, enquanto suas frequências vibracionais correspondem à região das radiações infravermelhas.

As moléculas são formadas por átomos que possuem certa massa e são ligados por ligações elásticas entre si. Como será visto na seção 2.1.2, todos os movimentos dos átomos, uns em relação aos outros, são caracterizados por modos normais de vibração. Assim, o movimento de todos os átomos em uma molécula são superposições desses modos normais de vibração [58], em que todos os átomos vibram na mesma fase e frequência normal.

Em uma molécula poliatômica (não-linear) existirão $3N-6$ modos normais de vibração que definem seu espectro vibracional. Tal espectro tem uma forte dependência das massas dos átomos, do arranjo geométrico da estrutura molecular e intensidade da força

das ligações químicas [59]. Quando os átomos ou moléculas da rede se juntam para formar um cristal, podemos definir novas características vibracionais que são diferentes daquelas de quando tratamos a molécula individualmente. Sendo assim, na seção 2.1.1 faremos uma abordagem simplificada das vibrações em moléculas diatômicas utilizando o modelo clássico do oscilador harmônico simples, onde utilizaremos as equações de Newton para determinar as equações de movimento para a molécula. Na seção 2.1.2 faremos uma abordagem das propriedades vibracionais em moléculas poliatômicas, para isso utilizaremos as equações de Lagrange para determinar as equações de movimento da molécula. Por fim na seção 2.4 discutiremos as vibrações de redes e fônons.

A espectroscopia vibracional envolve diversas técnicas para observação do espectro vibracional das moléculas, dentre as quais, as mais importantes são: Espectroscopia no Infravermelho (IR) e a Espectroscopia Raman. Como serão discutidas na seção 2.2, a depender da natureza da vibração, que é determinada pela simetria da molécula, as

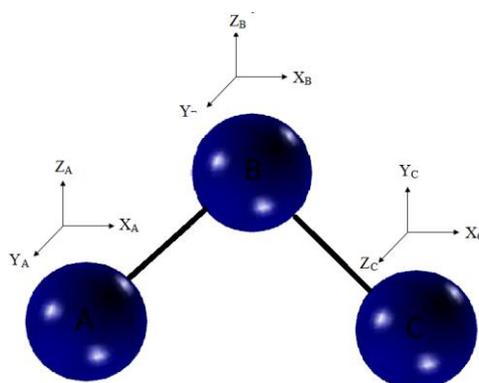


Figura 2: Para uma molécula com N átomos, é necessário um total de $3N$ coordenadas para descrever a posição dos átomos na molécula. Como aqui existem três átomos, então existem $3 \times 3 = 9$ graus de liberdade.

vibrações podem ser ativas no espectro Raman ou Infravermelho [60]. A fim de se compreender melhor estes efeitos físicos que estão por trás do espalhamento Raman, iremos inicialmente fazer uma abordagem geral das vibrações moleculares.

2.1.1 Vibrações de moléculas diatômicas

Se considerarmos uma molécula constituída de N átomos, então precisaremos de pelo menos três coordenadas para descrever a posição de cada um desses átomos. Dessa forma, essa molécula necessita de $3N$ coordenadas para descrever suas posições no espaço. A Figura 2 descreve tal situação.

Como esses átomos podem se mover em $3N$ direções distintas, dizemos que a molécula possui $3N$ graus de liberdade. Dos quais, três desses graus de liberdade são devido à translação, no qual toda a molécula se move no espaço (podemos imaginar esse movimento como translações do centro de massa da molécula) e outros três graus de liberdade devido à rotação, nesse caso, não ocorre modificação da distância entre os átomos. Dessa forma existirão $3N-6$ graus restantes, que são devidos aos movimentos que modificam a distância entre os átomos em uma molécula linear.

O modelo mais simples possível para uma molécula vibrando pode ser descrito por um átomo de massa (m) ligado por uma mola de massa desprezível (Figura 3).

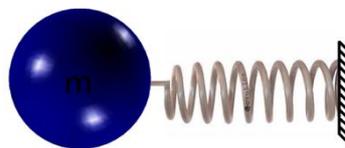


Figura 3: Modelo de um oscilador harmônico, uma massa m conectada por um fio de constante de força f .

De acordo com a Lei de Hooke, a força necessária para mover o átomo de uma distância (x) de sua posição de equilíbrio é dada por:

$$F = -f \cdot x \quad (1)$$

onde f é uma constante de força. O sinal de menos mostra que a força tem direção oposta a alongação da mola.

Como consequência direta da 2ª Lei de Newton, temos:

$$F = m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} \quad (2)$$

Combinando as equações (1) e (2) obtemos:

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -f \cdot x \quad (3)$$

A equação acima é uma equação diferencial de 2ª ordem cuja solução é:

$$x = x_0 \cos(2\pi\nu t + \varphi) \quad (4)$$

com ν sendo a frequência de vibração molecular e φ o ângulo de fase. A segunda derivada de x em relação ao tempo fornece a seguinte relação:

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -4\pi^2\nu^2 x \quad (5)$$

Substituindo esta equação na equação (3), obtemos:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} \quad (6)$$

que é a frequência de vibração de uma massa ligada por um fio elástico.

Vamos agora assumir uma molécula diatômica, como mostrado na Figura 4, constituída por duas massas pontuais m_1 e m_2 .

Nesse caso a massa reduzida da molécula diatômica, e dada por:



Figura 4: Modelo de um oscilador harmônico, duas massas m_1 e m_2 conectadas por um fio de constante de força f .

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}. \quad (7)$$

E dessa forma encontramos a frequência de vibração de uma molécula diatômica como:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}. \quad (8)$$

Em espectroscopia vibracional é muito comum no lugar da unidade de frequência ser usada em número de onda $\tilde{\nu}$ (por unidade de comprimento de onda), sendo

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}. \quad (9)$$

Um oscilador harmônico ideal também é definido como tendo uma energia potencial:

$$V = \frac{1}{2} f r^2. \quad (10)$$

O gráfico que descreve essa função é uma parábola, uma vez que a vibração da molécula é harmônica. Nesta molécula, os átomos se movem com frequência característica dada pela função cosseno na Equação (4). No entanto, quando tratamos com moléculas reais, esse potencial não descreve bem o comportamento das vibrações em altas energias. E

também, não obedece exatamente a Lei de Hooke, uma vez que força necessária para comprimir uma ligação, por uma distância definida, é maior do que a força necessária para esticar esta mesma ligação. Dessa forma, é necessária a introdução de uma função que descreva melhor o potencial molecular real. Uma função que descreve bem o potencial real de moléculas diatômicas, é dada pela função aproximada de Morse :

$$V = D \left[1 - \text{Exp} \left(-\sqrt{\frac{f_e}{2D}} \cdot r \right) \right]^2. \quad (11)$$

Este potencial é chamado de potencial de Morse e está traçado na Figura 5 juntamente com a curva do oscilador harmônico ideal. D é a energia de dissociação molecular e f_e a constante de força próximo ao potencial mínimo.

Para pequenas energias vibracionais, a curva se aproxima do oscilador harmônico ideal, no entanto para energias vibracionais maiores, a curva do potencial anarmônico é bem mais larga que a curva do potencial ideal. Notando-se também, que à medida que a energia vibracional aumenta os níveis de energia tornam-se cada vez mais próximos uns dos outros.

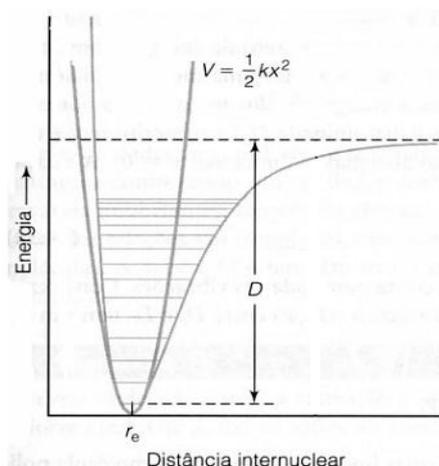


Figura 5: Representação dos níveis de energia para um potencial anarmônico, sobreposto de um potencial harmônico.

De acordo com a mecânica quântica as moléculas só podem existir em um estado bem definido de energia. Dessa forma, se considerarmos o oscilador harmônico ideal, os estados estão eqüidistantes,

$$E_i = h\nu \left(n_i + \frac{1}{2} \right), \quad n_i = 0, 1, 2, \dots \quad (12)$$

enquanto no potencial anarmônico a distância entre os níveis de energia diminui com o aumento da energia, conforme a Figura 5

2.1.2 Vibrações de moléculas poliatômicas

Na tentativa de explicar os espectros observados no infravermelho e Raman é de fundamental importância na espectroscopia vibracional estabelecer um modelo molecular que represente aproximadamente uma molécula real [59]. Além disso, para aplicação da espectroscopia vibracional na química é necessário se conhecer as particularidades do movimento na molécula para cada frequência vibracional observada. Para isso é feita a análise das coordenadas normais de vibração da molécula.

Em uma molécula, os átomos podem ser tratados como partículas dotadas de massa e algumas propriedades elétricas, considerando que toda sua massa está concentrada em um ponto. Se um campo elétrico incide sobre esta molécula, então estes átomos podem ser polarizados, já que são portadores de cargas. Dessa forma, a molécula inteira terá um momento de dipolo elétrico resultante [61]. Como será visto na seção 2.2, tanto a polarizabilidade, quanto o momento de dipolo podem variar quando as partículas se deslocam de suas posições de equilíbrio [60].

A força entre os átomos pode ser pictoricamente pensada como átomos interligados por molas, sem massa, que obedecem aproximadamente à lei de Hooke. Nesse sentido, a molécula pode ser pensada como um conjunto de osciladores acoplados. Como será discutido ainda nesta seção, o que se faz na análise das coordenadas normais de vibração é desacoplar esses osciladores em “modos normais”, tratados como osciladores harmônicos simples.

A maior dificuldade, na análise das coordenadas normais é a de resolver numericamente a equação secular (39) e extrair resultados com significado físico. Como a matriz secular, muitas vezes, se apresenta com uma ordem muito grande, é necessário fazer o uso das propriedades de simetria das moléculas e da teoria de grupo, a fim de se reduzir o grau desta matriz.

Na seção 2.1.1, obtivemos a equação de movimento para uma molécula diatômica a partir da equação de Newton. No entanto, outro caminho adequado para o tratamento de vibrações em moléculas poliatômicas, é estabelecer expressões clássicas para energia potencial e energia cinética em termos da coordenada interna q_i , sendo que a coordenada q_i representa os deslocamentos das ligações ou dos ângulos de equilíbrio entre as ligações.

As coordenadas adequadas para descrever o movimento das moléculas são: três coordenadas cartesianas do centro de massa da molécula, os três ângulos de Euler para um sistema de rotação de coordenadas cartesianas e, finalmente, as coordenadas associadas com a vibração da molécula (coordenadas internas). Mas, como estamos interessados em descrever apenas o movimento de vibração das moléculas, devemos impor restrições que anulem o movimento de translação e rotação da molécula. Isto pode ser feito considerando

que as equações de centro de massa e os momentos angulares sejam nulos. Dessa forma, existirão apenas $3N - 6$ (ou $3N - 5$ para moléculas lineares) coordenadas internas.

Como sabemos, a equação que dá a localização do centro de massa é dada por $R = \frac{1}{M} \sum m_i r_i$. Dessa forma, a condição para que a origem esteja no centro de massa fornece as seguintes equações:

$$\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} x_{\alpha} = 0 \quad (13)$$

$$\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} y_{\alpha} = 0 \quad (14)$$

$$\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} z_{\alpha} = 0 \quad (15)$$

em que x_{α} , y_{α} e z_{α} são as coordenadas do α -ésimo átomo em termos do movimento do sistema, e m_{α} a massa do α -ésimo átomo. No equilíbrio essas expressões assumem forma:

$$\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \Delta x_{\alpha} = 0 \quad (16)$$

$$\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \Delta y_{\alpha} = 0 \quad (17)$$

$$\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \Delta z_{\alpha} = 0 \quad (18)$$

onde $\Delta x_{\alpha} = x_{\alpha} - a_{\alpha}$, $\Delta y_{\alpha} = y_{\alpha} - b_{\alpha}$, $\Delta z_{\alpha} = z_{\alpha} - c_{\alpha}$, e a_{α} , b_{α} , c_{α} , representam as coordenadas da posição de equilíbrio do α -ésimo átomo.

Considerando que os eixos de rotação giram junto com a molécula e lembrando que o momento angular é dado por $L_i = \mathbf{r} \times m_{\alpha} \mathbf{v}$, obtemos as componentes L_x , L_y e L_z dadas pelas seguintes equações:

$$L_x = \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} (y_{\alpha} \dot{z}_{\alpha} - z_{\alpha} \dot{y}_{\alpha}) = 0 \quad (19)$$

$$L_y = \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} (z_{\alpha} \dot{x}_{\alpha} - x_{\alpha} \dot{z}_{\alpha}) = 0 \quad (20)$$

$$L_z = \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} (x_{\alpha} \dot{y}_{\alpha} - y_{\alpha} \dot{x}_{\alpha}) = 0 \quad (21)$$

onde o ponto em cima das coordenadas significa derivada em relação ao tempo. Para pequenos deslocamentos, as equações acima podem ser reescritas como:

$$L_x = \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \left(b_{\alpha} \frac{\partial \Delta z_{\alpha}}{\partial t} - c_{\alpha} \frac{\partial \Delta y_{\alpha}}{\partial t} \right) = 0 \quad (22)$$

$$L_y = \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \left(c_{\alpha} \frac{\partial \Delta x_{\alpha}}{\partial t} - a_{\alpha} \frac{\partial \Delta z_{\alpha}}{\partial t} \right) = 0 \quad (23)$$

$$L_z = \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \left(a_{\alpha} \frac{\partial \Delta y_{\alpha}}{\partial t} - b_{\alpha} \frac{\partial \Delta x_{\alpha}}{\partial t} \right) = 0. \quad (24)$$

Dessa forma, o problema da vibração de uma molécula pode ser tratado de forma independente, desde que sejam satisfeitas as condições demonstradas no conjunto de Equações (16)-(24).

A energia da cinética é dada por:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \left[\left(\frac{\partial \Delta x_{\alpha}}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta y_{\alpha}}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta z_{\alpha}}{\partial t} \right)^2 \right]. \quad (25)$$

Por motivos de conveniência, substituiremos as coordenadas $\Delta x_1, \dots, \Delta z_N$ por um novo grupo de coordenadas q_1, \dots, q_{3N} definidas como segue:

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, \quad q_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1, \quad q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1, \quad q_4 = \sqrt{m_2} \Delta x_2, \dots \quad (26)$$

Assim podemos escrever a energia cinética em termos da coordenada derivada

\dot{q}_i como:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2. \quad (27)$$

Considerando que a energia potencial como uma função $V = V(q_i)$ com $i= 1, 2, \dots$ para pequenos deslocamentos, próximo à posição de equilíbrio, a energia potencial V pode ser expandida numa série de potências:

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (28)$$

ou simplesmente,

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} f_i q_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j + \dots \quad (29)$$

Como V_0 não tem dependência em q , podemos escolhê-lo igual a zero de modo que a energia na configuração de equilíbrio é nula. Para amplitudes suficientemente pequenas de vibração, os termos de alta potência podem ser desprezados:

$$V = \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j + \dots \quad (30)$$

onde f_{ij} são constantes de força dadas por:

$$f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (31)$$

com $f_{ij} = f_{ji}$.

Na mecânica lagrangiana, a equação de movimento de uma partícula é obtida da equação de Lagrange:

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) = 0, \quad \text{com } i = 1, 2, \dots, 3N \quad (32)$$

Sendo que q_i representa uma coordenada generalizada.

Como a lagrangiana de um sistema mecânico é dada por: $L=T-V$. E sabendo que T é função apenas de \dot{q}_i e V é função apenas de q_i , a partir da equação (32), obtemos a seguinte expressão:

$$\frac{\partial V}{\partial q_i} + \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) = 0. \quad (33)$$

Agora, substituindo as expressões de T e V na equação (33), obtemos:

$$\ddot{q}_i + \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_j = 0, \quad \text{com } j = 1, 2, \dots, 3N. \quad (34)$$

Este é um conjunto de $3N$ simultâneas equações diferenciais lineares de segunda ordem. Uma possível solução geral é dada por:

$$q_i = A_i \sin(\lambda^{1/2} t + \delta) \quad (35)$$

com A_i , λ e δ constantes devidamente escolhidas. Se esta expressão for substituída na equação (34), obtemos:

$$-\lambda A_j + \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} A_i = 0. \quad (36)$$

Podemos reescrever a equação (36) em termos do Delta de Kronecker δ_{ij} :

$$\sum_{i,j=1}^{3N} (f_{ij} - \delta_{ij}\lambda) A_i = 0, \quad \text{com } j = 1, 2, \dots, 3N \quad (37)$$

com,

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } i = j \\ 0, & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (38)$$

A equação (37) fornece um conjunto de equações simultâneas com respeito a A .

Os valores de λ são os que satisfazem o determinante ou equação secular:

$$\begin{bmatrix} f_{11} - \lambda & f_{12} & f_{13} & \cdots \\ f_{21} & f_{22} - \lambda & f_{23} & \cdots \\ f_{31} & f_{32} & f_{33} - \lambda & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} = 0. \quad (39)$$

A resolução do determinante secular fornece as $3N-6$ raízes λ , que correspondem às frequências vibracionais, $\nu = (1/2\pi) \sqrt{\lambda}$. Os elementos desse determinante são os coeficientes das desconhecidas amplitudes no conjunto de equações homogêneas (37). Quando um fixado valor de λ , sabendo λ_k , é escolhido de modo a zerar o determinante, os coeficientes dos desconhecidos A_i na equação (36) passam a ser fixos. Cada raiz λ_k corresponde a um grupo de amplitudes A_{ik} . Dessa forma, é possível se obter um conjunto arbitrário das amplitudes A_{ik} , que determina a forma do k -ésimo modo de vibração, onde o índice k indica que A_i está associado ao valor de λ_k . Mas, ao resolvermos a equação secular, notamos que a solução não é um conjunto unicamente determinado de valores A_{ik} , e sim de suas razões. Ainda assim podemos obter um conjunto de amplitudes normalizadas l_{ik} que estão relacionadas com as amplitudes não normalizadas pela seguinte relação:

$$A_{ik} = k_k l_{ik}. \quad (40)$$

Portanto, podemos obter os valores dos A_{ik} conhecendo os valores de l_{ik} , pois os k_k são constantes determinadas pelos valores iniciais das coordenadas q_i e \dot{q}_i . Os l_{ik} são definidos em termos das razões dos A_{ik} da seguinte forma:

$$l_i^2 = \frac{C_{ik}^2}{\sum_i C_{ik}^2} \quad (41)$$

onde:

$$C_{ik} = \frac{A_{ik}}{A_{1k}}. \quad (42)$$

Assim a equação (35) em sua forma mais geral assume a forma:

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N} l_{ik} k_k \sin\left(\lambda_k^{\frac{1}{2}} t + \delta_k\right) \quad (43)$$

Nós percebemos na equação (41) que cada átomo oscila em torno de sua posição de equilíbrio em movimento harmônico simples com amplitude $A_{ik} = k_k l_{ik}$, frequência $\frac{\lambda_k^{1/2}}{2\pi}$ e fase δ_k . Além do mais, para uma dada solução λ_k da equação secular (39), a frequência e a fase do movimento de cada coordenada é a mesma, mas as amplitudes são diferentes para cada coordenada. Dessa forma, a equação (41) representa a soma de todas as soluções possíveis, para quaisquer λ_k . Em geral esta solução pode ser escrita como a superposição de todos os modos normais de vibração em uma molécula [62]. De modo que a equação (41) pode ser reescrita como função das coordenadas normais:

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N} Q_k^0 l_{ik} \sin\left(\lambda_k^{\frac{1}{2}} t + \delta_k\right) \quad (44)$$

onde Q_k^0 são as coordenadas normais. A expressão (44) é muito importante, uma vez que relaciona as coordenadas internas com as coordenadas normais. Cada coordenada normal oscila de forma independente das demais, ou seja, este tratamento permite que os osciladores sejam tratados como osciladores independentes.

As coordenadas normais representam as vibrações fundamentais da molécula. Nesse caso, um grupo de átomos da molécula se move harmonicamente com a mesma frequência. Por conta da igualdade de fase e frequência cada átomo atinge sua posição de máximo deslocamento com o mesmo tempo, embora possa ter amplitude de vibração diferente dos demais.

2.1.3 Aspectos Computacionais

Como visto anteriormente a frequência de vibração normal dos modos é determinada pela energia potencial e cinética do sistema. Sendo que a energia cinética depende da massa dos átomos individuais e sua disposição geométrica na molécula. Por outro lado, a energia potencial surge da interação entre os átomos e é descrita em termos das constantes de força. Uma vez que, a energia potencial fornece informações valiosas sobre a natureza das forças interatômicas, é de grande interesse obter as constantes de força dos modos observados. Isso geralmente é feito por meio do cálculo das frequências, assumindo um conjunto adequado de constantes de força. Se o acordo entre as frequências calculadas e observadas é satisfatório, então, este conjunto particular das constantes de força é adotado como uma representação da energia potencial do sistema.

O método adotado para obter as constantes de força dos modos vibracionais considera a molécula como um sistema de massas pontuais conectadas entre si por molas e obedecem à lei de Hooke, portanto, o sistema pode ser tomado aproximadamente como harmônico. Esta abordagem é conhecida como método da matriz FG de Wilson [63] e a equação fundamental é dada por:

$$|FG - E\lambda| = 0,$$

onde F é uma matriz de constantes de força e inclui a energia potencial de vibração na equação, G é a matriz que inclui as energias cinéticas na equação, E é uma matriz unitária, e λ o autovalor que se relaciona com a frequência sendo definido por:

$$\lambda = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}^2$$

A matriz F foi construída usando o modelo da constante de força de curto alcance (SRFCM) do inglês *short-range force Constant model*. As forças de curto alcance são em geral as forças que predominam somente para os primeiros vizinhos e sua magnitude diminui geralmente após interações interatômicas do segundo vizinho. As forças de estiramento por si só não são suficientes para dar conta de vibrações transversais na estrutura dessa forma as forças de flexão também foram incluídas no cálculo. Neste modelo são consideradas forças de flexão que são originadas a partir da resistência à deformação dos ângulos dos triângulos formados por átomos com seus dois vizinhos mais próximos. No que concerne ao BFN, as energias potenciais incluem forças de curto alcance de valência entre os vizinhos mais próximos M-O2, M-O5, M-O4, M-O1, Bi2-O3, Bi2-O2, Bi1-O1, Bi1-O4, Bi1-O5 e forças de flexão entre O4-M-O4, O4-M-O5, O3-Bi2-O3, M-O2-Bi2, O2-Bi2-O2, Bi1-O1-Bi1 e O1-M-O1 onde $M = (\text{Fe/Nb})$. É importante notar que, como já visto anteriormente, o Fe e o Nb ocupam o mesmo sítio no cristal. Dessa forma, ficamos com um típico problema de desordem dos cátions nos octaedros da camada de perovskita. Uma forma de se contornar esse problema de ocupação é adotar a aproximação do cristal virtual (VCA) [64]. Este modelo permite tratar sistemas que possuem desordem configuracional; o potencial é calculado a partir da interação de átomos de dois ou mais elementos. No caso do nosso material $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_9$, temos 75% de átomos Nb e 25% de átomos de Fe desordenados sobre o mesmo sítio, assumimos para este sítio um único tipo de átomo “virtual” que é caracterizado pelo raio e massa ponderada do ferro e nióbio.

2.2 Teoria Clássica do Espalhamento Raman e Rayleigh

O espalhamento Raman foi primeiramente previsto teoricamente por A. Smekal [8], em 1923, que teve seus estudos baseados na quântica. No entanto, somente em 1928 é que a observação experimental do fenômeno assim como sua explicação foi dada pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman [65] durante um encontro da Associação de Ciências do Sul da Índia. C. V. Raman foi o primeiro a publicar o espectro de espalhamento da luz contendo linhas e bandas de determinada frequência deslocadas, em 1928, com co-autoria de K. S. Krishnan, e recebeu por este trabalho o premio Nobel da física em 1930. Raman concluiu que os deslocamentos de frequências observados nada mais eram que frequências de oscilação dos átomos de uma molécula e que estas frequências dependiam das ligações químicas e da geometria das moléculas.

Quando uma radiação monocromática de frequência w_1 incide em uma célula

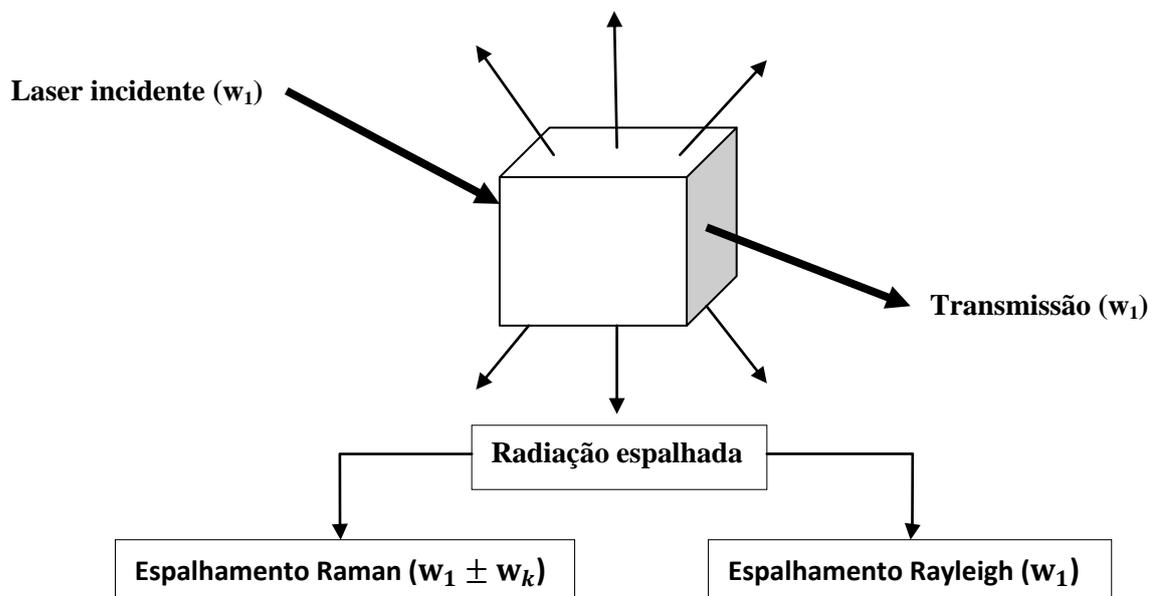


Figura 6. Radiação eletromagnética de frequência w_1 incidindo sobre um corpo.

contendo uma substância transparente, a maior parte da radiação a atravessa sem alterações. Entretanto uma pequena fração da radiação ($\sim 0,1\%$) é espalhada pelas moléculas da amostra em todas as direções [9], como mostra a Figura 6. A radiação espalhada contém fótons com a mesma frequência ω_1 da radiação incidente. Nesse caso dizemos que o espalhamento é elástico. Mas também contém fótons com frequências $\omega_1 + \omega_k$ e $\omega_1 - \omega_k$ devido ao espalhamento inelástico.

Nesta seção será feita uma abordagem geral da teoria do espalhamento Raman e Rayleigh, em que, tanto a radiação eletromagnética como o sistema material serão tratados classicamente. Esta teoria se mostra útil para explicar tais fenômenos de espalhamento, em especial à dependência do momento de dipolo com a frequência e também alguns aspectos de regra de seleção.

Classicamente quando uma radiação monocromática de frequência ω_1 incide sobre uma molécula, ocorre interação do campo eletromagnético com a nuvem eletrônica dos átomos desta molécula. Esse campo elétrico incidente \mathbf{E} pode induzir um momento de dipolo \mathbf{P} na molécula, que pode ser decomposto em componentes que oscilam com a mesma frequência do campo elétrico incidente. Nosso objetivo é o de calcular a dependência que o vetor momento de dipolo induzido, em primeira ordem, tem com a frequência ω_1 . O momento de dipolo induzido é proporcional ao campo aplicado e pode ser representado [1], por:

$$\mathbf{P}^{(1)} = \alpha \cdot \mathbf{E} \quad (45)$$

onde \mathbf{E} é o vetor campo elétrico da radiação monocromática incidente e α é o tensor polarizabilidade de segunda ordem da molécula.

A fim de descrever quantitativamente este momento dipolo, as componentes do vetor campo elétrico são dadas por: \mathbf{E}_x , \mathbf{E}_y e \mathbf{E}_z para uma molécula fixa no sistema de coordenada cartesiana. O campo elétrico gera um momento de dipolo induzido \mathbf{P} descrito pelas componentes:

$$\mathbf{P}_x = \alpha_{xx} \mathbf{E}_x + \alpha_{xy} \mathbf{E}_y + \alpha_{xz} \mathbf{E}_z \quad (46)$$

$$\mathbf{P}_y = \alpha_{yx} \mathbf{E}_x + \alpha_{yy} \mathbf{E}_y + \alpha_{yz} \mathbf{E}_z \quad (47)$$

$$\mathbf{P}_z = \alpha_{zx} \mathbf{E}_x + \alpha_{zy} \mathbf{E}_y + \alpha_{zz} \mathbf{E}_z. \quad (48)$$

Todos os α_{ij} são componentes do tensor α , que projeta o vetor campo elétrico \mathbf{E} , para produzir um novo vetor \mathbf{P} . Isto pode ser representado na forma matricial como:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{P}_x \\ \mathbf{P}_y \\ \mathbf{P}_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{E}_x \\ \mathbf{E}_y \\ \mathbf{E}_z \end{bmatrix}. \quad (49)$$

O momento dipolo \mathbf{P} está relacionado diretamente com a radiação eletromagnética, e as componentes do tensor α mostram o quanto à nuvem eletrônica do átomo se deforma na presença de um campo elétrico.

Vamos considerar que o nosso sistema é representado por uma molécula que é livre para vibrar, mas não rotaciona, ou seja, a molécula é um espaço fixo na configuração de equilíbrio, mas os núcleos podem vibrar em torno de suas posições de equilíbrio. Sendo assim, é conveniente nos expressarmos à variação da polarizabilidade com a vibração da molécula, como um desenvolvimento em série de Taylor de cada componente α_{ij} do tensor polarizabilidade com respeito à coordenada normal de vibração q_k [1], como segue:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial q_k \partial q_l} \right)_0 q_k q_l + \dots \quad (50)$$

onde $(\alpha_{ij})_0$ corresponde ao valor de α_{ij} na configuração de equilíbrio, q_k, q_l, \dots são as coordenadas normais de vibração, associadas com as frequências de vibração molecular w_k, w_l, \dots . O subscrito "0" nas derivadas indica que estas estão sendo tomadas no equilíbrio.

A harmonicidade mecânica em vibrações moleculares ocorre quando a força restauradora é proporcional a primeira potência da coordenada normal de vibração q_k . De forma análoga, a harmonicidade elétrica, significa que a variação da polarizabilidade em uma vibração molecular é proporcional a primeira potência de q_k . Dessa forma, se negligenciarmos na equação (50) os termos que envolvem altas potências em q_k , teremos então uma aproximação do tipo elétrico harmônica, que poderá ser escrita como:

$$(\alpha_{ij})_k = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k \quad (51)$$

ou simplesmente,

$$(\alpha_{ij})_k = (\alpha_{ij})_0 + (\alpha'_{ij})_k q_k \quad (52)$$

onde $(\alpha'_{ij})_k$ representam as componentes do novo tensor α'_k que chamamos de tensor polarizabilidade derivado. A eq.(52) pode ser também ser representada pela expressão que segue:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k \cdot q_k. \quad (53)$$

Se os átomos vibram em movimento harmônico simples, a dependência temporal de q_k é expressa por:

$$q_k = q_{k0} \cos(w_k t + \delta_k) \quad (54)$$

onde q_{k0} é a amplitude da coordenada normal, w_k é a frequência de vibração molecular e δ_k um fator de fase. Substituindo a equação (54) na (53) obtemos:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k q_{k0} \cos(w_k t + \delta_k). \quad (55)$$

Como foi dito anteriormente o campo \mathbf{E} incidente tem frequência angular ω_1 .

Sendo assim podemos explicitar este campo agora como:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_1 t). \quad (56)$$

Substituindo as equações (55) e (56) na (45) obtemos a seguinte expressão:

$$\mathbf{P}^{(1)} = \alpha_0 E_0 \cos \omega_1 t + \frac{1}{2} \alpha'_k E_0 q_{k0} \{ \cos(\omega_1 t + \omega_k t + \delta) + \cos(\omega_1 t - \omega_k t - \delta) \} \quad (57)$$

Podemos observar na equação (57) que o primeiro termo contém apenas a frequência da radiação incidente e corresponde ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico). Nesse caso, o momento de dipolo da molécula oscila com a mesma frequência da radiação incidente. Por outro lado, o segundo termo da equação (57), possui frequências que são diferentes da frequência do campo incidente. Isso ocorre, uma vez que a frequência do momento de dipolo é modulada pela frequência de vibração da molécula. No segundo termo aparecem radiações espalhadas com frequência $\omega_1 - \omega_k$ (espalhamento Raman Stokes) e $\omega_1 + \omega_k$ (espalhamento Raman Anti-Stokes). A condição necessária para que seja observado espalhamento Raman é que $\alpha'_k \neq 0$, ou seja, deve haver variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada q_k . Em outras palavras, a regra de seleção para espectroscopia Raman de uma vibração molecular, é de que pelo menos uma das componentes do tensor polarizabilidade derivado α'_k seja diferente de zero. Na Figura 7 observamos um espectro Raman, no qual teremos simetricamente em relação à linha Rayleigh, uma banda do lado esquerdo de intensidades mais altas, a Stokes, e uma do lado direito de intensidades mais baixas, a anti-Stokes.

Classicamente as duas regiões deveriam possuir a mesma intensidade, contudo, como observado na Figura 7, os picos Stokes são mais intensos do que as anti-Stokes. Dessa forma, apesar da teoria clássica predizer com boa aproximação o espalhamento Raman, ela

não é suficiente para explicar alguns aspectos. Nesse caso, é imprescindível recorrermos a uma descrição básica levando em consideração a mecânica quântica.

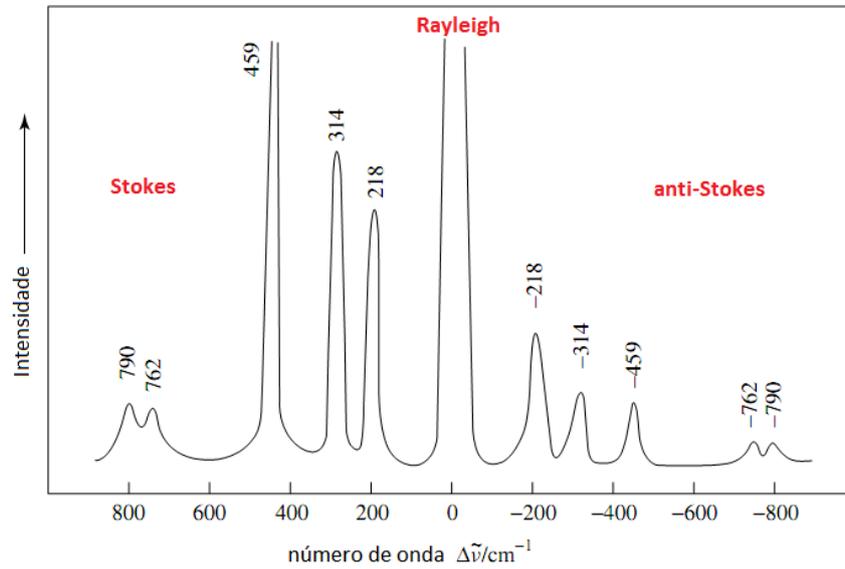


Figura 7. Espectro Raman e Rayleigh do tetracloreto de carbono (líquido).

2.3 Espectroscopia no Infravermelho

A técnica de espectroscopia no infravermelho é uma poderosa ferramenta para obtenção das propriedades ópticas e dielétricas de um sólido, líquido ou gás. Esta consiste em se aplicar a uma amostra uma radiação cujo número de onda está na região do infravermelho, normalmente, na faixa de 10-14000 cm^{-1} . Se a frequência de vibração da radiação coincidir com a frequência de um modo normal de vibração, essa componente da radiação será absorvida, transferindo sua energia para a molécula que passa a vibrar. Dizemos nesse caso que os modos são infravermelho ativo.

Entretanto, para um modo ser infravermelho ativo, não basta apenas que a radiação incidente tenha a mesma frequência da vibração molecular. Para haver absorção, além dessa coincidência de frequências, é necessário que ocorra uma variação do momento de dipolo elétrico induzido pelo campo na molécula. Esta condição representa uma regra de seleção para espectroscopia do infravermelho [66,67] e é escrita na seguinte forma

$$p_k = p_o + \left(\frac{\partial p}{\partial q_k} \right)_o q_k + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial q_k^2} \right)_o q_k^2 + \dots \quad (58)$$

onde p_k e q_k representam respectivamente o momento de dipolo e a coordenada do normal do k-ésimo modo normal de vibração.

Existe uma série de formas que o espectro infravermelho pode ser obtido a fim de se extrair propriedades físicas importantes, tais como: transmitância, refletância, e absorbância da amostra. Estas expressam, respectivamente, a capacidade do material em transmitir, refletir e absorver a luz incidida sobre ele. Como a técnica experimental utilizada no presente trabalho foi a refletância no infravermelho, faremos a seguir uma discussão

mais detalhada a cerca da interação da luz em uma interface entre dois meios. E por fim mostraremos as relações entre as propriedades ópticas e dielétricas do meio.

2.3.1 Reflexão da luz em uma interface entre dois meios

A espectroscopia pelo método da refletância consiste em se analisar a reflexão da onda eletromagnética em um plano, que é uma interface entre dois meios. Existe uma relação muito importante entre as propriedades ópticas do meio e a constante dielétrica. A fim de se compreender bem essa relação, discutiremos inicialmente o comportamento de uma onda eletromagnética homogênea transversal incidindo em uma interface.

A equação de uma onda plana em uma dimensão em um meio não condutor e não magnético é dada por

$$\frac{\partial^2 E(x, t)}{\partial x^2} = \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E(x, t)}{\partial t^2} \quad (59)$$

onde ε é a constante dielétrica do meio e c é a velocidade da luz. Esta equação pode assumir como solução uma onda plana complexa na forma

$$E(x, t) = E_o \text{Exp}[i(kx - wt)] \quad (60)$$

onde k é o vetor de onda e w é a frequência angular. Substituindo a equação (60) na equação (59), obtemos

$$k^2 = \left(\frac{w}{c}\right)^2 \varepsilon(w) \quad (61)$$

uma vez que o vetor de onda k também pode ser escrito como

$$k = \frac{Nw}{c} \quad (62)$$

quando combinamos as equações (62) com (61), obtemos

$$N = \sqrt{\varepsilon(w)} \quad (63)$$

onde N representa o índice de refração do meio. Assumindo, que tanto o índice de refração quanto a constante dielétrica são imaginários, podemos escrever N e $\varepsilon(w)$ como função de suas partes real e imaginária

$$N(w) = n(w) + ik(w) \quad (64)$$

e

$$\varepsilon(w) = \varepsilon'(w) + i\varepsilon''(w) \quad (65)$$

Substituindo as duas equações acima na equação (63), obtemos

$$\varepsilon' = n^2 - k^2 \quad (66)$$

e

$$\varepsilon'' = 2nk \quad (67)$$

O caráter imaginário de $k(w)$ na equação (64) leva à atenuação da onda que nele se propaga. Dessa forma, substituindo as equações (64) e (62) na equação (60), temos

$$E = E_o \text{Exp} \left[-i \left(\frac{n(w)wx}{c} - \frac{ik(w)wx}{c} - wt \right) \right] \quad (68)$$

A equação acima pode ser reescrita ainda na seguinte forma

$$E = E_o \text{Exp}[-\eta x] \left[i \left(\frac{nw x}{c} - wt \right) \right] \quad (69)$$

onde η é o coeficiente de absorção, o qual descreve a atenuação do campo. Adicionalmente o coeficiente de absorção pode ser caracterizado segundo a Lei de Beer para a intensidade

$$I \sim |E|^2 = I_o \text{Exp}[-\eta' x] \quad (70)$$

Substituindo a equação (70) na equação (70), obtemos

$$I \sim |E|^2 = E_o^2 \text{Exp}[-2\eta x] \quad (71)$$

segue

$$I \sim |E|^2 = I_o \text{Exp}[-2\eta x] \quad (72)$$

Dessa forma, por simples comparação das equações (70) e (72), temos

$$\eta' = 2\eta = \frac{2wk}{c} \quad (73)$$

Usando a equação (67), a equação (73) pode ser reescrita como

$$\eta' = \frac{w\varepsilon''(w)}{cn(w)} \quad (74)$$

A expressão acima faz uma conexão direta entre as propriedades óptica e elétrica do meio, através da relação da razão entre parte imaginária da constante dielétrica e a parte real do índice de refração.

Quando uma onda eletromagnética incide em uma interface que separa dois meios, parte da energia é absorvida, enquanto a outra parte é refletida. Dessa forma, podemos introduzir o coeficiente de reflexão que é definido como a razão entre as intensidades da onda refletida e incidente

$$r(w) = R^{\frac{1}{2}}(w) \text{Exp}[i\theta(w)] \quad (75)$$

onde $R(w)$ é a refletância e $\theta(w)$ é a fase entre a onda refletida e incidente. No caso particular em que a incidência é normal a superfície, o coeficiente de reflexão é obtido através da equação de Fresnel, e é dada por

$$r(w) = \frac{N - 1}{N + 1} \quad (76)$$

Esta equação pode ser reescrita em termos da parte real e imaginária da seguinte forma

$$r(w) = \frac{n(w) + ik(w) - 1}{n(w) + ik(w) + 1} = \frac{(n - 1) + ik}{(n + 1) + ik} \quad (77)$$

A refletância pode ser escrita como $R = r.r^*$, dessa forma com o uso da equação (77), podemos definir a refletância como

$$R = \left(\frac{(n - 1) + ik}{(n + 1) + ik} \right) \left(\frac{(n + 1) - ik}{(n + 1) - ik} \right) = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (78)$$

Podemos encontrar expressões para as partes real e imaginária do índice de refração em função da refletância e fase, substituindo as equações (64) e (75) na equação (76)

$$n = \frac{1 - R}{1 + R - 2R^{\frac{1}{2}}\cos\theta} \quad (79)$$

$$k = \frac{2R^{\frac{1}{2}}\text{Sen}\theta}{1 + R - 2R^{\frac{1}{2}}\cos\theta} \quad (80)$$

Percebemos das equações (79) e (80) que para determinar n e k , precisamos conhecer a fase $\theta(w)$, o qual pode ser obtido a partir da refletância medida experimentalmente através da relação de Kramers-Kronig entre $\theta(w)$ e $R(w)$, dada por

$$\theta(w) = -\frac{w}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\left(\ln R^{\frac{1}{2}}(w') - \ln R^{\frac{1}{2}}(w) \right)}{w'^2 - w^2} dw' \quad (81)$$

Obtida a fase $\theta(w)$, podemos determinar a dependência do índice de refração e da constante dielétrica com a frequência. No entanto a equação acima não é totalmente válida. Uma vez que a integração se estende desde zero até o infinito, a limitação para a determinação experimental de $R(w)$ introduz erros em $\theta(w)$. Isto significa que, se houver

um erro experimental na medida de $R(\omega)$ numa pequena região espectral, todos os valores calculados para $\theta(\omega)$ serão afetados.

Uma forma de se contornar esse problema é assumirmos um modelo teórico para a constante dielétrica, e calcularmos a refletividade e o índice de refração. Dessa forma, na seção que segue faremos uma abordagem desse modelo, mostrando os parâmetros que podem ser extraído do mesmo, tais como; frequência de vibração de fônons, amortecimentos, intensidade dos osciladores, etc.

2.3.2 Modelo Teórico da Constante Dielétrica

Em geral, em um sólido, são diversos os mecanismos que contribuem para a constante dielétrica. Os principais mecanismos que influenciam na polarização são; processos de relaxação dielétrica, vibrações de rede (fônons), absorção por portadores livres (oscilações plasmônicas), oscilações da nuvem eletrônica. Se considerarmos todas essas contribuições, a constante dielétrica é dada por:

$$\varepsilon = 1 + \chi_{relax} + \chi_{vib} + \chi_{plasma} + \chi_{eletro} \quad (82)$$

Na faixa espectral do infravermelho, a contribuição mais significativa para a polarização e constante dielétrica é devido às vibrações da rede. Sendo assim a constante dielétrica pode ser aproximada como

$$\varepsilon = 1 + \chi_{vib} + \chi_{\infty} \quad (83)$$

onde o termo χ_{vib} corresponde a susceptibilidade vibracional e χ_{∞} é a contribuição dos núcleos iônicos e dos elétrons. Em um meio cúbico ou isotrópico

$$\varepsilon = 1 + \chi \quad (84)$$

onde

$$\chi = \frac{P}{\varepsilon_0 E} \quad (85)$$

Sendo E o módulo do vetor campo elétrico polarizado por cargas externas ao corpo, P é o módulo do vetor polarização do meio e ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo. O campo local ou efetivo num sítio cúbico será

$$E_{local} = E + \frac{P}{3\varepsilon_0} \quad (86)$$

onde o segundo termo desta equação envolve a polarização dos átomos.

Como já discutido anteriormente a polarizabilidade α é uma propriedade atômica que é definida em termos do campo local no átomo como

$$p = \alpha \cdot E_{local} \quad (87)$$

onde p é o momento de dipolo induzido. A polarização de um cristal pode ser aproximada por

$$P = \sum_j n_j p_j = \sum_j n_j \alpha_j E_{local} \quad (88)$$

onde n_j representa a concentração de elétrons, α_j é a polarizabilidade dos átomos, e E_{local} é o campo local no sítio do átomo j . Substituindo a eq (86) na equação (88), temos

$$P = \sum_j n_j \alpha_j \left(E + \frac{P}{3\varepsilon_0} \right) \quad (89)$$

ou

$$P = n\alpha E + \frac{n\alpha P}{3\epsilon_0} \quad (90)$$

$$P \left(1 - \frac{n\alpha}{3\epsilon_0} \right) = n\alpha E \quad (91)$$

portanto

$$P = \frac{n\alpha}{\left(\epsilon_0 - \frac{n\alpha}{3} \right)} \epsilon_0 E \quad (92)$$

A equação (92) fornece a relação entre a polarização do cristal e o campo externo. Usando a equação (85) obtemos a contribuição da susceptibilidade em relação aos núcleos atômicos e elétrons

$$\frac{P}{\epsilon_0 E} = \frac{n\alpha}{\left(\epsilon_0 - \frac{n\alpha}{3} \right)} = \chi_\infty = \epsilon_\infty - 1 \quad (93)$$

onde ϵ_∞ é a constante dielétrica para altas frequências. Partindo da equação (93) obtemos

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{n\alpha}{3\epsilon_0} \quad (94)$$

que é a famosa relação de Clausius-Mossoti.

Na faixa de frequência do IR a maior contribuição para polarização é devido às vibrações da rede (fônons), uma vez que o material não possui cargas livres. Podemos considerar o movimento dos fônons como sendo descritos por osciladores amortecidos. Dessa forma a função dielétrica pode ser derivada para um conjunto de osciladores harmônicos amortecidos. Consideraremos inicialmente o caso de um cristal diatômico de simetria cúbica, onde a equação de movimento para um único modo de vibração transversal na presença de um campo eletromagnético é dada por:

$$\ddot{u} + \gamma\dot{u} + w_0 u = \frac{eE_{local}}{M} \quad (95)$$

onde e é a carga iônica efetiva, M é a massa reduzida, γ é o fator de amortecimento e w_0 é a frequência normal de vibração. Para esse modelo, a polarização total corresponde a soma das polarizações devido ao dipolo induzido pelo campo e devido a polarizabilidade eletrônica. Tomando a equação (91) e somando ao segundo termo desta as contribuições do dipolo induzido, temos

$$P \left(1 - \frac{n\alpha}{3\varepsilon_0}\right) = neu + n\alpha E \quad (96)$$

Fazendo uso da relação de Clausius-Mossotti obtida anteriormente, temos

$$\left(\frac{P}{3\varepsilon_0}\right) = \frac{ne(\varepsilon_\infty + 2)}{9\varepsilon_0} u + \frac{(\varepsilon_\infty - 1)}{3} E \quad (97)$$

Substituindo a equação acima na equação (86), temos

$$E_{local} = E + \left(\frac{P}{3\varepsilon_0}\right) = \frac{ne(\varepsilon_\infty + 2)}{9\varepsilon_0} u + \left[\frac{(\varepsilon_\infty - 1)}{3} + 1\right] E \quad (98)$$

conseqüentemente

$$E_{local} = \frac{(\varepsilon_\infty + 2)}{3} \left[\frac{neu}{3\varepsilon_\infty} + E\right] \quad (99)$$

Substituindo a equação (99) equação (95), obtemos

$$\ddot{u} + \gamma\dot{u} + \left[w_0^2 - \left(\frac{e}{3}\right)^2 \frac{n(\varepsilon_\infty + 2)}{M\varepsilon_0}\right] u = \frac{e(\varepsilon_\infty + 2)E}{3M} \quad (100)$$

Podemos definir

$$w_{TO}^2 = w_0^2 - \left(\frac{e}{3}\right)^2 \frac{n(\varepsilon_\infty + 2)}{M\varepsilon_0} \quad (101)$$

onde w_{TO} é chamado de frequência transversal óptica. Assim a equação (100) pode ser reescrita de forma simplificada, como

$$\ddot{u} + \gamma\dot{u} + w_{T0}^2 u = \frac{e(\varepsilon_\infty + 2)E}{3M} \quad (102)$$

A equação acima é do tipo diferencial e apresenta solução da forma

$$u = u_0 e^{i(kx - wt)} \quad (103)$$

que é justamente a solução de uma onda plana. Substituindo esta equação na equação (102), obtemos

$$u = \frac{e(\varepsilon_\infty + 2)}{3M} \frac{E}{w_{T0}^2 - iw\gamma - w^2} \quad (104)$$

Substituindo o resultado de u na equação (97) obtemos após algum algebrismo

$$\left(\frac{P}{\varepsilon_0 E} \right) = \frac{\Delta\varepsilon w_{T0}^2}{w_{T0}^2 - iw\gamma - w^2} + \varepsilon_\infty - 1 \quad (105)$$

onde temos definido

$$\Delta\varepsilon = \frac{n}{w_{T0}^2 \varepsilon_0 M} \left[\frac{e(\varepsilon_\infty + 2)}{3} \right]^2 \quad (106)$$

este termo é um parâmetro adimensional que descreve a força do oscilador unidimensional com relação ao campo elétrico.

A equação (105) descreve a susceptibilidade vibracional, dessa forma

$$\chi_{vib}(w) = \frac{\Delta\varepsilon w_{T0}^2}{w_{T0}^2 - iw\gamma - w^2} + \varepsilon_\infty - 1 \quad (107)$$

Com o uso da equação (84), juntamente com este ultimo resultado, podemos encontrar a constante dielétrica

$$\varepsilon(w) = \frac{\Delta\varepsilon w_{T0}^2}{w_{T0}^2 - iw\gamma - w^2} + \varepsilon_\infty \quad (108)$$

A relação acima é comumente chamada de função dielétrica de kramers-Heisenberg. Podemos fazer uso de um artifício matemático para explicitar a parte imaginária e real da constante dielétrica, desse forma

$$\varepsilon(w) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon w_{TO}^2 (w_{TO}^2 - w^2)}{(w_{TO}^2 - w^2)^2 + (w\gamma)^2} + i \left\{ \frac{w\gamma \Delta\varepsilon w_{TO}^2}{(w_{TO}^2 - w^2)^2 + (w\gamma)^2} \right\} \quad (109)$$

A partir da relação acima obtemos de forma direta

$$\varepsilon'(w) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon w_{TO}^2 (w_{TO}^2 - w^2)}{(w_{TO}^2 - w^2)^2 + (w\gamma)^2} \quad (110)$$

$$\varepsilon''(w) = \frac{w\gamma \Delta\varepsilon w_{TO}^2}{(w_{TO}^2 - w^2)^2 + (w\gamma)^2} \quad (111)$$

A análise das duas equações descritas acima nos permite chegar a conclusões importantes. Para isso consideraremos inicialmente a parte imaginária da constante dielétrica na equação (111), a mesma só pode ser obtida para $\gamma \neq 0$. Por outro lado, a parte imaginária do índice de refração k não pode ser nula mesmo que γ seja igual a zero. Dessa forma, ($\gamma \rightarrow 0$; $\varepsilon'' = 0$) pode não ser nulo desde que $n=0$, assim $\varepsilon' = -k^2$. Para estas condições a refletividade é total, ou seja, $R=1$. Esta situação em que $\varepsilon' < 0$ é possível somente para $w^2 > w_{TO}^2$. A frequência para o qual $\varepsilon' = 0$ é chamada de componente longitudinal óptica (w_{LO}) do oscilador. Fazendo uso da equação (110) e fazendo $\gamma = 0$, temos

$$w_{LO}^2 = w_{TO}^2 - \frac{\Delta\varepsilon w_{TO}^2}{\varepsilon_{\infty}} \quad (112)$$

Na faixa espectral onde ε' é negativo, isto é, entre w_{TO}^2 e w_{LO}^2 , a reflexão é total, esta região espectral é conhecida pelo nome "Reststralen band".

Fazendo novamente $\gamma = 0$ na equação (110) e utilizando a equação (112), temos

$$\varepsilon'(w) = \varepsilon_{\infty} \frac{w_{LO}^2 - w^2}{w_{TO}^2 - w^2} \quad (113)$$

A equação acima nos fornece a informação que sempre quando ε' for negativo, teremos $w_{TO}^2 \leq w \leq w_{LO}^2$, sendo que ε' será nulo e n pode ser zero e assim a refletividade

será $R=1$. Isso quer dizer que entre as frequências TO e LO a luz é totalmente refletida.

Fazendo $w = 0$ na equação (113) encontramos a famosa relação de Lyddane-Sachs-Teller.

$$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty \frac{w_{LO}^2}{w_{TO}^2} \quad (114)$$

pois nesse caso fizemos $\varepsilon'(0) = \varepsilon(0) = \varepsilon_s$ que é chamada de constante dielétrica estática.

Uma vez que ε_s é sempre maior que ε_∞ , temos que $w_{TO}^2 < w_{LO}^2$.

Se assumirmos agora um cristal com j modos e N átomos por célula unitária a função dielétrica pode ser dada na forma tensorial, a partir da equação (108), como

$$\varepsilon(w) = \varepsilon_\infty + \sum_j^{n^o \text{ modos}} \frac{\Delta\varepsilon_j w_{jTO}^2}{w_{jTO}^2 - iw\gamma_j - w^2} \quad (115)$$

O somatório na equação (115) se estende sobre todos os ramos dos fônons ativos no IR. Quando os modos ópticos no infravermelho forem localizados, e suas constantes de força determinadas, podemos aplicar a equação (115) no limite de frequência zero, obtendo

$$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^{n^o \text{ modos}} \Delta\varepsilon_j \quad (116)$$

As equações (113)e (114) também podem ser generalizadas assumindo a seguinte forma:

$$\varepsilon'(w) = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^{n^o \text{ modos}} \frac{w_{jLO}^2 - w^2}{w_{jTO}^2 - w^2} \quad (117)$$

e

$$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^{n^o \text{ modos}} \frac{w_{jLO}^2}{w_{jTO}^2} \quad (118)$$

3 APARATOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentamos, de forma geral, como foi realizado o processo de síntese da amostra BFN utilizada no trabalho e também descrevemos os aparatos experimentais bem como a metodologia empregada para realização das medidas relativas às técnicas de espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho.

3.1 Síntese

A síntese da amostra $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ foi realizada por Michael Lufaso *et al.* [47] na Universidade do Norte da Flórida. O BFN foi sintetizado pelo método de estado sólido convencional a partir das quantidades estequiométricas de Bi_2O_3 (99,999%), Nb_2O_5 (99,9985%) e Fe_2O_3 . Antes de cada ciclo de aquecimento a amostra foi moída em um almofariz e um pistilo de ágata por um tempo entre 10 e 15 min, em seguida o pó foi prensado uniaxialmente. Uma parte do pó calcinado foi separado como massa de sacrifício, sobre o qual colocou-se a pastilha junto ao cadinho de alumina, a fim de evitar a contaminação entre a pastilha e o recipiente. Foi realizado um aquecimento inicial a uma temperatura de 800°C seguido por quatro rampas tratamentos de calor adicional a 850°C . Resultados prévios mostraram que no sistema $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [46] o composto $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ é formado, e decompõe-se para temperaturas superiores a 850°C (i.e. 875°C). A pureza da fase foi determinada partir dos dados de difração de raios x em pó obtidos a temperatura ambiente usando radiação $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=0,15418$) de um difratômetro Phillips, equipado com fendas de incidência Soller, uma fenda de divergência de compensação teta, um monocromador de grafite e um cintilador como detector.

3.2 Espectroscopia Raman

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas em um do espectrômetro Jobin-Yvon modelo T64000, equipado com um microscópio Olympus modelo BX40 e uma CCD (detector de carga acoplada) resfriada com nitrogênio líquido. As medidas foram realizadas em uma configuração de retro espalhamento, o qual apresenta três estágios montados em uma configuração de dois subtrativos e um espectrógrafo (ver Figura 8). Os espectros foram medidos com um laser coerente com comprimento de onda $\lambda = 514 \text{ nm}$ modelo Jobin-Yvon operando com potência de 50 mW.

As medidas de alta temperatura foram realizadas através de uma objetiva acromática Nycon (20x/0,35, 205 mm). A Figura 9 mostra o espectrômetro no modo duplosubtrator-espectrógrafo. Nessa configuração, a luz que incide sobre amostra é espalhada, entra pela fenda F_1 e logo em seguida é dispersa pela grade de difração G_1 . Após sair do primeiro monocromador, a fenda $F_{1/2}$ seleciona uma banda espectral entre λ_1 e λ_2 .

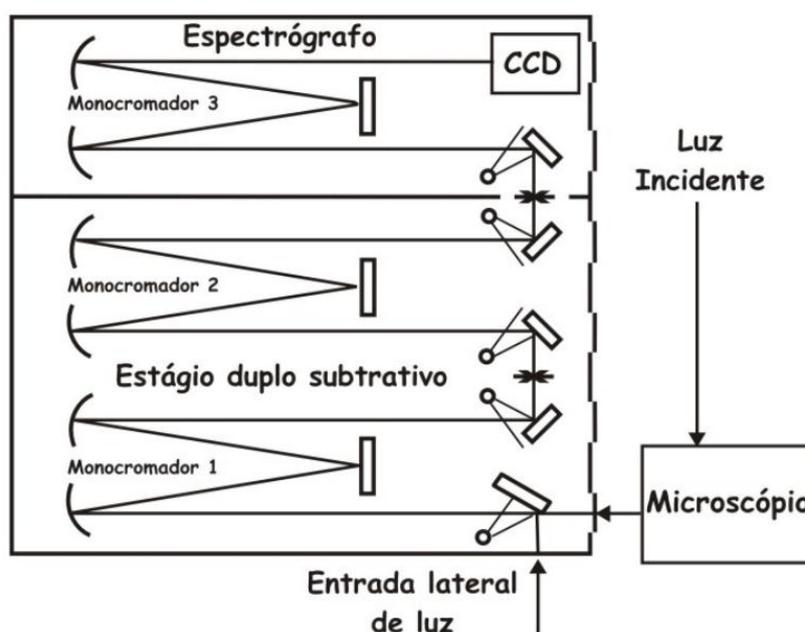


Figura 8: Esquema de configuração do espectrômetro de Jobin-Yvon modelo T64000.

Após passar pela grade G_2 , um segundo monocromador recombinará a radiação de que foi dispersa pela fenda $F_{12/3}$, tendo agora como resultado uma luz policromática limitada ao intervalo de comprimento de onda entre λ_1 e λ_2 . A radiação resultante seguirá para o espectrógrafo, que tem por funcionalidade dispersar a luz, dessa forma a luz proveniente da fenda $F_{12/3}$ será dispersa pela grade G_3 . Em seguida é detectada em um dispositivo de carga-acoplada (CCD) resfriado com nitrogênio líquido, com resolução de 1024×512 pixels por $26 \times 262 \mu\text{m}^2$.

As medidas em altas temperaturas foram realizadas em um forno de fabricação própria cuja potência era fornecida por um VARIAC conectado a um controlador de temperatura produzido pela COEL, modelo HW 4900, operando em uma configuração PID.

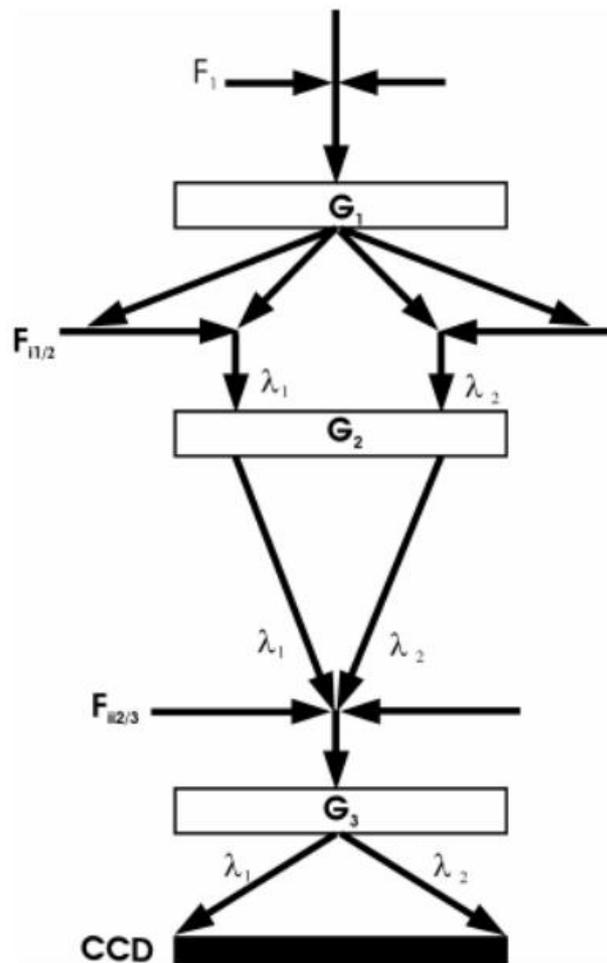


Figura 9: Detalhamento dos substratores e espectrógrafo de Jobin-Yvon modelo T64000.

3.3 Espectroscopia no infravermelho

As medidas de infravermelho foram realizadas em um espectrômetro com transformada de Fourier Thermo Nicolet Nexus 470 FT-IR, equipado com um acessório de reflectância especular. Este tipo de espectrômetro se baseia no princípio do interferômetro de Michelson, o qual consiste na interferência entre dois feixes gerando um interferograma. Essa interferência é gerada pela divisão do feixe de luz em dois caminhos ópticos o que gera uma diferença de fase entre os dois feixes quando recombinados; dessa forma após ter sido obtido o interferograma, o mesmo é convertido em um espectro através de uma transformada de Fourier, dada por

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi \tilde{\nu} \delta) d\tilde{\nu} \quad (119)$$

onde δ é a diferença de caminho óptico entre os feixes, $I(\delta)$ é a intensidade da radiação que chega ao detector, $\tilde{\nu}$ é frequência e $B(\tilde{\nu})$ é a densidade de potência espectral numa frequência particular.

A Figura 10 mostra de forma esquemática o mecanismo de funcionamento de um espectrômetro FT-IR. Este consiste de uma fonte monocromática cuja radiação é dividida em dois feixes no divisor de feixes, sendo que cada um corresponde a 50% do original. Um dos feixes *A* vai em direção ao espelho de posição fixa no qual é refletido novamente para o divisor de feixes, onde parte deste feixe é refletida para a fonte enquanto a outra parte segue em direção ao detector. O feixe *B* segue do divisor de feixes, em uma direção perpendicular ao feixe *A*, para o espelho móvel. Este último também reflete feixe *B* de forma que uma parte volta para fonte e a outra parte é focalizada na mostra numa configuração de aproximadamente 4° (ver Figura 11), daí o feixe é refletido e redirecionado para o detector.

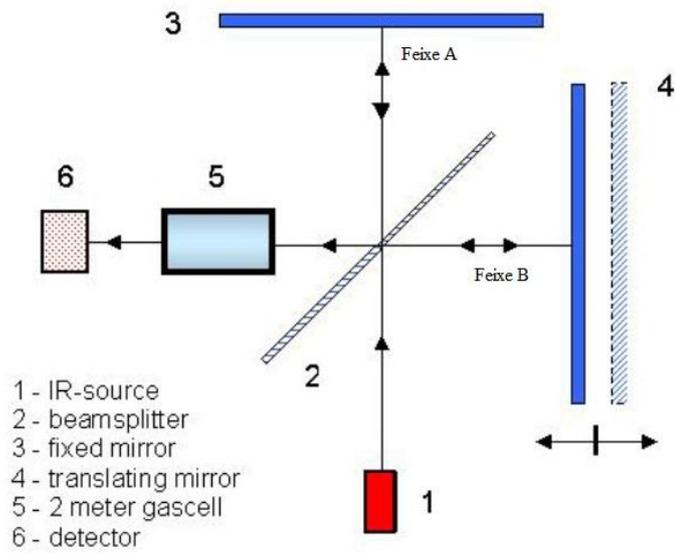


Figura 10: Diagrama mostrando os principais componentes de um espectrômetro FTIR.

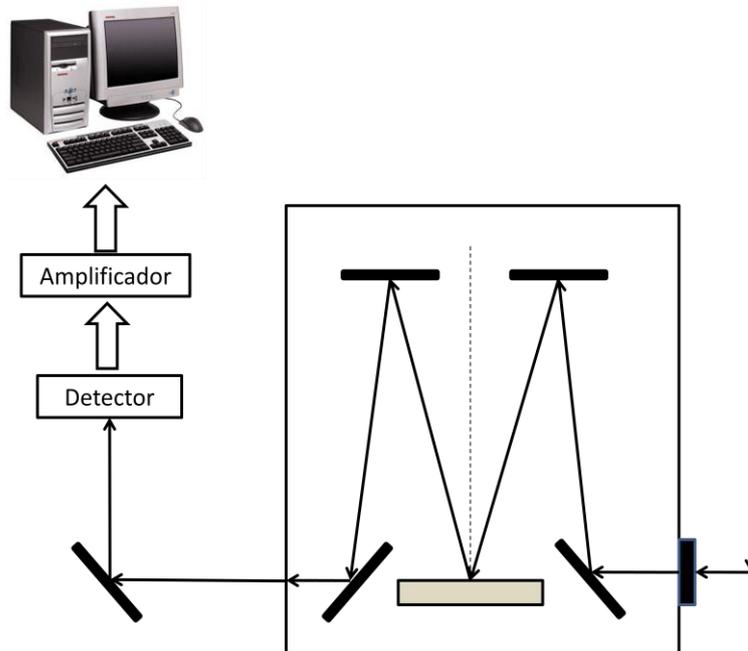


Figura 11: Arranjo experimental montado para as medidas der refletância no infravermelho.

4 ESTRUTURA CRISTALINA E TEORIA DE GRUPOS

Neste capítulo faremos inicialmente uma discussão geral sobre a estrutura Aurivillius. Depois descreveremos as diversas fases que a estrutura cristalina do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ pode apresentar. Em seguida, é feita uma correlação entre os sítios para uma possível mudança estrutural $A2_1m \rightarrow Am \rightarrow I4/mmm$ e a distribuição de modos para as três fases em termos das representações irredutíveis dos respectivos grupos fatores.

4.1 Estrutura Aurivillius

Há duas descrições diferentes para a estrutura Aurivillius. Uma com base no intercrescimento de camadas de fluorita entre blocos de perovskita, e a outra descrita como déficit de cátions B na estrutura perovskita.

A descrição clássica do chamado "bloco" foi dada por cristalógrafos [1-3] e é amplamente adotada pelos cientistas. Essa descrição é baseada no princípio do intercrescimento ordenado de camadas de fluorita e blocos do tipo perovskita correspondente à fórmula estrutural $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} + (\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$.

As unidades de construção da fase Aurivillius estão baseadas em duas estruturas muito comuns - perovskita e fluorita. Seu intercrescimento é realizado através da existência de planos de oxigênio semelhantes nas duas estruturas, os chamados "planos aniônicos coincidentes." A fim de se tornar mais claro a compreensão sobre o intercrescimento das duas estruturas, inicialmente faremos duas abordagens independentes, uma sobre a estrutura perovskita e a outra sobre a estrutura fluorita.

4.1.1 Estrutura perovsqita

A estrutura perovsqita ideal de fórmula geral ABX_3 possui simetria cúbica, e pode ser descrita através de uma rede tridimensional de octaedros regulares BX_6 todos ligados pelos seus vértices, com o cátion A colocado nas cavidades cubo-octaedrais delimitadas pelos octaedros, como mostra a Figura 12. Em geral, esses sítios admitem que se possam colocar cátions de grandes raios. Assim, há uma grande variedade de composições possíveis derivadas da fase natural perovsqita $CaTiO_3$. Em geral o cátion A pode ser do tipo alcalino ou alcalino terroso, como Ca^{2+} e K^+ , B é um metal de transição, como Ti^{4+} ou Ta^{5+} , e X é geralmente oxigênio ou flúor.

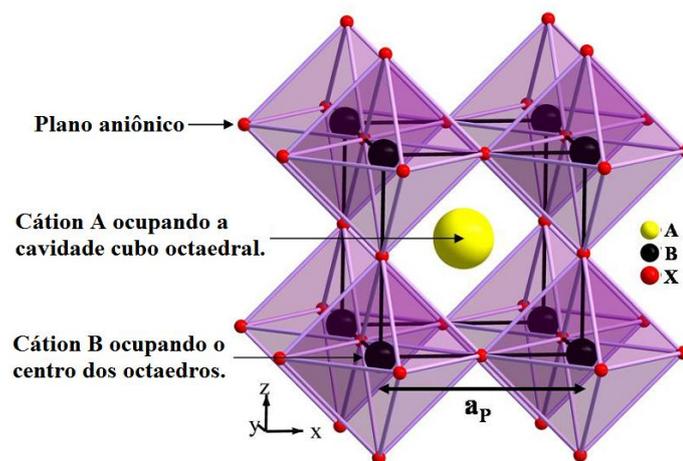


Figura 12: Estrutura ideal perovsqita.

A estrutura perovsqita ideal tem um alinhamento perfeito dos octaedros BX_6 . A substituição dos cátions A e B de diferentes tamanhos, do valor ideal, levam a distorções da rede de octaedros, o que implica em uma diminuição da simetria da célula, e dessa forma a estrutura não poderá mais permanecer na fase cúbica.

4.1.2 Estrutura Fluorita (CaF₂)

As estruturas do tipo AX₂ cristalizam em diferentes formas: Fluorita, Rutilo, Cristobalita, Cuprita, entre outras. Destas, a Fluorita CaF₂ pode ser descrita como uma rede cúbica simples de ânions, com cátions ocupando, de maneira ordenada, a metade dos sítios cúbicos (Figura 13). Este tipo de estrutura pode acomodar grandes cátions nos sítios cúbicos como, por exemplo, o Bi.

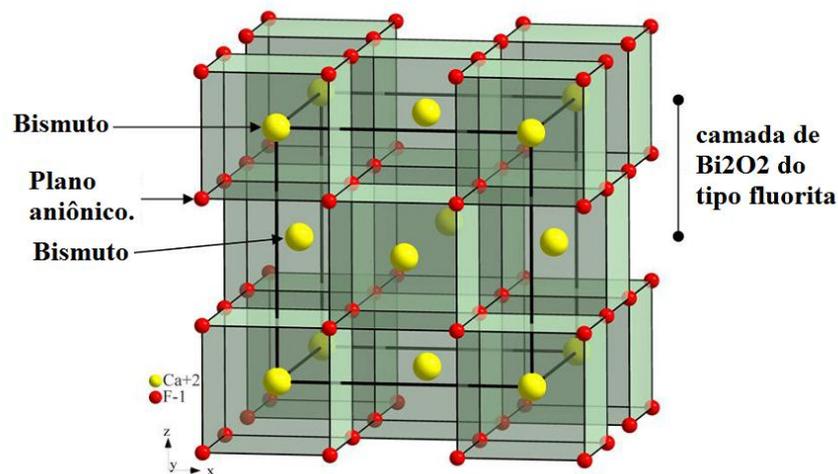


Figura 13: Vista em perspectiva de uma estrutura fluorita – visualização de uma camada Bi₂O₂.

4.1.3 Intercrescimento das duas fases.

As duas estruturas apresentadas nas Figura 12) e (13) possuem planos aniônicos semelhantes que permitem seu intercrescimento. Esses planos contendo as distâncias entre os oxigênios vizinhos são mostrados na Figura 14a e 14b. A ligeira coincidência (cerca de 5,4 Å para o lado do quadrado) dá um valor aproximado dos parâmetros de rede *a* e *b*.

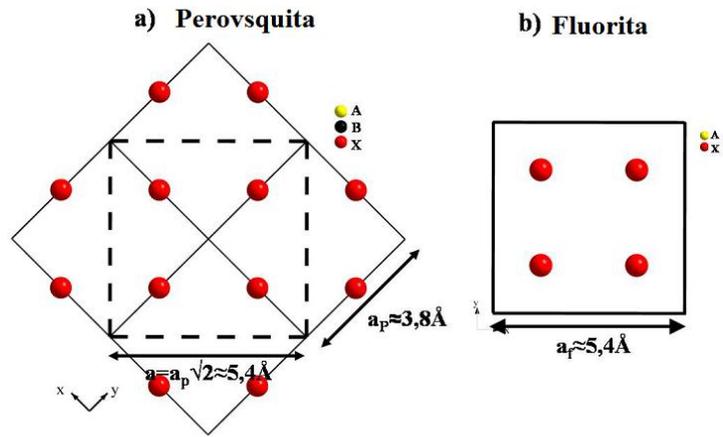


Figura 14: Plano aniônico das estruturas tipo Perovskita (a) e Fluorita (b).

As camadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ têm espessura de meia célula unitária da estrutura fluorita. Conforme mostrado na Figura 13, estas camadas consistem de um plano aniônico com planos catiônicos localizados acima e abaixo dele. Assim, cada quadrado delimitado por quatro ânions forma a base de uma pirâmide cujo ápice é ocupado por um cátion (bismuto neste caso). Essas pirâmides estão alternadamente localizadas em cada um dos lados do plano aniônico, e a forma desta camada $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ é característica de todas as fases Aurivillius (Figura 15). Já os blocos $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m-1})^{2-}$ decorrem diretamente da estrutura perovskita e definem a espessura do bloco perovskita na direção c (Figura 15). Estes blocos são caracterizados, como na estrutura perovskita, pela disposição de octaedros tridimensionais de BO_6 . Estes compostos apresentam estrutura ortorrômbica, a temperatura ambiente, ou mais precisamente, pseudo-tetragonal com uma ligeira distorção ortorrômbica.

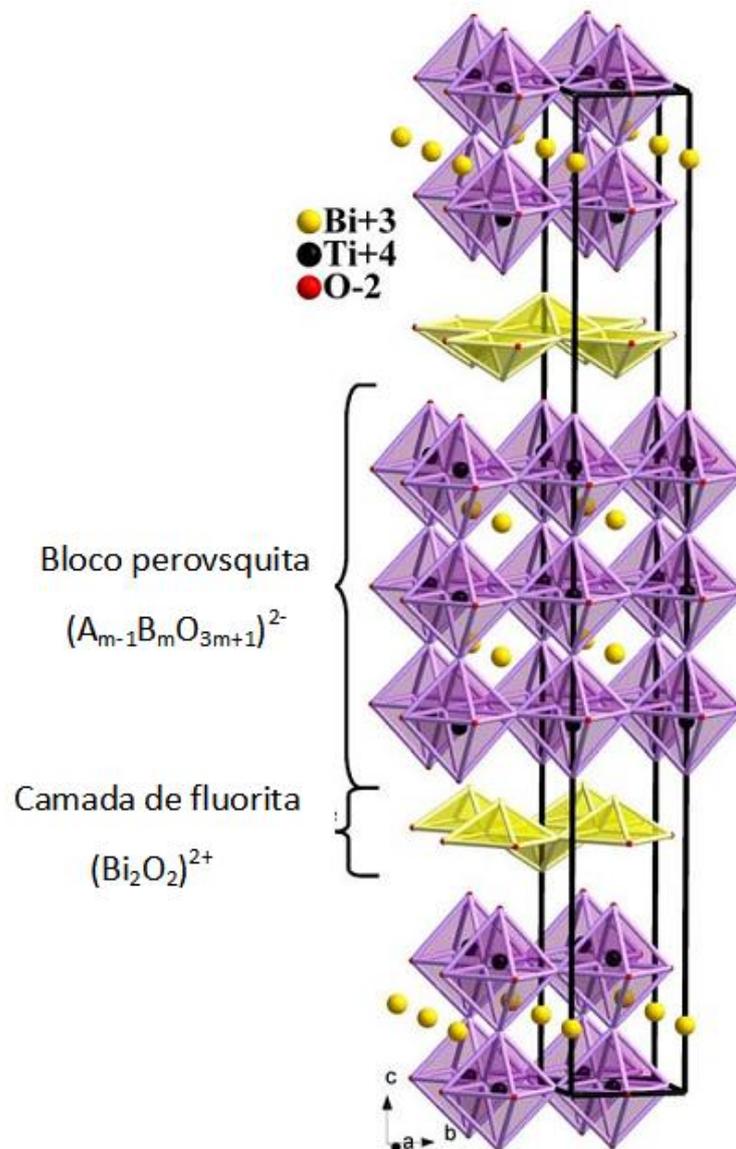


Figura 15: Fase Aurivillius $Bi_4Ti_3O_{12}$.

Também é possível considerar as fases do óxido de bismuto, como uma estrutura "deficiente de cátions B" nas camadas de perovskitas representada pela fórmula geral $(A,Bi)_nB_{n-1}O_{3n}$. Sua estrutura cristalina pode ser explicada simplesmente por uma ordenação das lacunas e um cisalhamento periódico da estrutura perovskita que geram as camadas de Bi_2O_2 . A Figura 16 mostra, a partir de projeções no plano γO_z , a relação entre as estruturas da perovskita cúbica $CaTiO_3$ (Figura 16a) e a estrutura Aurivillius $Bi_4Ti_3O_{12}$ (Figura 16d), cuja estrutura cristalina é mostrada em perspectiva na Figura 15.

Em termos da falta de cátions na camada de perovskita com formulação química $(A,Bi)_nB_{n-1}O_{3n}$, a composição química do $Bi_4Ti_3O_{12}$ corresponde a $n = 4$. Conforme mostrado na Figura 16b a ordenação das deficiências de titânio na rede tridimensional de octaedros $[TiO_6]$ da perovskita é feita para criar, perpendicular à direção c da estrutura cristalina, uma camada completa de octaedros vazios intercaladas com $n = 3$ camadas de octaedros $[TiO_6]$. Dessa forma, a estrutura pode ser descrita por uma alternância regular, ao longo da direção c , de blocos de perovskita contendo três espessas camadas de octaedros e planos aniônicos quadrados, contendo 16 ânions, ocupando o plano equatorial dos octaedros vazios.

O cisalhamento da estrutura perovskita na direção $\frac{1}{2} [110]$ ocorre em cada um dos níveis aniônicos (Figura 16c). Este cisalhamento deixa a rede plana aniônica inalterada, porém cria uma translação por um vetor $\frac{1}{2} [110]$ entre os blocos perovskita localizados em cada um dos lados. Este cisalhamento tem um efeito duplo na estrutura cristalina:

- Gera a camada tipo fluorita transladadas de um vetor $\frac{1}{2} [110]$ sendo que os átomos de bismuto das cavidades cuboctaedrais localizam-se acima e abaixo do plano aniônico (Figura 16c).
- Permite a reconstrução de uma rede tridimensional catiônica (Figura 16e e 16h). A continuidade da rede tipo perovskita $CaTiO_3$ na direção c é interrompida pela falta de titânio no plano equatorial dos octaedros (Figura 16e e 16f). E é restaurada, como mostrado nas Figura 16g e 16h graças à ação combinada:

- Do deslocamento dos planos aniônicos por um vetor $\frac{1}{2}$ [110] que permutam as posições 0 e 1/2 dos cátions nas duas redes cúbicas simples.
- Extensão da rede catiônica igualmente em cada bloco, paralelamente a direção do eixo c, a fim de se compensar o déficit de cargas positivas criada pelas vacâncias de titânio.

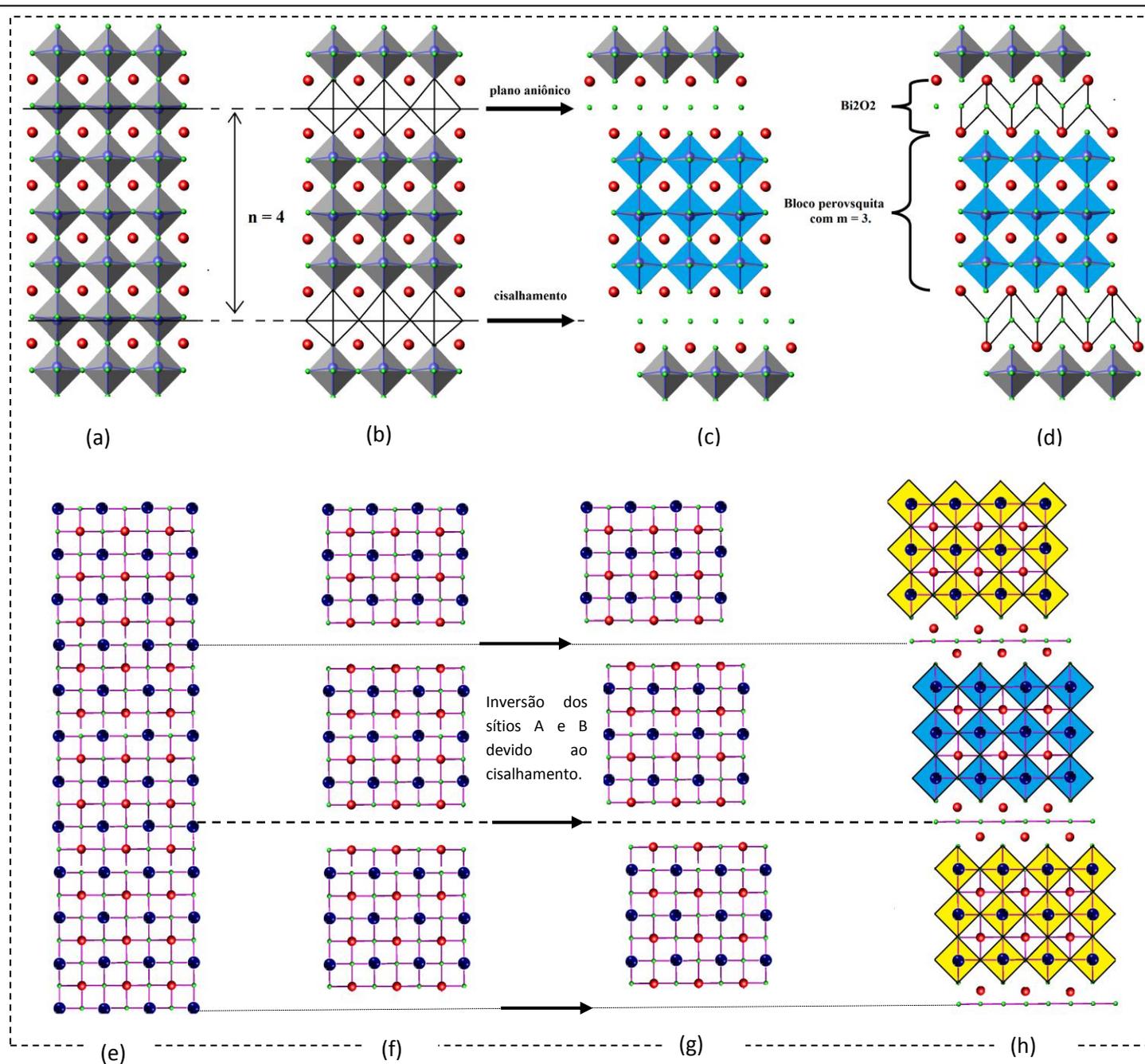


Figura 16: Representação da estrutura Aurivillius em termos do déficit de cátions.

4.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ A TEMPERATURA AMBIENTE.

4.2.1 Estrutura cristalina do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ à temperatura ambiente.

A estrutura do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ a temperatura ambiente foi investigada por difração de nêutrons em pó por Lufaso *et al.* [47], onde obtiveram uma estrutura ortorrômbica tipo Aurivillius, não centro simétrica, pertencente ao grupo espacial $A2_1am$ (C_{2v}^{12}). Os dados cristalográficos da estrutura BFN, bem como a simetria dos sítios ocupados pelos átomos, são apresentados na Tabela II. Os parâmetros de rede da célula unitária são: $a = 5,47016$ (9) Å, $b = 5,43492$ (9) Å e $c = 25,4232$ (4) Å. Esta célula unitária contém quatro fórmulas ($Z = 4$) de $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ totalizando 56 átomos.

Tabela II: Estrutura cristalina do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ à temperatura ambiente.

Íon	Sítio	Simetria	Coordenadas		
			x	y	z
Bi1	4a	C_s^{yz}	0,75	0,7387	0
Bi2	8b	C_1	0,7557	0,7692	0,20007
Fe/Nb	8b	C_1	0,8054	0,75	0,58807
O1	4a	C_s^{yz}	0,8473	0,3213	0
O2	8b	C_1	0,8147	0,6935	0,65931
O3	8b	C_1	0,0291	-0,005	0,24993
O4	8b	C_1	0,0383	0,9679	0,06685
O5	8b	C_1	0,1236	0,944	0,41496

Para descrever a estrutura cristalina do BFN Lufaso *et al.* [47] consideraram, como ponto de partida, a estrutura do $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ [17], uma vez que a estrutura cristalina deste composto e a do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ são bastante similares. A estrutura cristalina do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ é mostrada na Figura 17. Os átomos de Fe e Nb

foram “restritos” para ocupar o mesmo sítio cristalográfico no octaedro $[BO_6]$ no bloco perovsquita. Esta “restrição”, na realidade, foi uma aproximação da estrutura, pois na realidade é esperado que Fe^{3+} deva preferir ocupar o centro do octaedro, enquanto o d^0Nb^{5+} é esperado que tenha um deslocamento em relação ao centro de simetria do octaedro devido ao Efeito Jahn Teller. Esses átomos (Fe e Nb) apresentam ligações do tipo $O - (Fe/Nb) - O$ ao longo do eixo c que são interrompidas por camadas de $[Bi_2O_2]^{2+}$. Estas camadas, como já discutido anteriormente, formam uma rede quadrada planar de oxigênio com planos de bismuto acima e abaixo deste. Formando espécies de pirâmides de BiO_4 alternadas no decorrer do plano (Figura 1).

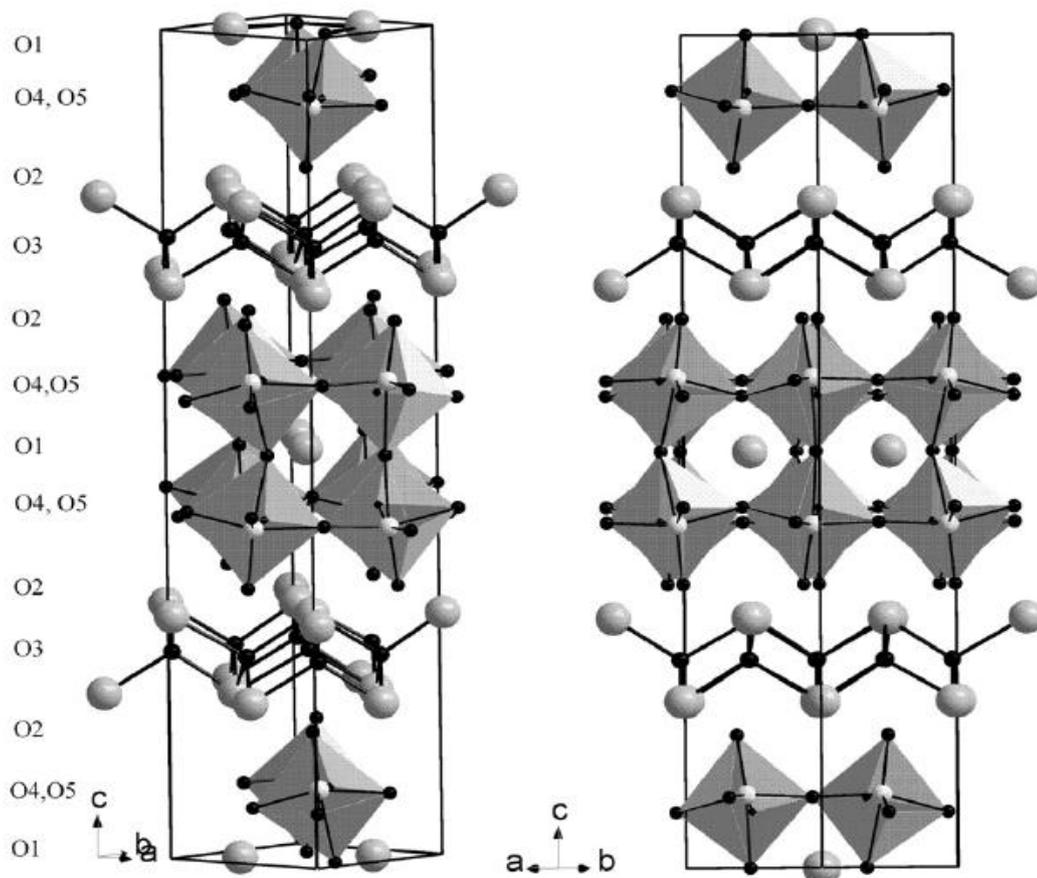


Figura 17: Estrutura cristalina do $Bi_3Fe_{0.5}Nb_{1.5}O_9$ vista aproximadamente ao longo do plano 1,-1,0 (esquerda) e 1,1,0 (direita). As grandes esferas cinza representam os átomos de Bi, as pequenas esferas pretas são O, as pequenas esferas cinza representam Fe e Nb desordenados sobre o mesmo sítio.

Os octaedros de BO_6 exibem significativas distorções, com ligações (Nb/Fe) – O na faixa de 1,838(3) a 2,284 Å conforme a Tabela III, e com ângulos entre as ligações O1 – (Fe/Nb) – O2, O5 – (Fe/Nb) – O4 e O4 – (Fe/Nb) – O5 de 172,6(6) $^\circ$, 160,5(3) $^\circ$ e 160,3(3) $^\circ$, respectivamente, conforme a Tabela III.

Tabela III: Distâncias interatômicas do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$.

Distâncias interatômicas (Å)			
Bi1-O1	2,330(5)	Fe/Nb-O1	2,284(2)
Bi1-O1	2,227(5)	Fe/Nb-O2	1,838(3)
Bi1-O4	2,632(4)	Fe/Nb-O4	2,065(4)
Bi1-O4 (x2)	2,602(3)	Fe/Nb-O4	1,957(4)
Bi1-O4	2,632(4)	Fe/Nb-O5	2,036(3)
Bi1-O5	2,477(3)	Fe/Nb-O5	1,939(3)
Bi2-O2	2,549(3)	Bi2-O3	2,313(4)
Bi2-O2	2,633(4)	Bi2-O3	2,465(4)
Bi2-O3	2,188(4)	Bi2-O3	2,283(3)

Em adição a similar conectividade dos átomos, os cátions B apresentam uma distorção em relação ao centro de simetria de aproximadamente 0,3 Å. Este cálculo foi feito a partir da consideração de um plano (aproximadamente plano ab) que contém quatro átomos de oxigênio (O4 e O5), tomando-se a distância entre esse plano e o cátion B. Existem pequenas diferenças nos ângulos das ligações M-O-M. O ângulo da ligação Nb/Ti-O-Nb/Ti na camada octaedral da estrutura cristalina são 148,8(6) $^\circ$ e 153,8(4) $^\circ$ no plano ab e 148,1(1) $^\circ$ ao longo do eixo c para o $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ [17]. Por comparação, no $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ os ângulos das ligações foram encontrados para ser 146,9(3) $^\circ$ e 151,7(3) $^\circ$ no plano ab e 157,3(6) $^\circ$ ao longo do eixo c , as ligações M-O-M no plano ab são mais lineares para o $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ do que para $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$, por outro lado os ângulos das ligações M-O-M ao longo do eixo c são mais lineares para o

$\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ do que para o $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$. Adicionalmente, a relação entre os parâmetros de rede $c/a = 4,65$ e $c/b = 4,68$ para o $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ são maiores do que o parâmetros $c/a = 4,61$ e $c/b = 4,65$ obtidos para o $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$. Os maiores valores para relação de parâmetros de rede, bem como o fato dos ângulos entre as ligações entre M-O-M serem mais lineares são consistentes com a grande contribuição das inclinações octaedrais ao longo do eixo c serem maiores do que nos eixos a e b , relativo as inclinações octaedrais do $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$.

As inclinações dos octaedros BO_6 estão representadas na Figura 18. Esses octaedros inclinados acomodam os cátions Bi1 localizados nas cavidades formadas pelos octaedros compartilhados pelos vértices.

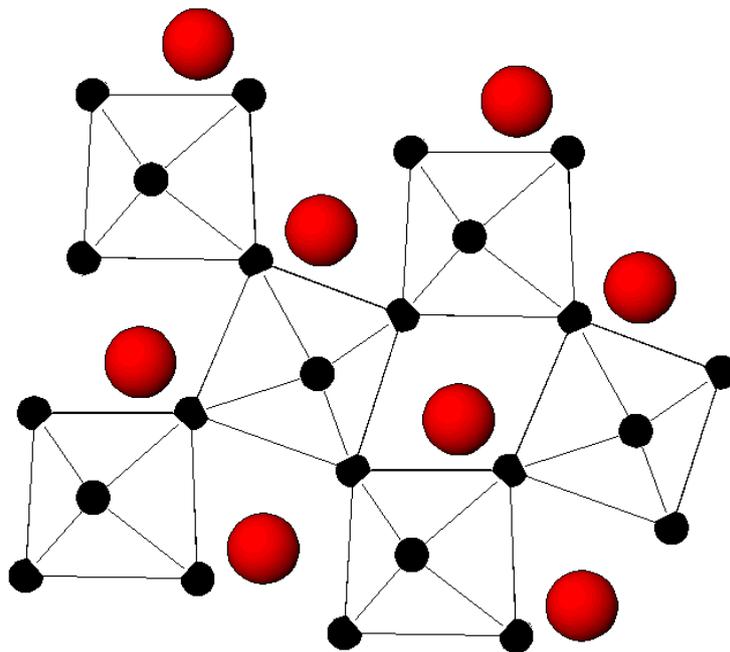


Figura 18: Representação esquemática da inclinação dos octaedros BO_6 para acomodar os cátions Bi (vermelho) na camada de perovskita.

4.2.2 Teoria de Grupos Aplicada a Estrutura do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_9$ a Temperatura Ambiente.

Como já discutido anteriormente, à temperatura ambiente o $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_9$ cristaliza-se em uma estrutura com grupo espacial $A2_1am$ (C_{2v}^{12}). Nessa fase o BFN apresenta 84 modos normais de vibração, que estão distribuídos em termos das representações irredutíveis do grupo fator C_{2v} do grupo espacial $A2_1am$ considerando a simetria de cada sítio ocupado na estrutura. Dessa forma, utilizando a Tabela (B) da Ref. [68] podemos definir a contribuição de cada sítio na distribuição dos modos conforme mostrado na Tabela IV. A classificação dos modos quanto a sua atividade (Raman, Infravermelho e acústico) foi feita com base na tabela de caracteres do grupo fator C_{2v} (ver tabelas E da ref. [68]).

Tabela IV: Distribuição dos modos normais de vibração para o $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_9$ à temperatura ambiente.

Átomo	Sítio de Wyckoff	Simetria	Representações Irredutíveis
Bi1	4a	C_s^{yz}	$2A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus 2B_2$
Bi2	8b	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
Fe/Nb	8b	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
O1	4a	C_s^{yz}	$2A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus 2B_2$
O2	8b	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
O3	8b	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
O4	8b	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
O5	8b	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
		Total	$22A_1 \oplus 20A_2 \oplus 20B_1 \oplus 22B_2$
		Acústicos	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$
		Raman	$21A_1 \oplus 20A_2 \oplus 19B_1 \oplus 21B_2$
		Infravermelho	$21A_1 \oplus 19B_1 \oplus 21B_2$

Dessa forma, de acordo com a Tabela IV, 81 modos são Raman ativos, 61 são infravermelho ativos e 3 são acústicos. Como a estrutura do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_9$ é não-centrossimétrica, o princípio de exclusão mútua reivindica que algumas representações irredutíveis podem ser Raman e Infravermelho ativas simultaneamente, como são os casos de A_1 , B_1 e B_2 .

4.2.3 Fase $A2_{1am}$ (C_{2v}^{12}) e inclinações dos octaedros BO_6 .

Como já foi dito anteriormente a fase $A2_{1am}$ é caracterizada por possuir inclinações dos octaedros em torno dos eixos cristalográficos. Sendo assim, nesta seção será feita uma análise das distorções da estrutura do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_9$ causadas pelas inclinações dos octaedros $(\text{Fe}/\text{Nb})\text{O}_6$. Serão apresentadas as relações de simetria geradas a partir do movimento do octaedro que dão origem ao grupo espacial $A2_{1am}$. Esta análise se mostra de fundamental importância para compreensão das possíveis transições de fase ($A2_{1am} - A_{1am} - I4/mmm$) que a estrutura $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_9$ pode apresentar com o aumento da temperatura.

A forma mais simples de se compreender as inclinações dos octaedros BO_6 na estrutura do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_9$ é entender primeiramente os tipos de inclinações que podem ocorrer em uma estrutura tipo perovskita. Já que, como sabemos, a estrutura Aurivillius contém um regular empilhamento de perovskitas intercaladas com camadas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$.

4.2.3.1 *Tipos de Inclinações*

Para cristais com camadas tipo perovskita de fórmula ABX_4 e A_2BX_4 foi mostrado que três tipos de inclinações dos octaedros são possíveis em uma única

camada de octaedros compartilhando o vértice. Estas inclinações ocorrem ao longo de um eixo normal à camada plana, e recebem o nome de ψ , ψ_z e Φ . Para a inclinação tipo ψ , em torno do eixo b_0 , todos os octaedros na coluna ao longo de b_0 são girados na mesma direção (Figura 19 (a)). A distorção da camada é denotada, neste caso, por $(0\psi0)$. Para duas inclinações simultâneas ao longo dos eixos a_0 e b_0 o símbolo $(\psi\psi0)$ é usado quando ambas inclinações são iguais e o símbolo $(\psi_1\psi_20)$ para quando as inclinações forem diferentes. A inclinação do tipo Φ é caracterizada por alternância dos ângulos nas inclinações dos octaedros ao longo do eixo de rotação. A Figura 19 (b) corresponde a distorção $(0\Phi0)$ da camada de octaedros. Distorções $(\Phi\Phi0)$ e $(\Phi_1\Phi_20)$ também são possíveis. A inclinação do tipo ψ_z está representada na Figura 19(c).

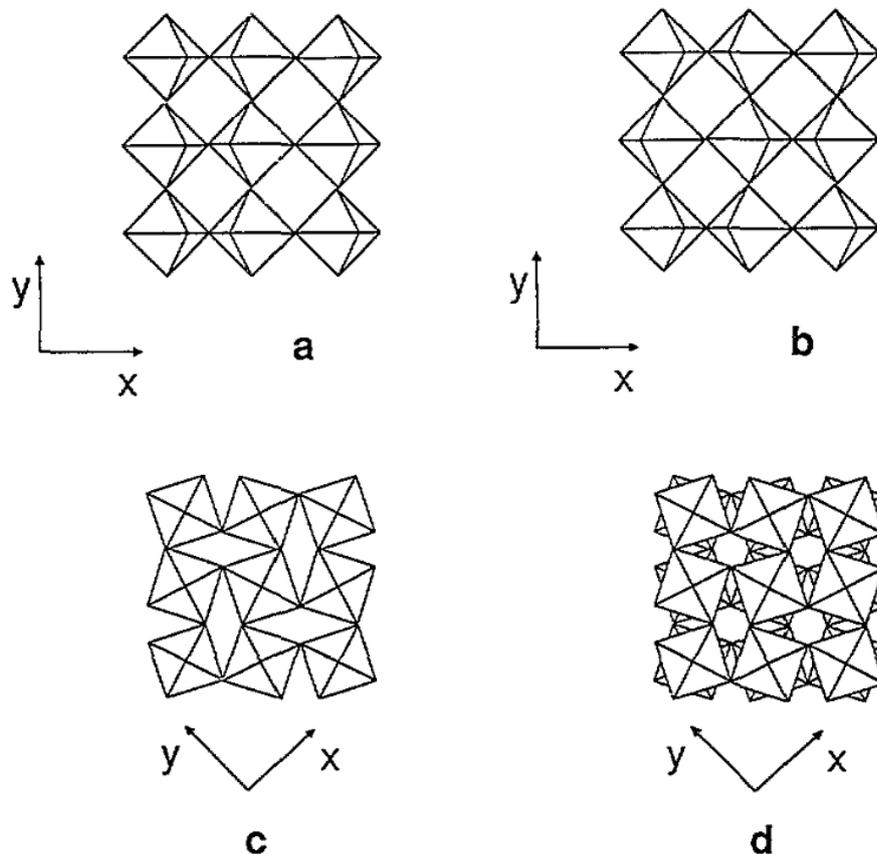


Figura 19: Na figura estão esquematizados os quatro tipos de tilts em camadas e em octaedros compartilhando o vértice: (a) $(0\psi0)$; (b) $(0\Phi0)$; (c) $(0\psi_z0)$; (d) $(0\Phi_z0)$. Os três primeiros tipos podem aparecer em cristais com mono camadas tipo A_2BX_4 e A_2BX_6 . O ultimo aparece em camadas que compartilham octaedros pelo vértice.

Quando a estrutura contém várias camadas de octaedros um quarto tipo de inclinação pode existir: a inclinação do tipo Φ em torno do eixo principal da estrutura (Figura 19 (d)). Este conduz a diferentes grupos espaciais em um cristal com número de camadas par, devido às inclinações do tipo $(00\Phi_z)$ não manter o plano espelho ortogonal ao eixo principal. Por outro lado, no caso das inclinações ψ e Φ o mesmo plano espelho entre as camadas de octaedro se mantêm.

No caso da estrutura do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ que cristaliza no grupo espacial C_{2v}^{12} - $Cmc2_1$ (grupo padrão) as representações das inclinações dos octaedros para esta fase, segundo o trabalho de Aleksandrov *et al.* [69], estão listadas na Tabela V. A representação $(\Phi\Phi\psi_z)$ pode ser pensada como uma sobreposição de inclinações octaedrais em camadas com representações em grupos espaciais diferentes $\tau_4(\Phi\Phi0)(\Phi\Phi0) \otimes \tau_7(00\psi_z)(00\psi_z)$. As operações $(\Phi\Phi0)(\Phi\Phi0)$ correspondem as inclinações na primeira e segunda camada respectivamente. Onde a representação τ_4 está relacionada com grupo espacial D_{2h}^{17} e a representação τ_7 com o grupo espacial D_{2h}^{18} . A estrutura resultante da superposição das duas representações $\tau_4(\Phi\Phi0)(\Phi\Phi0) \otimes \tau_7(00\psi_z)(00\psi_z)$ é mostrado na Figura 20.

Tabela V: A simetria da fase distorcida $Cmc2_1$ devido às inclinações dos octaedros na estrutura cristalina com um número par de camadas de octaedros na camada de perovskita.

Símbolo da inclinação	Grupo espacial	a	b	c	Z	
1ª camada	2ª camada					
$\Phi\Phi\psi_z$	$\Phi\Phi\psi_z$	C_{2v}^{12} - $Cmc2_1$	$\sqrt{2}a_o$	c_o	$\sqrt{2}a_o$	4

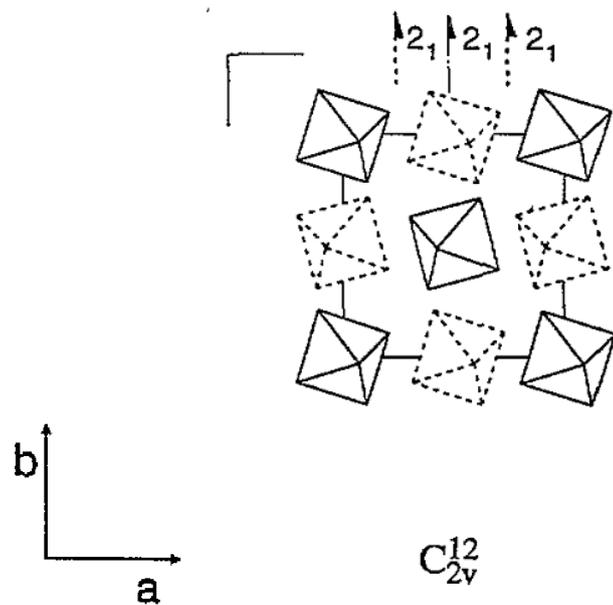


Figura 20: Estrutura com grupo espacial resultante C_{2v}^{12} devido à superposição de $(\Phi\Phi\mathbf{0})(\Phi\Phi\mathbf{0})$ com $(00\psi_z)(00\psi_z)$.

A estrutura mostrada na Figura 20 é polar, com eixo parafuso 2_1 paralelo ao eixo b . Nesse caso, como nossa estrutura apresenta grupo espacial $A2_1am$, temos plano espelho m perpendicular ao eixo c (Figura 21). Adicionalmente, perpendicular ao eixo b , temos um *glide plane* ao longo do eixo c , que corresponde a um espelhamento seguido de uma translação paralelamente a este eixo.

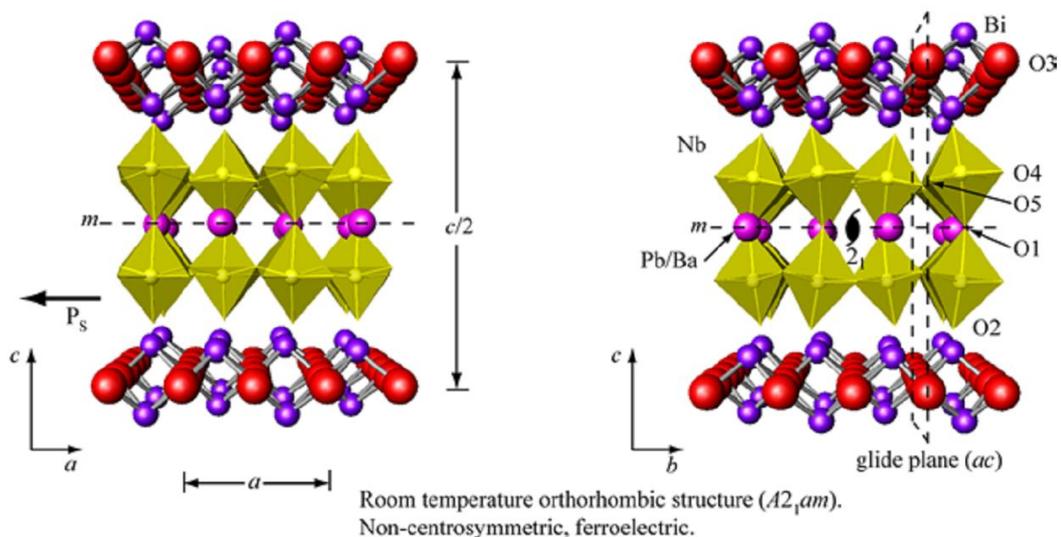


Figura 21: Estrutura do $Ba_{0,375}Pb_{0,625}Bi_2Nb_2O_9$ à temperatura ambiente. Esta estrutura cristaliza no grupo espacial $A2_1am$ (no *setting* padrão $Cmc2_1$) e é isoestrutural do $Bi_3Fe_{0,5}Nb_{1,5}O_9$.

4.2.4 Previsão da estrutura cristalina do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ na fase *Amam*.

A estrutura do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ é isoestrutural do conhecido $\text{Ba}_{0,375}\text{Pb}_{0,625}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ [56]. Este último cristaliza na fase paraelétrica de grupo espacial *Amam* aproximadamente a uma temperatura de 275 °C. Dessa forma, utilizaremos como ponto de partida para análise da estrutura cristalina do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ os valores, já bem estabelecidos na literatura, de difração de raio x em pó da estrutura do $\text{Ba}_{0,375}\text{Pb}_{0,625}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, para fazer uma previsão da estrutura cristalina do BFN na fase *Amam*.

Os parâmetros de rede da estrutura do $\text{Ba}_{0,375}\text{Pb}_{0,625}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ obtidos por Macquart *et al.* [56] são mostrados na Tabela VI. Os parâmetros de redes que foram refinados para uma faixa de temperatura entre 275 e 475 °C concordam com a fase *Amam*. Já na Tabela VII, são mostradas as coordenadas dos átomos bem como a simetria dos sítios ocupados por eles na estrutura do $\text{Ba}_{0,375}\text{Pb}_{0,625}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.

Tabela VI: Parâmetros de rede refinados para estrutura do $\text{Ba}_{0,375}\text{Pb}_{0,625}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.

Temperatura (°C)	Grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)
275	<i>Amam</i>	3,9246	3,9190	25,69402
300	<i>Amam</i>	3,9244	3,9186	25,6921
325	<i>Amam</i>	3,9254	3,9198	25,69846
350	<i>Amam</i>	3,9269	3,9211	25,70727
375	<i>Amam</i>	3,9280	3,9225	25,71506
400	<i>Amam</i>	3,9289	3,9242	25,72376
425	<i>Amam</i>	3,9299	3,9257	25,7325
450	<i>Amam</i>	3,9309	3,9273	25,74119
475	<i>Amam</i>	3,9313	3,9292	25,74994

Como as estruturas do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ e $\text{Ba}_{0,375}\text{Pb}_{0,625}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ são extremamente semelhantes é de se esperar que a ocupação dos sítios na estrutura do

BFN siga a mesma tendência de ocupação apresentada na Tabela VII. Dessa forma, a estrutura cristalina do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ será representada com as mesma coordenadas do $\text{Ba}_{0,375}\text{Pb}_{0,625}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ sendo que serão feitas algumas substituições de cátions nesta estrutura. É importante salientar que, apesar das estruturas apresentarem alta similaridade estrutural, a estrutura proposta para o BFN não revela as posições reais ocupadas pelos átomos para esta fase (Amam). Sendo que, medidas de raios-x ainda não foram realizadas para investigar as fases de mais alta simetria (Amam – I4/mmm) da estrutura do BFN. A Tabela VIII mostra as possíveis coordenadas dos átomos para estrutura do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$.

Tabela VII: Coordenadas atômicas da estrutura $\text{Ba}_{0,375}\text{Pb}_{0,625}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ à temperatura de 400 °C.

Átomo	Wyckoff	x	y	z
400 °C (Amam)				
Ba/Pb	4c	0,75	0,760	0
Bi	8g	0,75	0,747	0,2019
Nb	8g	0,75	0,746	0,5886
O1	4c	0,75	0,282	0
O2	8g	0,75	0,774	0,6584
O3	8e	0	0	0,2510
O4	8e	0	0	0,0805
O5	8e	0	0	0,4235

Tabela VIII: Previsão das Coordenadas atômicas da estrutura $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$.

Átomo	Wyckoff	x	y	z
(Amam)				
Bi1	4c	0,75	0,760	0
Bi2	8g	0,75	0,747	0,2019
Nb/Fe	8g	0,75	0,746	0,5886
O1	4c	0,75	0,282	0
O2	8g	0,75	0,774	0,6584
O3	8e	0	0	0,2510
O4	8e	0	0	0,0805
O5	8e	0	0	0,4235

Outra forma de se prever as o coordenadas atômicas do BFN na fase *Amam* é utilizar a simetria dos sítios ocupados na fase $A2_1am$ (já conhecidos na literatura) e fazer a separação dos sítios de uma fase para outra através da plataforma Bilbao Crystallographic Server. Para esta análise utilizamos o grupo padrão para ambas as fases, $Cmc2_1$ correspondendo à fase $A2_1am$ e $Cmcm$ correspondendo a fase *Amam*. A Tabela IX apresenta a correlação dos sítios da fase $Cmc2_1 \rightarrow Cmcm$ indicando as transformações que as coordenadas dos átomos sofrem devido à mudança de simetria do sítio ocupado.

Tabela IX: Correlação dos sítios das fases $Cmc2_1$ e $Cmcm$ do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$.

Grupo espacial $Cmc2_1$			Grupo espacial $Cmcm$	
Íon	Sítio	Posições	Sítio	Posições
Bi1	4a	$(0, y_1, z_1)$	→ 4c	$(0, y, -3/4)$
Bi2	8b	(x_1, y_1, z_1)	→ 8g	$(x, y, -3/4)$
Fe/Nb	8b	(x_1, y_1, z_1)	→ 8g	$(x, y, -3/4)$
O1	4a	$(0, y_1, z_1)$	→ 4c	$(0, y, -3/4)$
O2	8b	(x_1, y_1, z_1)	→ 8g	$(x, y, -3/4)$
O3	8b	(x_1, y_1, z_1)	→ 8e	$(x, 0, 0)$
O4	8b	(x_1, y_1, z_1)	→ 8e	$(x, 0, 0)$
O5	8b	(x_1, y_1, z_1)	→ 8e	$(x, 0, 0)$

A Figura 22 mostra a estrutura protótipo do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ na fase *Amam* obtida diretamente a partir do dados da Tabela VIII. A fase *Amam* difere da $A2_1am$ na forma em que as inclinações dos octaedros ocorrem ao longo de um único eixo enquanto a última a longo de múltiplos eixos.

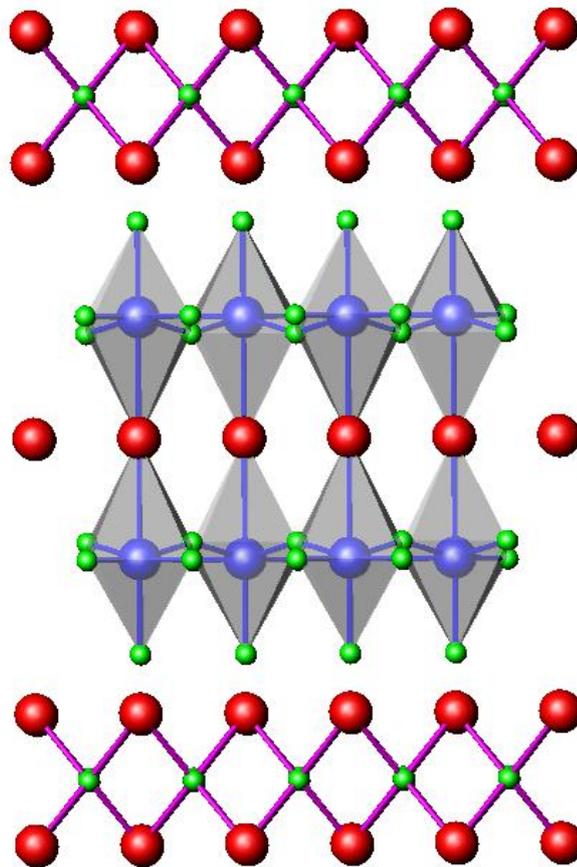


Figura 22: Estrutura protótipo do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ na fase *Amam*.

4.2.5 Teoria de Grupos Aplicada a fase *Amam* do cristal $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$.

De acordo com Lufaso *et al.* [47], o $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ pode cristalizar-se em uma fase intermediária com grupo espacial *Amam* (D_{2h}^{17}). Os modos observados para esta fase são fornecidos a partir das representações irredutíveis grupo fator D_{2h} considerando a simetria de cada sítio ocupado na estrutura para esta fase. Dessa forma, utilizando novamente a Tabela B da Ref.[68] podemos definir a contribuição de cada sítio na distribuição dos modos conforme a Tabela X. A classificação dos modos quanto a sua atividade (Raman, Infravermelho e acústico) foi feito com base na tabela de caracteres do grupo D_{2h} dada na tabela E da ref.[68].

Tabela X: Distribuição dos modos normais de vibração para o $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ na fase *Amam*.

Átomo	Wyckoff	Simetria	Representações Irredutíveis
Bi1	4c	C_{2v}^y	$A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3g} \oplus B_{3u}$
Bi2	8g	C_s^{xy}	$2A_g \oplus A_u \oplus 2B_{1g} \oplus B_{1u} \oplus B_{2g} \oplus 2B_{2u} \oplus B_{3g} \oplus 2B_{3u}$
Fe/Nb	8g	C_s^{xy}	$2A_g \oplus A_u \oplus 2B_{1g} \oplus B_{1u} \oplus B_{2g} \oplus 2B_{2u} \oplus B_{3g} \oplus 2B_{3u}$
O1	4c	C_{2v}^y	$A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3g} \oplus B_{3u}$
O2	8g	C_s^{xy}	$2A_g \oplus A_u \oplus 2B_{1g} \oplus B_{1u} \oplus B_{2g} \oplus 2B_{2u} \oplus B_{3g} \oplus 2B_{3u}$
O3	8e	C_2^x	$A_g \oplus A_u \oplus 2B_{1g} \oplus 2B_{1u} \oplus 2B_{2g} \oplus 2B_{2u} \oplus B_{3g} \oplus B_{3u}$
O4	8e	C_2^x	$A_g \oplus A_u \oplus 2B_{1g} \oplus 2B_{1u} \oplus 2B_{2g} \oplus 2B_{2u} \oplus B_{3g} \oplus B_{3u}$
O5	8e	C_2^x	$A_g \oplus A_u \oplus 2B_{1g} \oplus 2B_{1u} \oplus 2B_{2g} \oplus 2B_{2u} \oplus B_{3g} \oplus B_{3u}$
Total			$11A_g \oplus 6A_u \oplus 14B_{1g} \oplus 11B_{1u} \oplus 9B_{2g} \oplus 14B_{2u} \oplus 8B_{3g} \oplus 11B_{3u}$
Acústicos			$B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$
Raman			$11A_g \oplus 14B_{1g} \oplus 9B_{2g} \oplus 8B_{3g}$
Infravermelho			$10B_{1u} \oplus 13B_{2u} \oplus 10B_{3u}$
Silenciosos			$6A_u$

De acordo com a Tabela X, 42 modos são Raman ativos, 33 são infravermelho ativos, 3 são acústicos e 6 silenciosos (não são ativos na espectroscopia a Raman e Infravermelho). É importante ressaltar, que diferentemente da fase $A2_1am$,

onde a estrutura do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ é não centrossimétrica, na fase *Amam* a estrutura $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ é centro-simétrico. Dessa forma, há uma exclusão mútua entre as representações irredutíveis, e as mesmas não podem ser Raman e Infravermelho ativo simultaneamente nesta fase. A discussão completa sobre as mudanças que levam a estrutura do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ se tornar centro simétrico na fase *Amam* será feita na seção posterior.

4.2.6 Fase *Amam* (D_{2h}^{17}) e inclinações dos octaedros BO_6 .

Para compreendermos melhor a estrutura do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ na fase *Amam* (D_{2h}^{17}) faremos nesta seção uma descrição da estrutura nesta fase a partir das inclinações dos octaedros $(\text{Fe/Nb})\text{O}_6$. As representações das inclinações octaedrais para esta fase, segundo o trabalho de Aleksandrov *et al.* [69], estão listados na Tabela XI. Como já discutido anteriormente, as inclinações do tipo $(\Phi\Phi 0)$ são caracterizadas por alternância dos ângulos nas inclinações dos octaedros ao longo dos eixos de rotação a_o e b_o respectivamente. Na Figura 23 está representada a disposição dos octaedros para o grupo espacial $D_{2h}^{17} - \text{Cmcm}$.

Tabela XI: A simetria da fase distorcida *Cmcm* devido às inclinações dos octaedros na estrutura cristalina com um número par de camadas na camada de perovskita.

Símbolo da inclinação	Grupo espacial	a	b	c	Z	
1ª camada	2ª camada					
$\Phi\Phi 0$	$\Phi\Phi 0$	$D_{2h}^{17} - \text{Cmcm}$	c_o	$\sqrt{2}a_o$	$\sqrt{2}a_o$	4

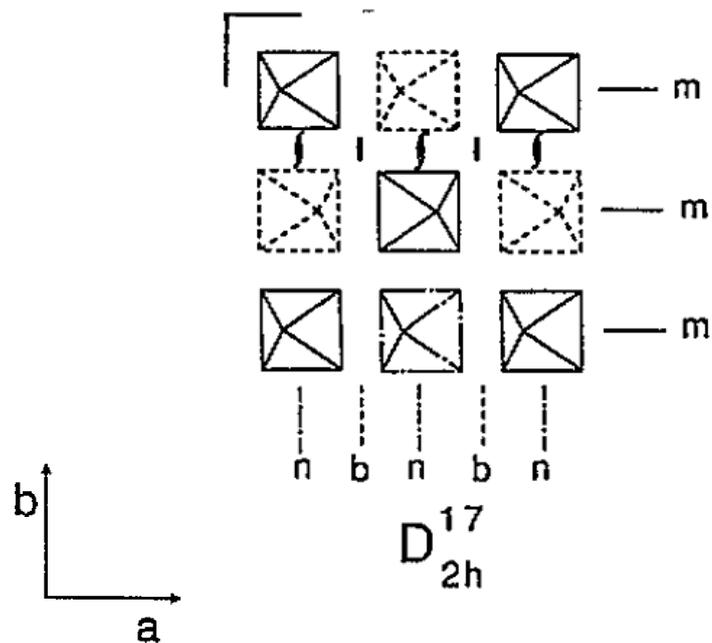


Figura 23: Estrutura com grupo espacial resultante D_{2h}^{17} devido as inclinações $(\Phi\Phi\Phi)(\Phi\Phi\Phi)$, onde m são os planos espelhos formados para esta simetria.

Como foi dito na seção anterior, a estrutura do BFN na fase $Amam$ é centro simétrico. Esta característica está diretamente relacionada com o plano espelho, perpendicular ao eixo principal, que a estrutura adquire durante a mudança de fase $A2_1am \rightarrow Amam$ (ver Figura 24). Esta mudança de simetria tem uma forte implicação na observação dos modos observados por espectroscopia Raman e infravermelho conforme foi discutido na seção de teoria de grupos. Uma vez que, a fase $Amam$ é mais simétrica do que a fase $A2_1am$, é de se esperar que o número de modos Raman ativos nesta fase seja menor.

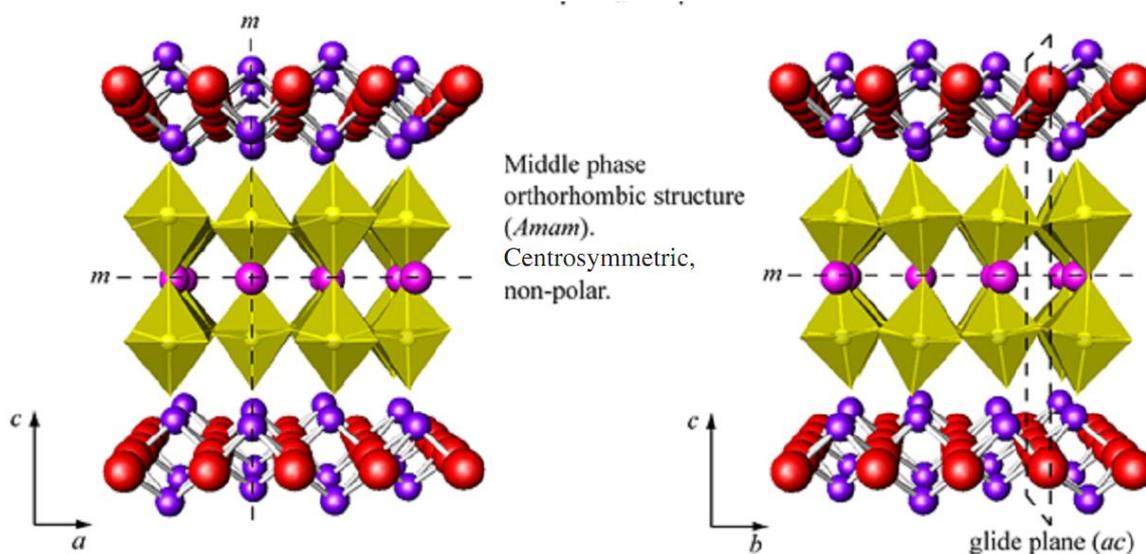


Figura 24: Estrutura do $\text{Ba}_{0.375}\text{Pb}_{0.625}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ para o grupo espacial *Amam* (na representação padrão *Cmcm*), o qual o BFN é isoestrutural.

4.2.7 Previsão da estrutura cristalina do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_9$ na fase *I4/mmm*.

O $\text{Ba}_{0.375}\text{Pb}_{0.625}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ também foi descrito para cristalizar-se em uma fase paraelétrica com grupo espacial *I4/mmm*, aproximadamente a uma temperatura de 500 °C por Macquart *et al.* [56]. Dessa forma, novamente, utilizaremos como ponto de partida para análise da estrutura cristalina do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_9$, os valores já bem estabelecidos na literatura, de difração de raios-x em pó da estrutura do $\text{Ba}_{0.375}\text{Pb}_{0.625}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, para fazer uma previsão da estrutura cristalina do BFN na fase *I4/mmm*. Na Tabela XII podem ser conferidos as coordenadas dos átomos bem como a simetria dos sítios ocupados para estrutura do $\text{Ba}_{0.375}\text{Pb}_{0.625}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.

Tabela XII: Coordenadas atômicas da estrutura $\text{Ba}_{0,375}\text{Pb}_{0,625}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ à temperatura de 600 °C.

Átomo	Wyckoff	x	y	z
600 °C (<i>I4/mmm</i>)				
Ba/Pb	2b	0	0	1/2
Bi	4e	0	0	0,7019
Nb	4e	0	0	0,0885
O1	2a	0	0	0
O2	4e	0	0	0,1580
O3	4d	0	1/2	1/4
O4	8g	0	1/2	0,0785

Nós esperamos que a ocupação dos sítios na estrutura do BFN siga a mesma tendência de ocupação apresentada na Tabela XII. Dessa forma, a estrutura cristalina do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ será representada, aproximadamente, pelas coordenadas do $\text{Ba}_{0,375}\text{Pb}_{0,625}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, sendo que serão feitas algumas substituições de cátions nesta estrutura. Dessa forma, o cátion Bi_1 irá ocupar as posições do Ba e Pb que estão distribuídas sobre o mesmo sítios cristalográfico e ocupam as cavidades entre os octaedros nas camadas de perovsqita na estrutura do $\text{Ba}_{0,375}\text{Pb}_{0,625}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. Os átomos de Fe e Nb serão restritos a ocupar o mesmo sítio cristalográfico de forma desordenado nos octaedros da camada de perovsqita da estrutura do $\text{Ba}_{0,375}\text{Pb}_{0,625}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ no sítio que era ocupado apenas por Nb. É importante, novamente salientar que, apesar das estruturas apresentarem alta similaridade estrutural, a estrutura proposta para o BFN não revelará as posições reais ocupadas pelos átomos para esta fase (*I4/mmm*). Pois como já discutimos anteriormente, as medidas de raios-X ainda não foram realizadas para investigar as fases de mais alta simetria (*Amam – I4/mmm*) da estrutura do BFN. A Tabela XIII mostra as possíveis

coordenadas dos átomos, bem como a simetria dos sítios de *wyckoff*, para estrutura protótipo do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$.

Tabela XIII: Coordenadas atômicas da estrutura protótipo do BFN.

Átomo	Wyckoff	x	y	z
(I4/mmm)				
Bi1	2b	0	0	1/2
Bi2	4e	0	0	0,7019
Nb	4e	0	0	0,0885
Fe	4e	0	0	0,0885
O1	2a	0	0	0
O2	4e	0	0	0,1580
O3	4d	0	1/2	1/4
O4	8g	0	1/2	0,0785

Para prever as o coordenadas atômicas do BFN na fase *I4/mmm* utilizamos a simetria dos sítios ocupados na fase *Amam*, já descritos na seção anterior, para fazer o *splitting* dos sítios da fase *Cmcm* \rightarrow *I4/mmm* através do software Bilbao Crystallographic. A Tabela XVII apresenta o *splitting* dos sítios da fase *Cmcm* \rightarrow *I4/mmm* indicando as transformações que as coordenadas dos átomos sofrem devido à mudança de simetria do sítio ocupado na nova fase.

Tabela XIV: Correlação dos sítios das fases *Cmcm* e *I4/mmm* do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$.

Grupo espacial Cmcm			Grupo espacial I4/mmm		
Íon	Sítio	Posições		Sítio	Posições
Bi1	4c	(0,y,-3/4)	\longrightarrow	2b	(0,0,1/2)
Bi2	8g	(x,y,-3/4)	\longrightarrow	4e	(0,0,z)
Fe/Nb	8g	(x,y,-3/4)	\longrightarrow	4e	(0,0,z)
O1	4c	(0,y,-3/4)	\longrightarrow	2a	(0,0,0)
O2	8g	(x,y,-3/4)	\longrightarrow	4e	(0,0,z)
O3	8e	(x,0,0)	\longrightarrow	4d	(0,1/2,1/4)
O4	8e	(x,0,0)	\longrightarrow	8g	(0,1/2,z)
O5	8e	(x,0,0)	\nearrow		

A Figura 25 mostra a estrutura protótipo do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ na fase $I4/mmm$ obtida diretamente a partir do dados da Tabela XIII. A fase $I4/mmm$ difere das fases $A2_1am$ e $Amam$ na forma em que os octaedros não apresentam distorções em relações aos eixos a , b e c . Dessa forma, a fase $I4/mmm$ se apresenta como a fase de mais alta simetria da estrutura $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$. Podemos observar na Figura 25, que além dos dois planos espelhos perpendiculares entre si, a estrutura apresenta para esta fase, um eixo principal de rotação 4.

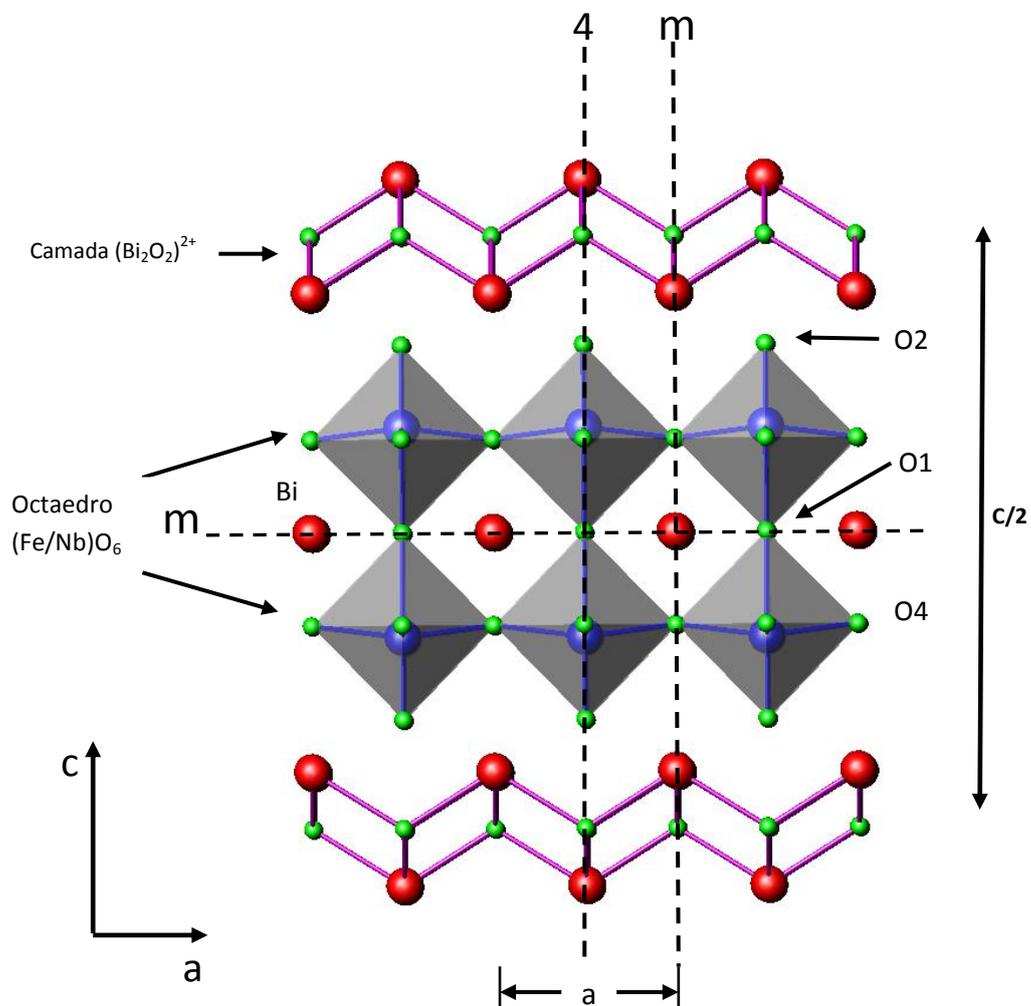


Figura 25: Estrutura protótipo do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ na fase $I4/mmm$.

4.2.8 Teoria de Grupos Aplicada a fase $I4/mmm$ (D_{4h}^{17}) do cristal $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_9$.

Na fase $I4/mmm$ a estrutura protótipo $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_9$ apresenta 42 modos. Dessa forma o número de fórmulas por celular unitária, para esta simetria, passa a ser $Z = 1$. De acordo com os sítios ocupados, a distribuição desses modos em termos das representações irredutíveis do grupo espacial $I4/mmm$ (D_{4h}^{17}) é dada na Tabela XV obtida pela tabela B da ref.[68]. A classificação dos modos quanto a sua atividade (Raman, Infravermelho e acústico) foi feito com base na tabela de caracteres do grupo fator D_{4h} dada na tabela E da referência [68].

Tabela XV: Distribuição dos modos normais de vibração para o $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_9$ na fase $I4/mmm$

Átomo	Wyckoff	Simetria	Representações Irredutíveis
Bi1	2b	D_{4h}	$A_{2u} \oplus E_u$
Bi2	4e	C_{4v}	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u$
Fe/Nb	4e	C_{4v}	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u$
O1	2a	D_{4h}	$A_{2u} \oplus E_u$
O2	4e	C_{4v}	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u$
O3	4d	D_{2d}	$A_{2u} \oplus B_{1g} \oplus E_g \oplus E_u$
O4	8g	C_{2v}^v	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus B_{1g} \oplus B_{2u} \oplus 2E_g \oplus 2E_u$
		Total	$4A_{1g} \oplus 7A_{2u} \oplus 2B_{1g} \oplus B_{2u} \oplus 6E_g \oplus 8E_u$
		Acústicos	$A_{2u} \oplus E_u$
		Raman	$4A_{1g} \oplus 2B_{1g} \oplus 6E_g$
		Infravermelho	$6A_{2u} \oplus 7E_u$
		Silenciosos	B_{2u}

De acordo com a Tabela XV, 12 modos são Raman ativos, 13 são infravermelho ativos, 3 são acústicos e 1 silencioso (não é ativo na espectroscopia Raman e Infravermelho). Para esta análise temos considerado que os modos tipo A e B são unidimensionais enquanto os modos tipo E são duplamente degenerado. É

importante ressaltar que, da mesma forma para a fase *Amam*, a estrutura $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ é centro simétrico para a fase *I4/mmm*. Dessa forma, o princípio de exclusão mútua reivindica que as representações irredutíveis não podem ser Raman e Infravermelho simultaneamente ativos nesta fase.

A Figura 26 mostra o diagrama de correlação entre os grupos fatores da estrutura Aurivillius D_{4h} , a estrutura intermediária D_{2h} e a estrutura ortorrômbica a temperatura ambiente C_{2v} . Enquanto a Figura 27 mostra o diagrama de correlação entre os grupos fatores da estrutura Aurivillius D_{4h} e a estrutura ortorrômbica a temperatura ambiente C_{2v} .

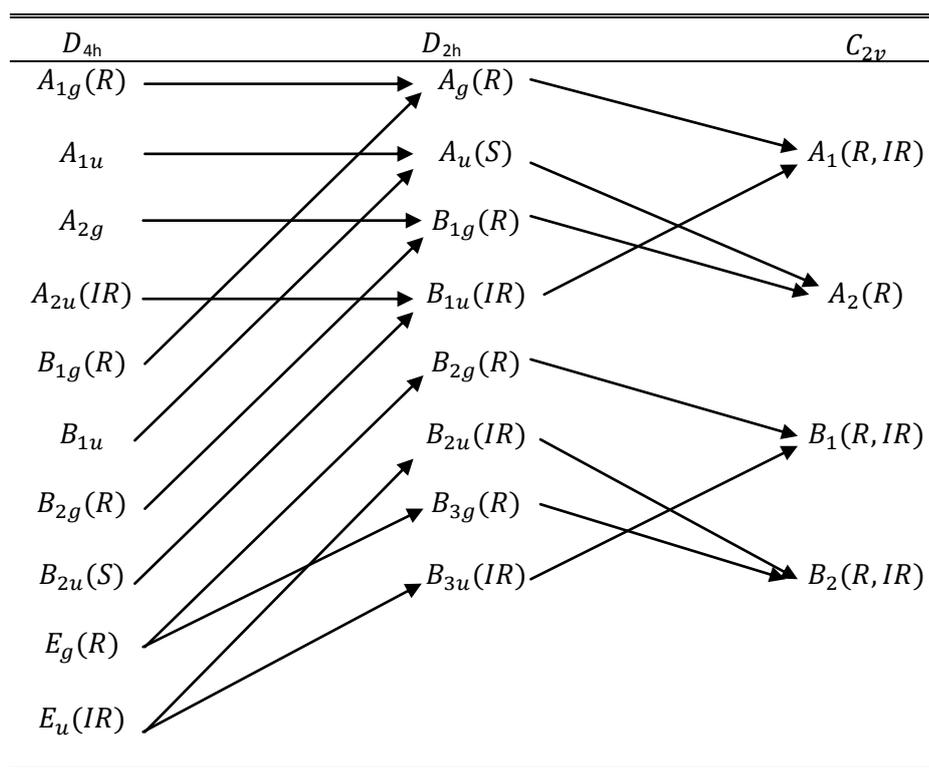


Figura 26– Diagrama de correlação entre os grupos fatores da estrutura Aurivillius ($I4/mmm(D_{4h})$), a estrutura intermediária ($Amam(D_{2h})$), e a estrutura ortorrômbica a temperatura ambiente ($A2_1am(C_{2v})$).

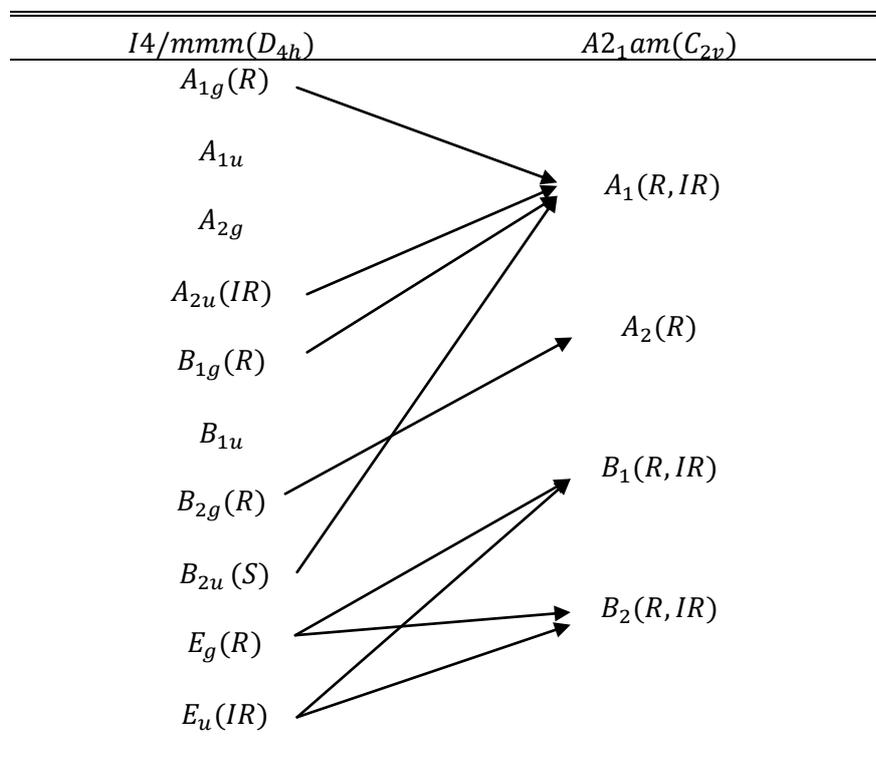


Figura 27– Diagrama de correlação entre os grupos fator da estrutura Aurivillius ($I4/mmm(D_{4h})$) e a estrutura ortorrômbica a temperatura ambiente ($A2_1am(C_{2v}^v)$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo apresentaremos uma discussão dos resultados obtidos neste trabalho no que concerne as propriedades vibracionais do composto $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$. Primeiramente discutiremos o espectro de fônons obtido para o BFN a temperatura ambiente. Em seguida faremos a classificação dos modos com base dinâmica de rede (LD). Para investigar a transição de fase no BFN discutiremos o espectro Raman obtido para faixa de temperatura entre 50 e 450°C. A fim de compreender as propriedades ópticas e dielétricas do BFN discutiremos em seguida o espectro de refletância obtido para o BFN a temperatura ambiente.

5.1 Espectro Raman do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ a temperatura ambiente.

Nesta seção apresentaremos uma discussão sobre o espectro de fônons do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$ (BFN) a temperatura ambiente. A Figura 28 mostra o espectro de fônons ativos no espalhamento Raman para o BFN a temperatura ambiente. Dos 81 modos ativos previstos no espectro Raman, apenas 15 foram observados, os quais foram obtidos pelo ajuste do espectro com lorentzianas e são mostrados na Tabela XVI.

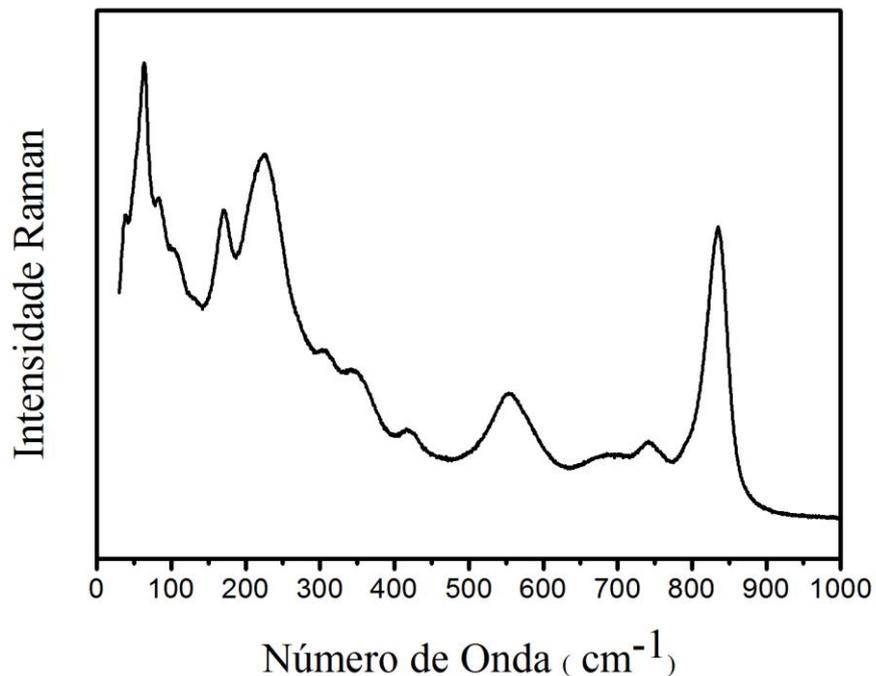


Figura 28: Espectro de fônons ativos no espectro Raman para o $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_9$ a temperatura ambiente.

Para classificar os modos observados do BFN experimentalmente utilizamos os resultados obtidos pelo estudo da dinâmica de rede (LD), cujos resultados são mostrados juntamente com os fônons observados na Tabela XVI, e a classificação proposta para cada fônion. Conforme discutido na seção 2.1.3 o método adotado para obter o conjunto de autovalores λ que se relacionam com as frequências e os autovetores associados, consiste em se resolver a equação secular pelo método da matriz FG de Wilson. A partir das constantes de forças obtidas por Gupta *et al.* [70], obtivemos um novo conjunto de constantes de força listados na Tabela XVII. O presente cálculo, com dezoito constantes de força, para os vizinhos mais próximos, fornece um bom acordo com os valores obtidos experimentalmente para os números de onda Raman, como já foi mostrado na Tabela XVI.

Observados	Tabela XVI: Modos observados para o BFN a temperatura ambiente.								Classificação
	Calculados								
	A1		A2		B1		B2		
	Posição	(PED)	Posição	(PED)	Posição	(PED)	Posição	(PED)	
832	831.4	K1-60%; K3-38%	827.8	K1-61%; K3-39%	831.4	K1-60%; K3-38%	827.8	K1-61%; K3-39%	Vibrações dos íons O4 e O5 no plano ab.
744	744.6	K1-51%; K3-48%	745.9	K1-50%; K3-49%	744.6	K1-52%; K3-47%	745.9	K1-50%; K3-49%	Estiramento do octaedro (Fe/Nb)O ₆ .
689	690.7	K6-64%; K5-33%	689.5	K6-64%; K5-33%	676.9	K6-64%; K5-33%	684.7	K6-66%; K5-34%	Vibrações dos íons Bi1 contra O1 na camada de perovskita.
	687.1	K6-66%; K5-34%	580.1	K5-48%; K6-46%	586.6	K6-48%; K5-46%	678.8	K6-64%; K5-34%	
572	553.1	K6-50%; K5-48%					573.7	K6-50%; K5-48%	Vibrações em sentidos opostos dos átomos de oxigênio que ocupam os vértices dos octaedros (Fe/Nb)O ₆ .
	496.1	K6-61%; K5-31%					500.2	K6-61%; K5-31%	
546	542.9	K2-94%	541.9	K2-94%	543.3	K2-94%	541.5	K2-94%	Vibrações em sentidos opostos dos átomos de oxigênio que ocupam os vértices dos octaedros (Fe/Nb)O ₆ .
417	414.6	K5-88%	415.6	K5-88%	409.7	K5-87%	406.0	K5-85%	Vibrações dos íons O3 contra Bi2 na camada de [Bi ₂ O ₂] ²⁺ .
	424.5	H11-31%	406.9	H11-44%	424.0	H11-31%	406.4	H11-42%	
			386.1	K1-44%			385.7	K1-43%	

351	332.2	K3-38%			332.0	K3-39%			Flexões das ligações O-Fe/Nb-O
306			301.8	K4-98%	303.6	K4-95%			Vibrações dos íons O1 ao longo do eixo c.
	261.6	K1-36%; K7-29%			261.1	K1-35%; K8-29%			
232	235.5	K8-51%	240.1	K8-42%	235.6	K8-51%	243.8	K8-43%	Vibrações dos íons de Bi1 e O4 na camada de perovsqita.
			235.4	K8-51%			238.2	K8-51%	
171	170.2	K8-50%	171.6	K8-43%	165.3	K8-53%	174.2	K8-42%; H11-25%	Modo tipo <i>Rocking</i> .
	141.1	K5-48%			142.5	K5-63%	136.0	K5-67%	
130	130.8	K9-46%	123.9	K9-86%	128.0	K9-65%			Vibrações dos íons de Bi1 e O5 na Camada de perovsqita.
							119.5	K8-67%	
110	112.7	K7-48%	111.1	K7-81%	103.8	K7-62%	112.3	K7-60%	Vibrações dos íons de Bi na camada de perovsqita.
	94.0	K4-32%					88.8	K4-56%	
84	59.9	H17-36%	61.4	H13-36%; H15-31%	80.4	H15-20%	55.2	H17-66%	Vibrações dos íons de Bi na camada de perovsqita.
64	45.8	H17-80%	50.6	H17-50%	54.4	H13-74%	41.8	H10-25%	Vibrações dos íons de Bi na camada de $[Bi_2O_2]^{2+}$.
37	37.5	H17-42%	48.2	H12-38%	32.7	H15-28%	24.3	H15-27%	
	22.8	H15-39%	34.0	H14-26%; H15-23%	23.0	H14-22%			
			18.6	K3-32%					
			12.7	K5-53%					
							12.1	H14-31%	

Tabela XVII – Constantes de força utilizadas para a dinâmica de rede no BFN à temperatura ambiente.

Constante de força	Tipo de ligação	Distância (Å)/ ângulo	Valor da constante de força (N/cm)
K1	(Nb/Fe)-O5	1,939	2,0670
		2,036	
K2	(Nb/Fe)-O2	1,838	2,2079
K3	(Nb/Fe)-O4	1,957	1,6300
		2,065	
K4	(Nb/Fe)-O1	2,284	0,4125
K5	Bi2-O3	2,188	1,0332
		2,283	
		2,313	
		2,465	
K6	Bi1-O1	2,227	2,0241
		2,33	
K7	Bi2-O2	2,549	0,1360
		2,633	
K8	Bi1-O4	2,602	0,3081
		2,632	
K9	Bi1-O5	2,477	0,1437
H10	O4-(Nb/Fe)-O4	86,51	0,1030
H11	O4-(Nb/Fe)-O5	97,19	1,3114
H12	O4-(Nb/Fe)-O5	81,21	0,8120
H13	O3-Bi2-O3	55,11	0,6000
H14	(Nb/Fe)-O2-Bi2	123,25	0,0367
H15	(Nb/Fe)-O2-Bi2	113,6	0,2270
H16	O2-Bi2-O2	83,48	0,0160
H17	Bi1-O1-Bi1	111,62	0,5900
H18	O1-(Nb/Fe)-O1	55,11	0,0660

Dessa forma, o modo em 832 cm^{-1} foi associado às vibrações dos íons de oxigênio (O4, O5) no plano ab , como mostram as Figura 29(a) e 29(b). Este resultado é consistente com os resultados encontrados na literatura para materiais isoestruturais ao BFN a temperatura ambiente obtidos nas referências [71-76]. No entanto, existem controvérsias na literatura no que concerne a classificação deste modo, tendo o mesmo sido classificado como modo do tipo estiramento dos oxigênios do octaedro

BO_6 [31,38,39,42,77,78]. Com base nas Figura 29(a) e 29(b), podemos observar que estes modos não são do tipo estiramento.

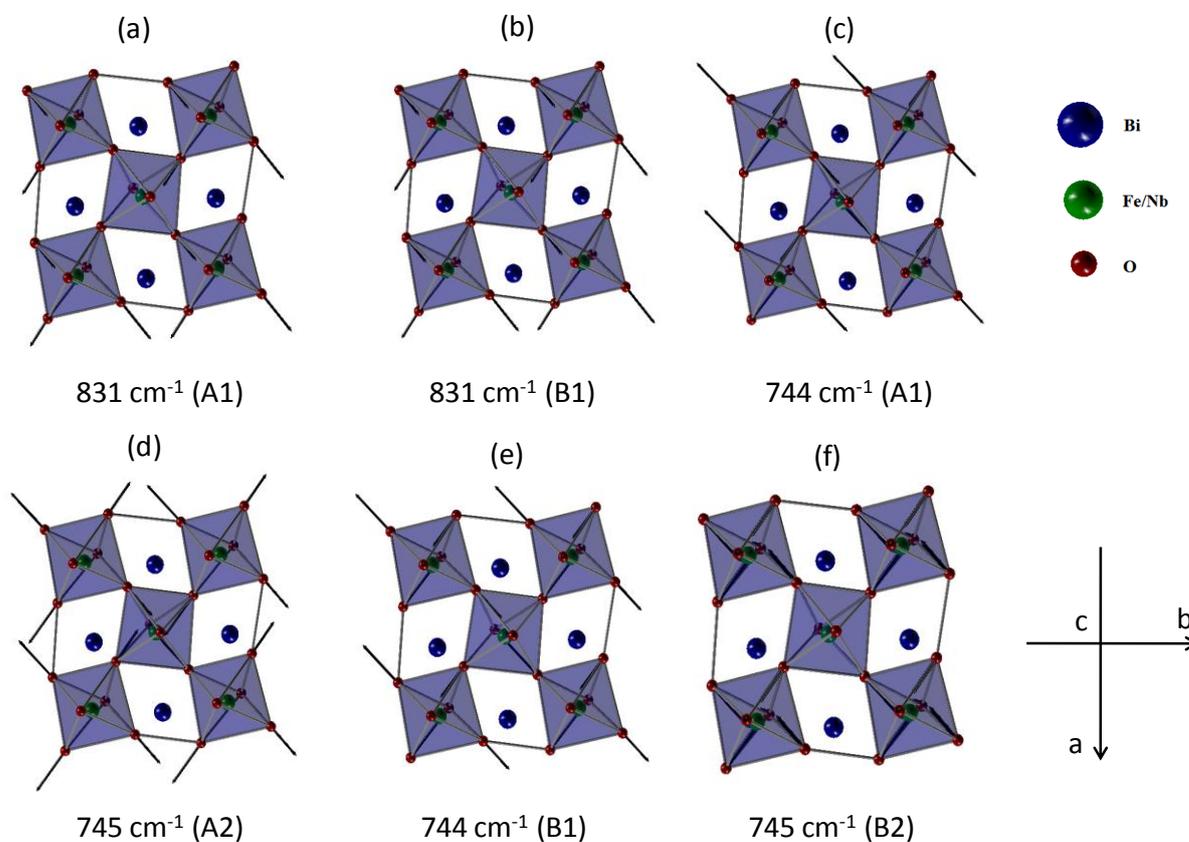


Figura 29: Representação dos movimentos dos átomos O4 e O5 no plano ab.

O modo em 744 cm^{-1} foi classificado como modo tipo estiramento dos octaedros $(\text{Fe/Nb})\text{O}_6$ como mostrado nas Figura 29(c) a 29(f). Um resultado similar foi obtido por Ghosh *et al.* [79] através do cálculo de dinâmica de rede para a perovsqita CaFeO_3 . Entretanto, Ghosh *et al.* [79] classificaram este modo como sendo estiramento dos octaedros fora de fase. Dada a proximidade dos modos calculados para todas as simetrias, não é possível discernir se este estiramento está fora de fase ou em fase,

como melhor visualizado nas Figura 30(a) 30(b), que mostram os modos de estiramento fora de fase e em fase, respectivamente, para as simetrias A2 e B2.

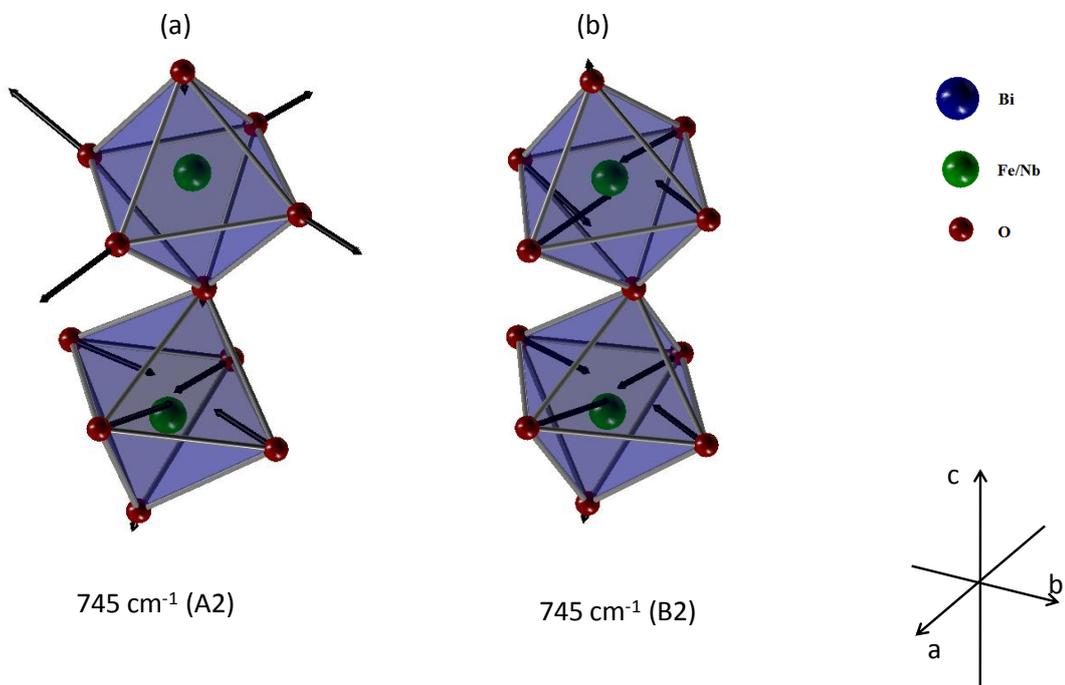


Figura 30: Modos tipo estiramento dos octaedros $(\text{Fe/Nb})\text{O}_6$ (a) estiramento fora de fase dos octaedros (b) estiramento em fase dos octaedros $(\text{Fe/Nb})\text{O}_6$.

O modo em 689 cm^{-1} foi associado às vibrações dos íons B1 contra O1 na camada de perovskita, embora as contribuições das vibrações dos íons de Bi2 e O3 na camada $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ também contribuam sobre este modo, como pode ser visto na Figura 31.

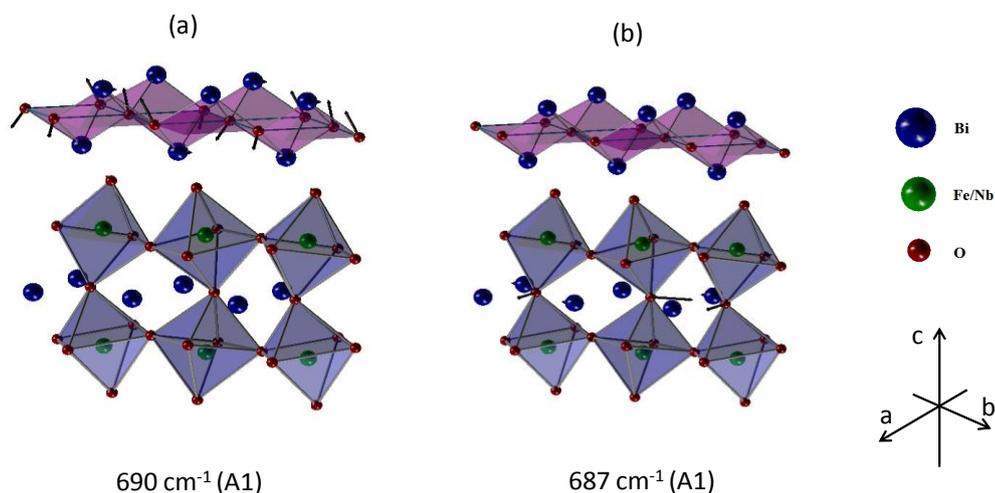


Figura 31: (a) Vibrações dos íons Bi1 na camada de $[Bi_2O_2]^{2+}$ (b) vibrações dos íons O1 contra Bi2 na camada de perovsquita.

Os modos que aparecem em torno de 572 e 546 cm^{-1} foram associados ao movimento em sentidos opostos dos átomos de oxigênio que ocupam os ápices do octaedro $(Fe/Nb)O_6$, os quais são mostrados na Figura 32. Este resultado está em excelente acordo com os resultados obtidos na literatura [30,31,38,77,78]. Adicionalmente alguns autores defendem que essa característica esta compreendida na faixa de frequência compreendida entre $400 - 600\text{ cm}^{-1}$ [39] e entre $529 - 563\text{ cm}^{-1}$ [38], corroborando ainda mais os resultados obtidos por LD para o BFN. Como pode ser visto nas Figura 32(b) e 32(d) o movimento em sentidos opostos dos átomos que ocupam os ápices dos octaedros estão fase, enquanto nas Figura 32(a), 32(c), 32(e) e 32(f) os movimentos dos átomos que ocupam os ápices dos octaedros estão fora de fase. O modo que aparece em torno de 417 cm^{-1} foi classificado como vibrações dos íons O3 contra Bi2 na camada de $[Bi_2O_2]^{2+}$ e é mostrado na Figura 33.

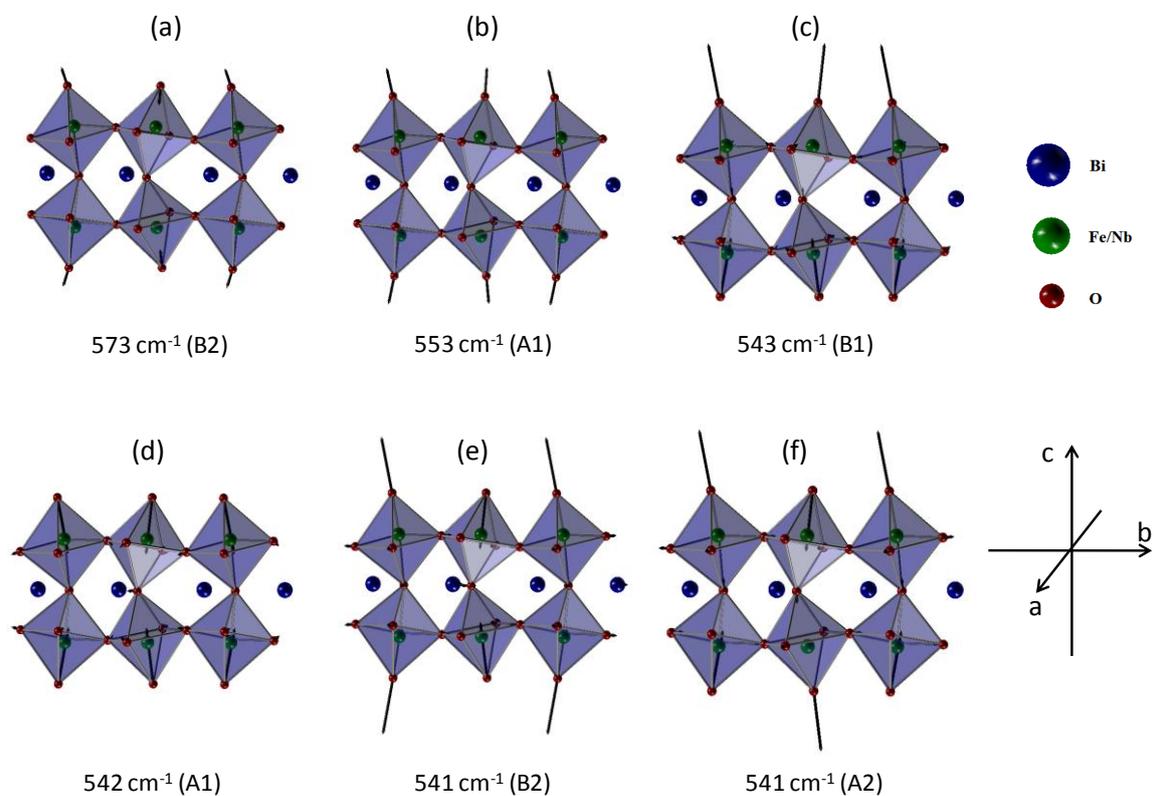


Figura 32: Movimento dos átomos de oxigênio que ocupam os ápices dos octaedros $(\text{Fe}/\text{Nb})\text{O}_6$ (a), (c), (e) e (f) representam o movimento dos átomos dos ápices dos octaedros fora de fase (b) e (d) representam o movimento dos átomos dos ápices dos octaedros em fase.

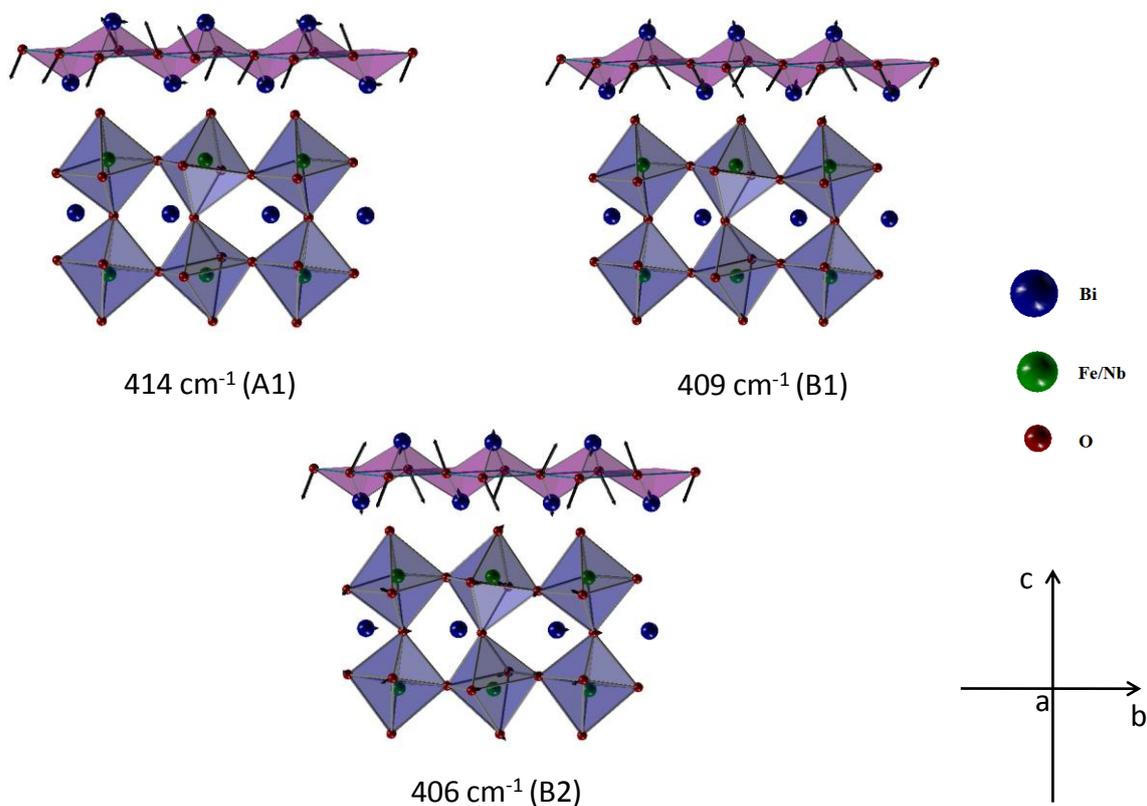


Figura 33: Vibrações dos íons O3 na camada de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$.

O modo em 351 cm^{-1} , para o BFN, foi classificado como sendo responsável pelas flexões das ligações O - Fe/Nb - O como mostra a Figura 34. Este resultado está em acordo com o obtido por Qian *et al.* [38,79]. Já o modo em 306 cm^{-1} foi associado às vibrações dos íons O1 ao longo do eixo *c* (ver Figura 35), cujo resultado é similar ao obtido por Gupta *et al.* [76]. No entanto, difere da classificação apresentada na literatura [38,79], o qual foi associado às flexões das ligações O - B - O.

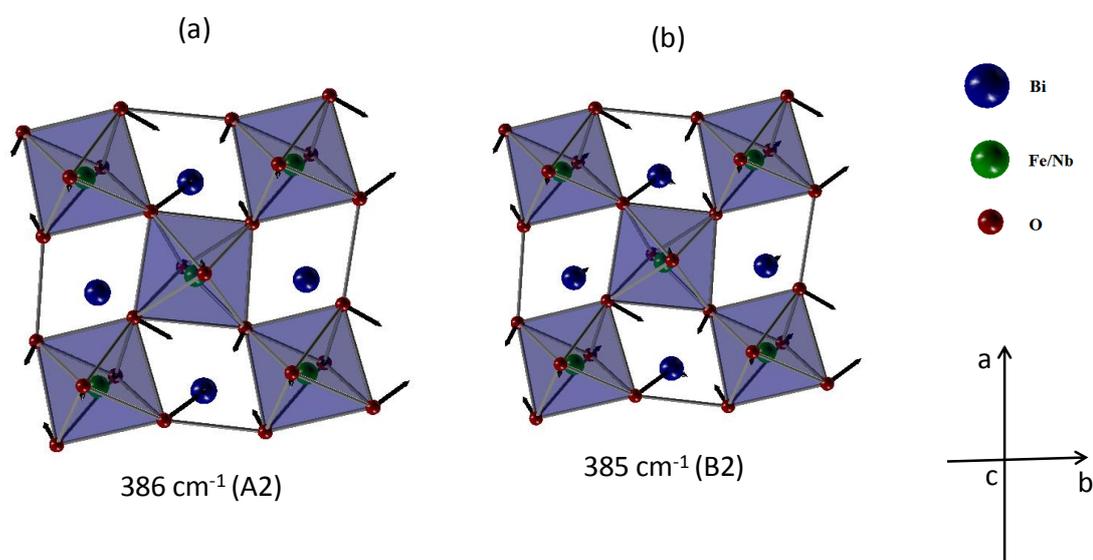


Figura 34: Representação dos modos internos do octaedro $(\text{Fe/Nb})\text{O}_6$. (a) e (b) representam flexões das ligações O-(Fe/Nb)-O.

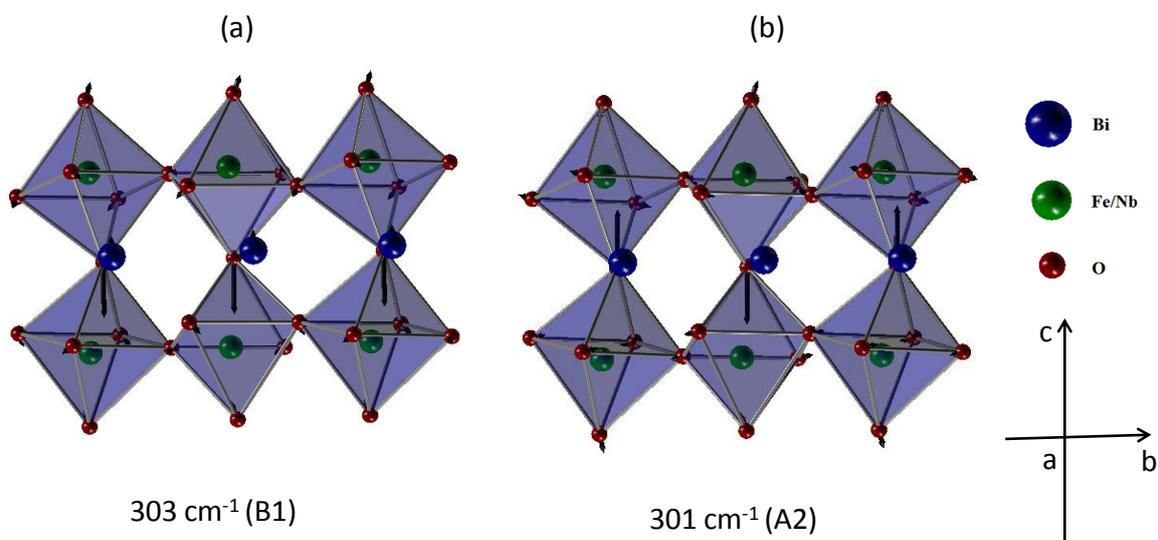


Figura 35: Vibrações dos íons O1 ao longo do eixo *c* (a) vibrações em fase dos íons O1 (b) vibrações fora de fase dos íons O1.

O modo em 232 cm^{-1} foi associado às vibrações dos íons de Bi1 e O4 na camada de perovskita conforme a Figura 36. Este resultado é bastante consistente com a vibração dos íons A na camada de perovskita obtidos por Gupta *et al.* [76], Kojima *et al.* [80] e Graves *et al.* [42]. No entanto, os resultados mostram que as vibrações dos íons O2 que ocupam o ápice do octaedro (Fe/Nb)O₆ ao longo do eixo *b* também contribuem para este modo. O modo em 171 cm^{-1} foi associado ao modo tipo *Rocking* como mostrado na Figura 37 e o modo encontrado em 130 cm^{-1} foi associado às vibrações dos íons de Bi1 e O5 na camada de perovskita (ver Figura 38).

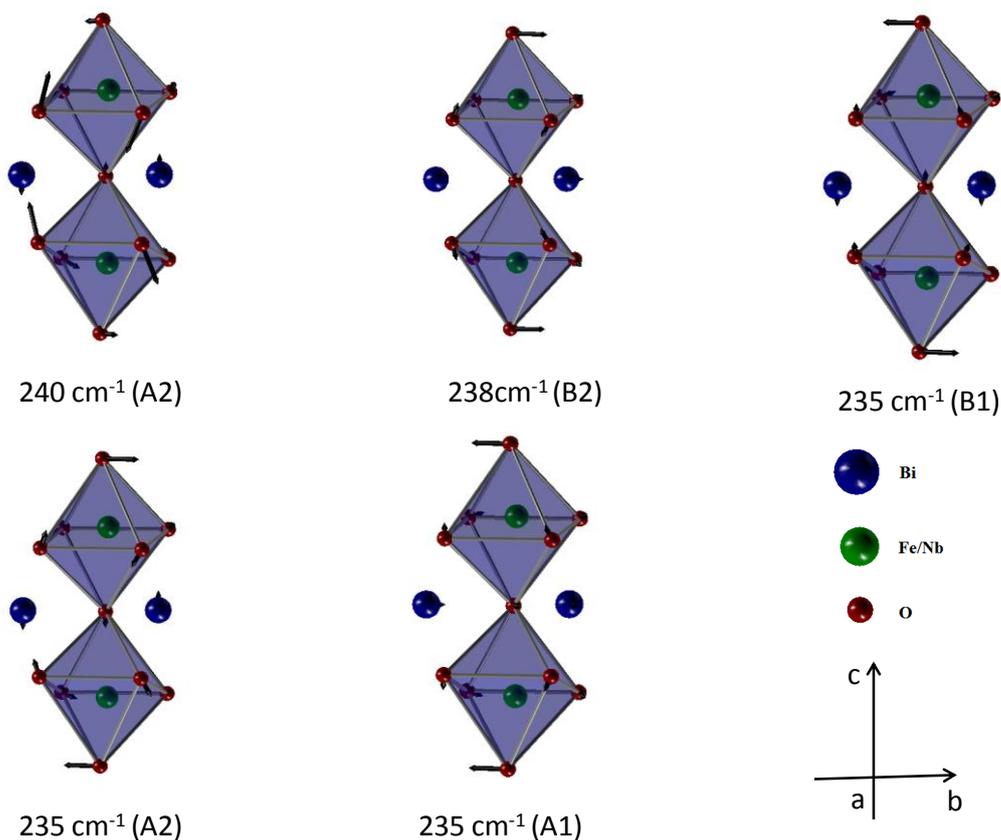


Figura 36: Vibrações dos íons de Bi1 na camada de perovskita e vibrações dos íons O2 ao longo do plano ab.

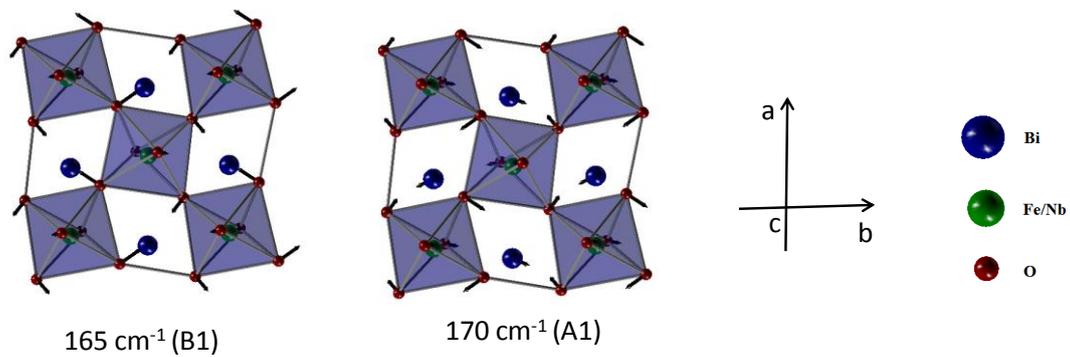


Figura 37: Modo tipo rocking do octaedro $(\text{Fe/Nb})\text{O}_6$.

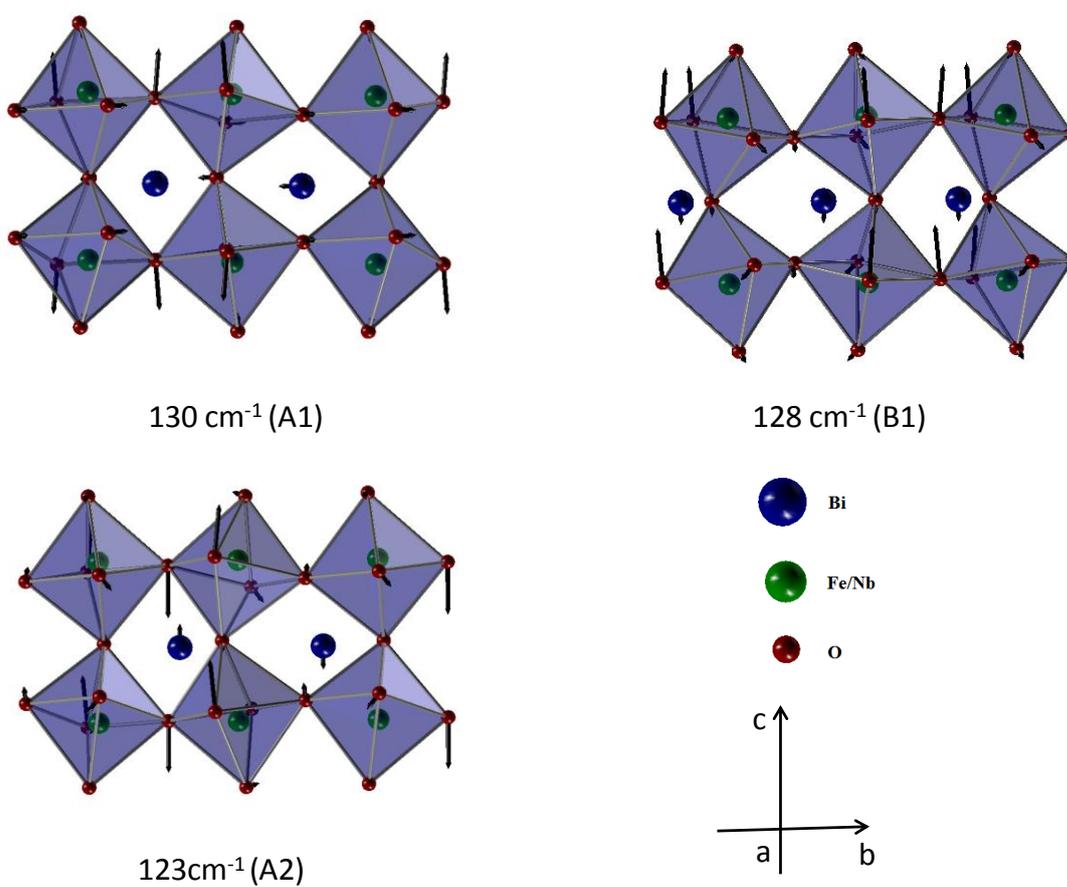


Figura 38: Vibrações dos íons Bi1 e O5 na camada de perovskita.

Os modos em 110 cm^{-1} e 84 cm^{-1} são classificados como vibrações dos íons de Bi1 na camada de perovskita. Este resultado está em acordo com as referências [30,38].

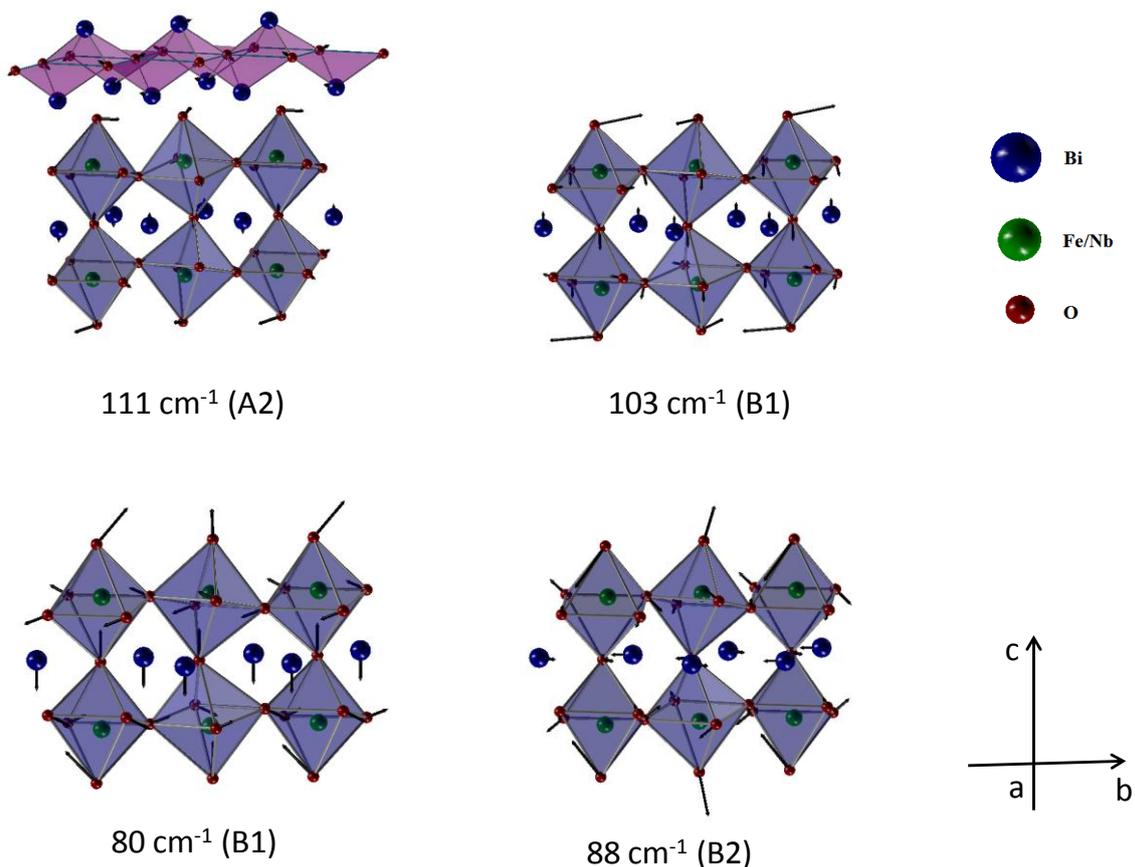


Figura 39: Vibrações dos íons de Bi1 na camada de perovskita.

Por fim, os modos de mais baixa frequência observados em 64 cm^{-1} e 37 cm^{-1} foram associados às vibrações dos íons de Bi2 na camada de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ conforme a Figura 40, embora as contribuições das vibrações dos íons Bi1 na camada de perovskita não possam ser desprezadas. Estes resultados estão em pleno acordo com a literatura [30,31,40,41,76,81,82].

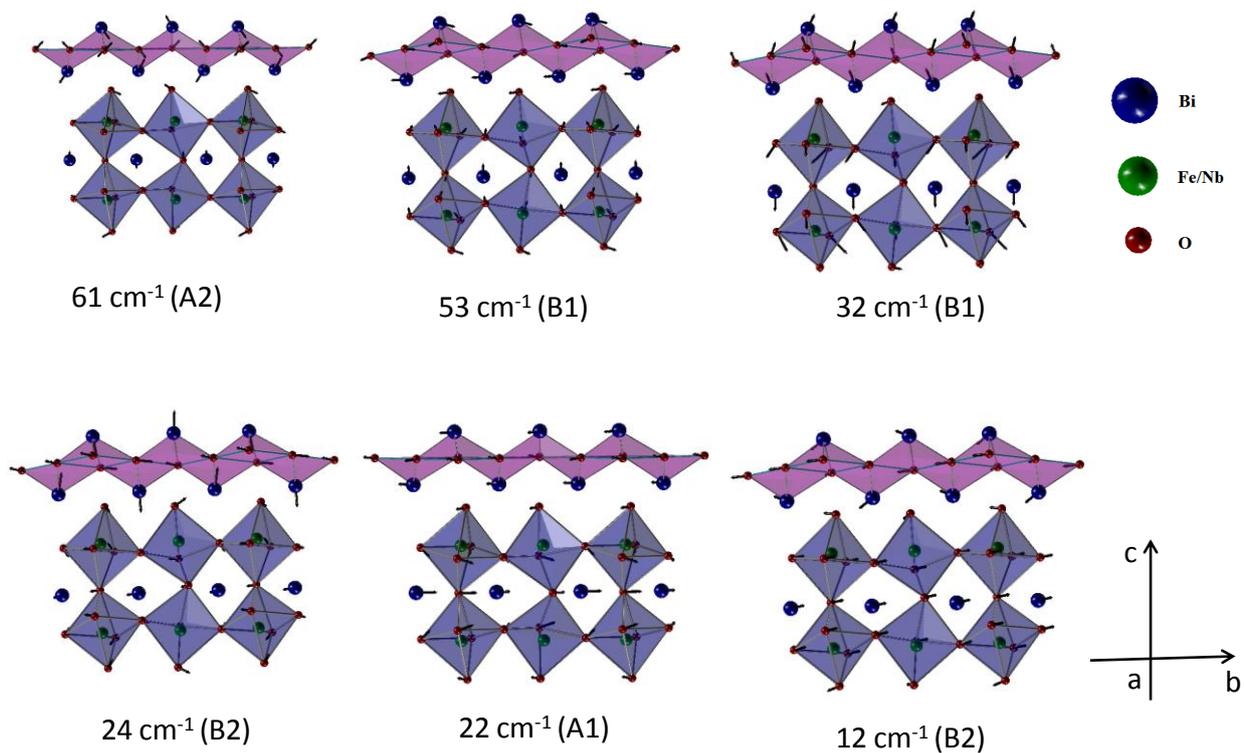


Figura 40: Vibrações dos íons de Bi na camada de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$.

Um resumo da comparação entre os modos observados para o BFN e aqueles para outros materiais isoestruturais são mostrados na Tabela XVIII.

Tabela XVIII: Modos observados para o BFN a temperatura ambiente.

Modos Observados em cm ⁻¹														Característica
Bi ₃ Fe _{0,5} Nb _{1,5} O ₉	Bi ₃ TiNbO ₉	CaBi ₂ Nb ₂ O ₉				SrBi ₂ Nb ₂ O ₉				BaBi ₂ Nb ₂ O ₉				
		A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	
832	833	842	842	842	842	835	835	835	835	858	858	858	858	Vibrações dos íons de oxigênio (O4,O5) no plano ab.
744		786		786	786	762	762	762	762					Modo do tipo estiramento do octaedro (Fe/Nb)O ₆ .
						707			707					
689														Vibrações dos íons Bi1 contra O1 na camada de perovsqita.
						640	640	640	640					
572	580	595	595	595	595	578	578	578	578	589			589	Movimento em sentidos opostos dos átomos de oxigênio dos ápices dos octaedros.
546	545										558	558	558	Movimento em sentidos opostos dos átomos de oxigênio dos ápices dos octaedros.
						521	521	521	521	503	503	503		
		456	456		456	450	450		450	450	450		450	
417						430	430	430	430					
351	360													Flexão da ligação O - Fe - O.
306	310	295	295	295		306	306	306	306					Vibrações dos íons O1 ao longo do eixo c.
		280	280	280	280	270	270	270	270	293	293	293	293	
232	230	218	218	218		234	234	234	234					Vibrações dos íons de Bi1 e O4 na camada de perovsqita.
		191	191	191	191									
						203	203	203	203	219	219	219	213	
171						175	175	175	175	189	189	189	189	Modo tipo <i>Rocking</i> do octaedro NbO ₆ .
130						153	153	153	153					Vibrações dos íons de Bi1 e O5 na Camada de perovsqita.
110	109					118	118	118	118					Dominado por vibrações do Bi ³⁺ na camada de perovsqita

84	84														Dominado por vibrações do Bi^{3+} na camada de perovsqita.
								97	97						
64	62	68	68	68		97	60	60			59	59			Dominado por vibrações do Bi^{3+} nas camadas Bi_2O_2 .
	58	46			46										
37		34	34	3		30	30	30	30						Dominado por vibrações do Bi^{3+} nas camadas Bi_2O_2 .

5.2 Espectro Raman do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_9$ em função da temperatura

A Figura 41 mostra a evolução do espectro Raman do BFN em função da temperatura até 500°C . Como se pode observar, o alargamento das bandas Raman é praticamente contínuo com a temperatura. Nenhuma mudança abrupta na posição das bandas nesta faixa de temperatura foi observada.

Isto pode melhor observado a partir da Figura 42, que mostra o comportamento da posição dos modos quando variamos a temperatura. Todos os modos permanecem praticamente inalterados quando aumentamos a temperatura. Adicionalmente alguns modos desaparecem entre 200°C e 350°C devido a perda de intensidade.

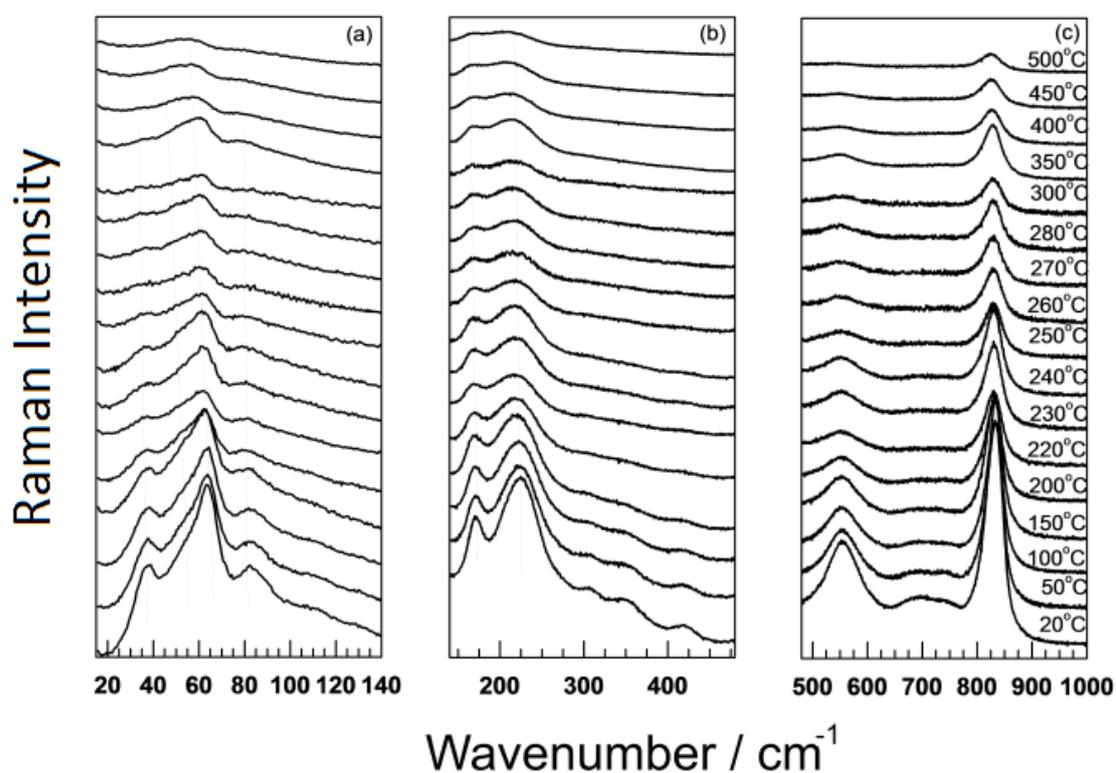


Figura 41: Evolução do espectro Raman do BFN com a temperatura.

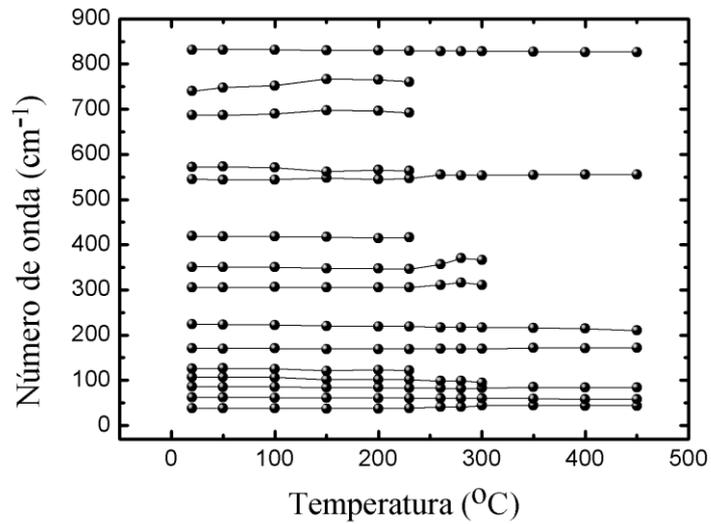


Figura 42: Dependência dos modos Raman da temperatura.

Como exemplo, a banda de número de onda 832 cm^{-1} é praticamente independente da temperatura (Figura 43) e tem sua largura aumentada de 32 cm^{-1} a temperatura ambiente para 42 cm^{-1} a 400°C . A área normalizada, por outro lado, decresce consideravelmente com o aumento da temperatura até aproximadamente 260°C . Para altas temperaturas a área normalizada é baixa, porém praticamente constante.

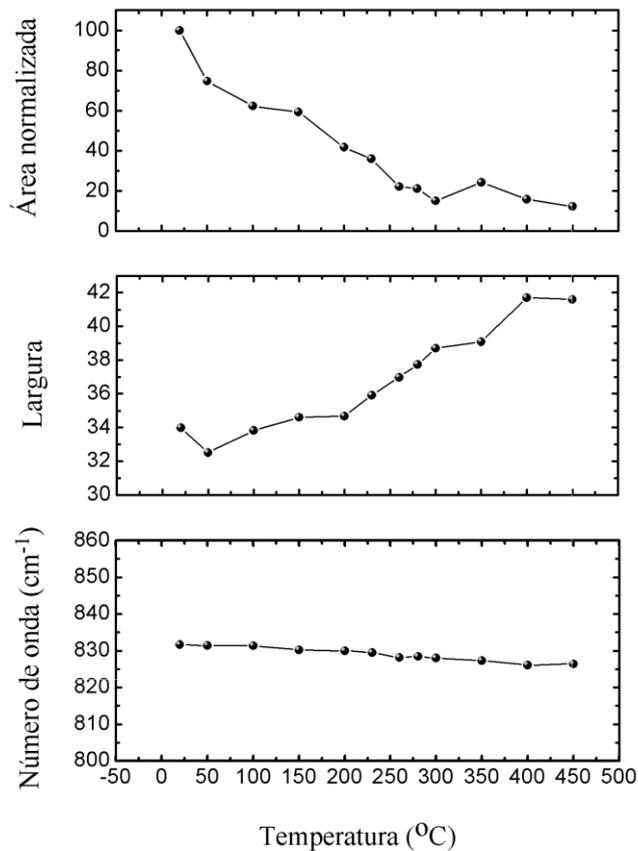


Figura 43: Dependência da temperatura da área integrada, largura e número de onda da banda Raman de número de onda 832 cm^{-1} . 5

Como discutido anteriormente o número de modos previstos pela teoria de grupo para a fase ortorrômbica $A2_1am$, a temperatura ambiente, é 81 modos Raman ativos. No entanto, foram observados apenas 15 modos Ramans ativos. O baixo número de bandas observado a temperatura ambiente provavelmente está relacionado à baixa distorção ortorrômbica que a estrutura sofre durante a transição de fase $I4/mmm \rightarrow A2_1am$. Sendo assim, os modos que eram esperados para aparecer separados (*splitting*) na fase $A2_1am$, se encontram sobrepostos uns aos outros nesta fase. A quantidade de modos ativos no Raman para uma cerâmica certamente, não será o mesmo previsto pela teoria de grupo, devido a esta possibilidade da sobreposição de bandas. Diversas estruturas tipo Aurivillius com $m=2$, tais como; Bi_3TiNbO_9 , $Bi_2BaNb_2O_9$ e $Bi_2SrTa_2O_9$, têm sido reportadas apresentando um baixo número de bandas na fase $A2_1am$ à temperatura ambiente [42].

Entretanto, a despeito da baixa distorção ortorrômbica, e a conseqüente pequena quebra de simetria, a qual não permite observar a transição de fase, a área integrada deveria revelá-la visto que após a transição de fase deve haver uma superposição completa dos picos. Assim, a área deverá cair à medida que a temperatura aumenta e, após a transição de fase (TF), deve permanecer constante.

Para verificar isso, observamos o comportamento da área integrada em função da temperatura, a qual é mostrada na Figura 44 para modos de três regiões do espectro (832, 232, 171 e 64 cm^{-1}). Podemos observar que a intensidade decresce abruptamente até aproximadamente 260°C nas quatro bandas mostradas na Figura 44, tornando-se praticamente constante após a transição de fase, como esperado.

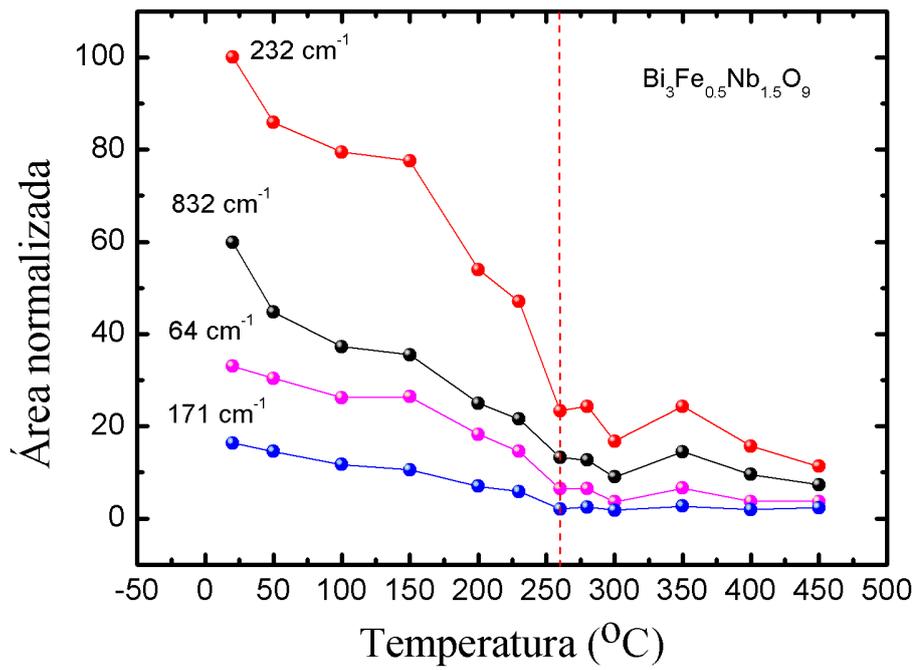


Figura 44: Variação da área normalizada com a temperatura para números de onda de três regiões do espectro.

5.3 Espectro Infravermelho do $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_9$ a temperatura ambiente.

A Figura 45 mostra do espectro de refletividade obtido para o BFN a temperatura ambiente, o qual apresenta picos de reflexão na faixa de frequência de 40 - 1000 cm^{-1} . A fim de se obter um palpite inicial para as frequências ópticas dos fônons, as relações de Kramers-Krönig foram numericamente resolvidas para o cálculo da constante dielétrica complexa. E a curva de refletividade foi ajustada utilizando o programa IRFIT, que se baseia no modelo semi-quântico de quatro parâmetros da constante dielétrica complexa. De acordo com esse modelo, a constante dielétrica complexa é expressa em termos dos modos ativos no infravermelho, na seguinte forma

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_j \frac{\omega_{jLO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{jLO}}{\omega_{jTO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{jTO}} \quad (120)$$

onde ω_{jTO} e ω_{jLO} correspondem as frequências transversal e longitudinal óptica respectivamente, γ_{jTO} e γ_{jLO} são os fatores de amortecimento, ε_∞ é a constante dielétrica devido a polarização eletrônica. A refletividade observada é obtida com a equação (120) juntamente com

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\sqrt{\varepsilon} + 1} \right|^2 \quad (121)$$

Como pode ser observado na Figura 45 o ajuste da curva da refletividade concorda razoavelmente bem com curva experimental. Na Tabela XIX constam os parâmetros de dispersão para o melhor ajuste da curva de refletividade obtida para o BFN.

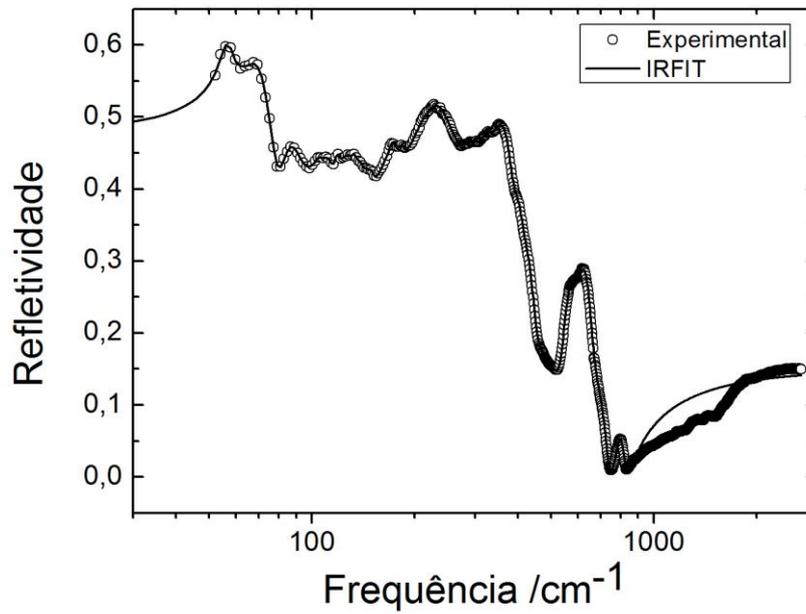


Figura 45: Espectro de refletividade do BFN na região IR a temperatura ambiente.

Na Figura 46 são apresentados os espectros das constantes dielétricas real (ϵ'), imaginária (ϵ'') e recíproca (η''), obtidos através do ajuste de quatro parâmetros. As frequências de máximo em ϵ'' e η'' correspondem às frequências transversais e longitudinais ópticas respectivamente. A título de comparação nestas figuras estão os resultados obtidos com o programa KKG.

Tabela XIX: Parâmetros de dispersão obtidos para o melhor ajuste da curva de refletividade do composto BFN.

$\omega_{j,TO}$ (cm ⁻¹)	$\Upsilon_{j,TO}$ (cm ⁻¹)	$\omega_{j,LO}$ (cm ⁻¹)	$\Upsilon_{j,LO}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\epsilon_j$	Tan δ_j/ω	
56,557	6,047	57,525	8,432	1,557717	9,73256E-05	
70,011	17,869	78,199	12,552	6,910718	0,000832649	
85,839	14,46	89,49	22,893	1,090977	7,07597E-05	
105,242	6,286	105,438	6,488	0,073569	1,37995E-06	
113,336	9,394	113,981	8,562	0,259757	6,27846E-06	
119,282	5,021	119,564	5,288	0,112061	1,30697E-06	
129,065	18,195	131,19	14,145	0,944128	3,4083E-05	
133,824	9,785	135,659	11,614	0,351365	6,34487E-06	
138,802	7,251	139,143	8,59	0,058009	7,21561E-07	
144,592	8,033	145,057	8,768	0,104473	1,32668E-06	
149,534	6,681	149,781	7,257	0,055317	5,4625E-07	
174,095	11,528	174,818	11,369	0,229112	2,88005E-06	
185,143	16,41	186,231	15,956	0,325008	5,14232E-06	
228,98	80,589	260,359	75,376	5,931621	0,000301318	
307,727	74,672	308,978	49,222	0,372304	9,70277E-06	
324,479	61,681	332,908	46,18	3,540649	6,85539E-05	
335,829	76,992	388,606	45,888	1,152629	2,60058E-05	
398,34	44,484	411,107	47,306	0,265636	2,46124E-06	
422,32	75,002	451,328	48,622	0,394508	5,48298E-06	
466,376	76,117	492,549	71,327	0,241309	2,79096E-06	
513,53	53,669	520,53	46,27	0,085055	5,72088E-07	
558,285	60,465	580,695	82,789	0,401169	2,57212E-06	
613,861	91,337	662,473	75,498	0,439558	3,52123E-06	
699,461	129,847	734,398	55,212	0,169078	1,48308E-06	
797,428	56,983	823,073	57,757	0,11547	3,41982E-07	
$\epsilon_\infty =$	5,076		$\sum\Delta\epsilon_j =$	25,181197	0,001485551	
$\epsilon_S = \epsilon_\infty + \sum\Delta\epsilon_j$	\longrightarrow			$\epsilon_S =$	30,257197	Q = 2039,851069

Para determinar a contribuição dos modos fônons para as propriedades de microondas para o BFN, nós calculamos ϵ' , $\tan \delta$ e Q da cavidade na faixa de frequência de microondas. Nesta frequência, $\omega_{j,TO} \gg \omega$, as perdas dielétricas são dadas por

$$\tan \delta_j = w \frac{\Delta \varepsilon_j \gamma_{j,TO} / w_{j,TO}^2}{\varepsilon_\infty + \sum_j \Delta \varepsilon_j} \quad (122)$$

onde $\Delta \varepsilon_j$, é a constante de força do oscilador do j-ésimo modo e dá a contribuição de cada oscilador no espectro de refletância.

A perda dielétrica na região de microondas pode ser determinada por espectroscopia infravermelho usando $\tan \delta = \sum_j \tan \delta_j$ e coincide com a perda dielétrica na frequência de microondas se a medição de erro é desprezível. No presente trabalho nos estimamos um fator de qualidade Q da ordem de

$$Q = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} = \frac{1}{\tan \delta} = 2040$$

para 10 GHz ($w = \frac{1}{3} \text{ cm}^{-1}$) para a cerâmica BFN.

A parte real da constante dielétrica ε' na faixa de frequência de microondas pode ser considerada como independente da frequência e dada por

$$\varepsilon'(0) = \varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \sum_j \Delta \varepsilon_j \quad (123)$$

onde $w_{j,TO} \gg w$.

Para o BFN, obtivemos $\varepsilon_s = 30$, que é relativamente maior do que o valor mínimo requerido para dispositivos passivos usados em circuitos eletrônicos de microondas ($\varepsilon_s > 10$).

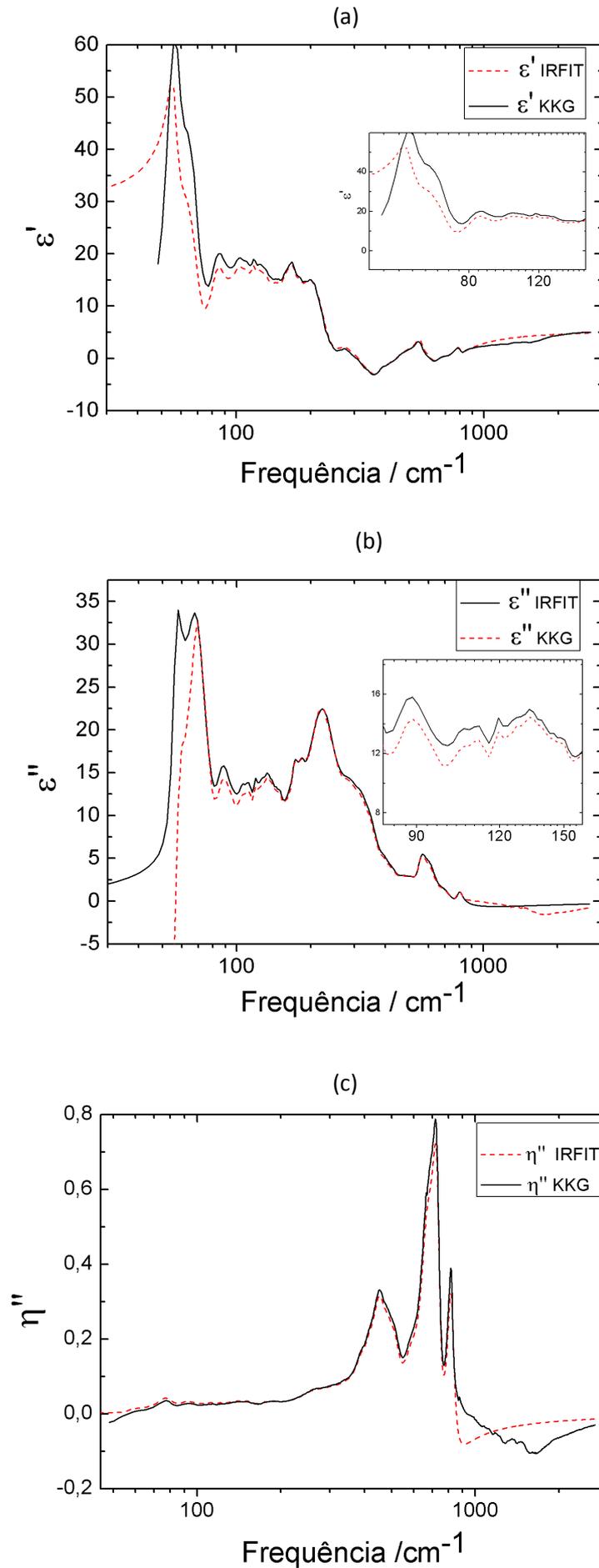


Figura 46: Comparação entre as constantes ópticas pelo método KKG e IRFIT (a) Espectro da parte real da constante dielétrica, (b) parte imaginária da constante dielétrica e (c) Espectro da constante dielétrica recíproca.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho investigamos as propriedades vibracionais e dielétricas do BFN a temperatura ambiente através das técnicas de espectroscopia Raman e no Infravermelho. Adicionalmente, estimamos a posição e simetria dos modos aplicando o método FG de Wilson. Do espectro Raman do BFN a temperatura ambiente, observamos apenas 15 modos dos 81 modos ativos previstos pela teoria de grupos. Isso provavelmente, se deve ao fato das demais bandas não serem intensas o suficiente para serem observadas, ou certamente pelo fato de existirem muitos modos superpostos no espectro. Esta última consideração se apóia no estudo da dinâmica de rede feito para o BFN, no qual observamos, por exemplo, os modos 745 cm^{-1} (A_1), 746 cm^{-1} (A_2), 745 cm^{-1} (B_1) e 746 cm^{-1} (B_2), com valores de frequência muito próximos. Os modos Raman foram observados nas seguintes posições 37, 64, 84, 93, 110, 130, 171, 224, 306, 351, 417, 546, 572, 689, 744 e 832 cm^{-1} . A partir do ajuste do espectro de refletância do BFN a temperatura ambiente, considerando as frequências de máximo nos espectros da parte imaginária da constante dielétrica ϵ'' e da constante dielétrica recíproca η'' , obtivemos os modos transversais (TO) e longitudinais (LO) ópticos ativos, respectivamente. No que concernem as propriedades dielétricas encontramos uma constante dielétrica estática $\epsilon_s = 30$, que é relativamente maior que o valor mínimo requerido para dispositivos passivos usados em circuitos eletrônicos de microondas ($\epsilon_s > 10$). Determinamos a perda dielétrica intrínseca na região de microondas e partir desta obtemos um fator de qualidade $Q = 2040$ (10GHz), que é um valor considerado razoável para aplicações do BFN como ferroelétrico em circuitos eletrônicos.

Através do método da matriz FG de Wilson, classificamos os modos do BFN. As distribuições de energia potencial (PED) foram determinadas para cada modo normal do BFN

e os resultados mostraram excelente acordo com a literatura. Dos nossos cálculos vimos que os modos na faixa entre 700 a 850 cm^{-1} representam vibrações dos íons de oxigênio (O4, O5) no plano ab e são dominados por constantes de força O4 – M, onde M = (Fe, Nb). Já os modos compreendidos na região entre 400 cm^{-1} a 600 cm^{-1} são dominados por vibrações em sentidos opostos dos átomos de oxigênio que ocupam o ápice do octaedro. Os modos na faixa entre 300 e 350 cm^{-1} foram classificados como flexões das ligações O-M-O. Aqueles encontrados na faixa entre 100 e 250 cm^{-1} são principalmente dominados por vibrações dos átomos de Bi na camada de perovskita. Por fim, os modos de mais baixa frequência (abaixo de 100 cm^{-1}), são dominados por vibrações do Bi^{3+} na camada de Bi_2O_2 .

A partir da análise do espectro Raman dependente da temperatura verificamos que a transição de fase ferroelétrica $A2_1am \rightarrow I4/mmm$ ocorre em cerca de 260°C para o BFN, conforme previsto na literatura. Para verificar isso, consideramos o comportamento da área integrada em função da temperatura, no qual observamos que a intensidade dos modos de simetria E_g decresce abruptamente próximo a 260°C tornando-se praticamente constante após a transição de fase. Esse comportamento é esperado com base na teoria de grupos uma vez que a correlação entre as fases ($A2_1am \rightarrow I4/mmm$) mostrou um *splitting* dos modos $E_g \rightarrow B_1 + B_2$. Dessa forma, esperamos que após a sobreposição completa dos modos B_1 e B_2 , em um único modo de simetria E_g , a área normalizada deva cair abruptamente e se tornar constante após a transição.

Como perspectivas futuras têm-se o seguinte:

- Investigar a natureza da transição de fase (caráter displacivo ou ordem-desordem) no BFN através de medidas de DSC (calorimetria diferencial de varredura).
- Fazer o cálculo de fônons através do software CASTEP a fim de se confrontar qualitativamente o resultado obtido classicamente (Método FG de Wilson) com os resultados quânticos (CASTEP).
- Investigar através da Técnica Raman os efeitos de dopagem com La^{3+} e Nd^{3+} na cerâmica BFN. Uma vez que, dopagens com esses elementos têm sido descritas na literatura como otimizadoras das propriedades dielétricas de diversos compostos Aurivillius ($m = 2$).
- Confirmar através da técnica de DRX com temperatura a transição de fase em 260°C .

7 REFERÊNCIAS

1. B. Aurivillius, *Arki. Kemi* 463 (1949).
2. E. C. Subbarao, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 23, 665-672 (1962).
3. E. C. Subbarao, *Journal of the American Ceramic Society* 45, 166 (1962).
4. G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, and A. I. Agranovskaya, *Soviet Physics-Solid State* 1, 149 (1959).
5. E. C. Subbarao, *Ferroelectrics* 5, 267 (1973).
6. J. G. Thompson, A. D. Rae, R. L. Withers, and D. C. Craig, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* 47, 174 (1991).
7. A. D. Rae, J. G. Thompson, R. L. Withers, and A. C. Willis, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* 46, 474 (1990).
8. A. D. Rae, J. G. Thompson, and R. L. Withers, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* 48, 418 (1992).
9. T. Rentschler, *Materials Research Bulletin* 32, 351 (1997).
10. T. Rentschler, M. Karus, A. Wellm, and A. Reller, *Solid State Ionics* 90, 49 (1996).
11. P. Millan, A. Castro, and J. B. Torrance, *Materials Research Bulletin* 28, 117 (1993).
12. M. Azuma *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* 127, 8889 (2005).
13. P. Millan, A. Ramirez, and A. Castro, *Journal of Materials Science Letters* 14, 1657 (1995).
14. A. Castro, P. Millan, and R. Enjalbert, *Materials Research Bulletin* 30, 871 (1995).
15. W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature* 442, 759 (2006).
16. N. Hur *et al.*, *Nature* 429, 392 (2004).
17. L. Fuentes, M. Garcia, J. Matutes-Aquino, and D. Rios-Jara, *Journal of Alloys and Compounds* 369, 10 (2004).
18. N. A. Hill, *Journal of Physical Chemistry B* 104, 6694 (2000).
19. K. F. Wang, J. M. Liu, and Z. F. Ren, *Advances in Physics* 58, 321 (2009).

20. A. Srinivas, D. W. Kim, K. S. Hong, and S. V. Suryanarayana, *Materials Research Bulletin* 39, 55 (2004).
21. A. Srinivas, S. V. Suryanarayana, G. S. Kumar, and M. M. Kumar, *Journal of Physics-Condensed Matter* 11, 3335 (1999).
22. V. E. Wood and M. Fiebig, *Science* 309, 391 (2005).
23. P. Baettig and N. A. Spaldin, *Applied Physics Letters* 86, (2005).
24. C. Ederer and N. A. Spaldin, *Physical Review B* 71, (2005).
25. T. Kimura *et al.*, *Physical Review B* 67, (2003).
26. B. B. Van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, and N. A. Spaldin, *Nature Materials* 3, 164 (2004).
27. M. Kenzelmann *et al.*, *Physical Review Letters* 95, (2005).
28. O. P. Vajk *et al.*, *Physical Review Letters* 94, (2005).
29. H. Idink, V. Srikanth, B. W. William, and E. C. Subbarao, *J. Appl. Phys* 76, 1819 (1994).
30. Z. Y. Zhou, X. L. Dong, and H. X. Yan, *Scripta Materialia* 55, 791 (2006).
31. G. Z. Liu, C. Wang, H. S. Gu, and H. B. Lu, *Journal of Physics D-Applied Physics* 40, 7817 (2007).
32. D. C. Ling *et al.*, *Chinese Phys* 15, 854 (2006).
33. Y. L. Du, G. Chen, and M. S. Zhang, *Chinese Physics Letters* 21, 1819 (2004).
34. M. K. Jeon, Y. Kim, J. M. Sohn, and S. I. Woo, *Journal of Physics D-Applied Physics* 37, 2588 (2004).
35. M. K. Jeon, Y. Kim, J. M. Sohn, and S. I. Woo, *Journal of Physics D-Applied Physics* 37, 2588 (2004).
36. U. T. Schwarz and M. Maier, *Physical Review B* 55, 11041 (1997).
37. S. Ezhilvalavan, J. M. Xue, and J. Wang, *Chemistry of Materials* 75, 50 (2002).
38. Y. F. Qian *et al.*, *Journal of Rare Earths* 25, 240 (2007).
39. Z. G. Yi *et al.*, *Applied Physics Letters* 87, (2005).
40. M. Osada *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 40, 5572 (2001).
41. J. Zhu, X. B. Chen, Z. P. Zhang, and J. C. Shen, *Acta Materialia* 53, 3155 (2005).

42. P. R. Graves, G. Hua, S. Myhra, and J. G. Thompson, *Journal of Solid State Chemistry* 114, 112 (1995).
43. L. G. Van and L. Egerton, *J. Appl. Phys.* 32, 959 (1961).
44. A. Fauskova and L. E. Cross, *J. Appl. Phys* 41, 2834 (1970).
45. N. N. Krainik, E. E. Mydinkova, and S. F. Kolesmican, *Fiz. Tverd. Tela* 10, 260 (1968).
46. M. W. Lufaso *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry* 179, 3900 (2006).
47. M. W. Lufaso, W. A. Schulze, S. T. Mixture, and T. A. Vanderah, *Journal of Solid State Chemistry* 180, 2655 (2007).
48. C. A. P. Dearaujo *et al.*, *Nature* 374, 627 (1995).
49. Ismunandar, B. A. Hunter, and B. J. Kennedy, *Solid State Ionics* 112, 281 (1998).
50. R. Macquart, B. J. Kennedy, and Y. Shimakawa, *Journal of Solid State Chemistry* 160, 174 (2001).
51. S. M. Blake, M. J. Falconer, M. McCreedy, and P. Lightfoot, *Journal of Materials Chemistry* 7, 1609 (1997).
52. B. J. Kennedy and B. A. Hunter, *Chemistry of Materials* 13, 4612 (2001).
53. G. Nalini, G. N. Subbanna, and T. N. G. Row, *Materials Chemistry and Physics* 82, 663 (2003).
54. C. H. Hervochoes, J. T. S. Irvine, and P. Lightfoot, *Physical Review B* 64, (2001).
55. R. Macquart *et al.*, *Integrated Ferroelectrics* 44, 101 (2002).
56. R. Macquart, B. J. Kennedy, T. Kamiyama, and F. Izumi, *Journal of Physics-Condensed Matter* 16, 5443 (2004).
57. T. A. Vanderah *et al.*, *European Journal of Inorganic Chemistry* 4908 (2006).
58. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* 1986).
59. E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations* 1955).
60. D. Long, *Raman Spetroscopy* 1977).
61. M. Born and E. Oppenheimer, 1927), p. 84.
62. O. Sala, (UNESP, São Paulo, 2008).

63. T. Shimaniuchi, M. Tsuboi, and T. Miyazawa, *Journal of Physical Chemistry B* 35, 1597 (1961).
64. L. Nørdheim, *Ann. Phys* 9, 607 (1931).
65. C. V. Raman, 1928), p. 2.
66. B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (John Wiley & Sons, 2004).
67. B. P. Coleman, *Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis* Flórida, 1993).
68. D. L. Rousseau, R. P. Bauman, and S. P. S. Porto, *Journal of Raman Spectroscopy* 10, 253 (1981).
69. K. S. Aleksandrov and J. Bartolomé, *Journal of Physics-Condensed Matter* 8219 (1994).
70. H. C. Gupta, Archana, and V. Luthra, *Vibrational Spectroscopy* 56, 235 (2011).
71. H. Shi and T. A. Tang, *Solid State Communications* 132, 425 (2004).
72. J. S. Zhu *et al.*, *Applied Physics Letters* 79, 3827 (2001).
73. R. E. Melgarejo, M. S. Tomar, P. S. Dobal, and R. S. Katiyar, *Journal of Materials Research* 15, 1661 (2000).
74. W. Perez *et al.*, *Mater* 784 (2004).
75. R. R. Das, S. B. Majumder, and R. S. Katiyar, *Integrated Ferroelectrics* 42, 323 (2002).
76. H. C. Gupta, Archana, and V. Luthra, *Vibrational Spectroscopy* 56, 235 (2011).
77. N. Ortega, P. Bhattacharya, and R. S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 130, 36 (2006).
78. B. H. Venkataraman, T. Fujiwara, and T. Komatsu, *Journal of Solid State Chemistry* 182, 1538 (2009).
79. S. Ghosh *et al.*, *Physical Review B* 71, (2005).
80. S. Kojima, *Journal of Physics-Condensed Matter* 10, L327-L332 (1998).
81. A. Z. Simoes *et al.*, *Materials Chemistry and Physics* 124, 894 (2010).
82. A. Almeida *et al.*, *Journal of Physics-Condensed Matter* 17, 7605 (2005).