



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

ANTONIO LUIZ MARTINS JÚNIOR

FÔNONS ÓPTICOS DE PEROVSKITAS DUPLAS $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{B}''\text{O}_9$ ($\text{B}'' = \text{W}$ e Nb)

São Luís

2013

ANTONIO LUIZ MARTINS JÚNIOR

FÔNONS ÓPTICOS DE PEROVSKITAS DUPLAS $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{B}''\text{O}_9$ ($\text{B}'' = \text{W e Nb}$)

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

Orientador: Prof. Dr. Éder Nascimento Silva

São Luís
2013

Martins Júnior, Antonio Luiz.

Fônons ópticos de perovskitas duplas $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{B}''\text{O}_9$ ($\text{B}'' = \text{W}$ e Nb)/
Antonio Luiz Martins Júnior. – São Luís, 2013.

63 f.

Orientador: Éder Nascimento Silva.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa
de Pós-Graduação em Física, 2013.

1. Fônons ópticos – perovskitas duplas. 2. Raman. 3. Transmitância. I.
Título.

CDU 534-7: 66.017

ANTONIO LUIZ MARTINS JÚNIOR

FÔNONS ÓPTICOS DE PEROVSKITAS DUPLAS $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{B}''\text{O}_9$ ($\text{B}'' = \text{W}$ e Nb)

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

Aprovada em / /

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Éder Nascimento Silva (Orientador)

Doutor em Física

Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Welberth Santos Ferreira

Doutor em Física

Universidade Estadual do Maranhão

Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos

Doutor em Física

Universidade Federal do Maranhão

DEDICATÓRIA

Ao meu Senhor, o
Deus Forte, o Príncipe da Paz;
Aos meus pais, Antonio Luiz
Martins e Maria José Martins;
À minha família;
Aos meus irmãos e amigos.

AGRADECIMENTOS

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

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

Aos professores Welberth Santos Ferreira, Clenilton Costa dos Santos e Manoel Carvalho Castro Jr, pelas correções e sugestões, que contribuíram muito para o texto da referida dissertação.

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

Agradeço aos integrantes do Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância - LEVI, amigos da pós-graduação e graduação em Física da UFMA, pelo devido apoio e convívio, em especial a Raisa Marya e à irmã e amiga Rosinete Rodrigues.

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

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro e à UFMA pelo espaço, infraestrutura, além de boa administração.

Agradeço novamente aos meus pais, à minha irmã Ielzi de Jesus Martins, a todos os familiares e amigos por terem me dado o devido apoio e incentivo.

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

Isaías 41:10

RESUMO

Nos últimos anos, pesquisadores e cientistas tem se dedicado mais ao estudo de materiais inorgânicos, em particular aos óxidos denominados perovskitas, devido o seu aproveitamento tecnológico. A análise de suas propriedades tem sido feita por diversas técnicas, entre estas podemos citar as espectroscopias Raman e de Infravermelho, que se mostram muito sensíveis às mudanças na estrutura desses óxidos.

Sendo assim, este trabalho apresenta o estudo de fônons à temperatura ambiente das perovskitas duplas $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{WO}_9$ (CMWO) e $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{NbO}_9$ (CMNO), por meio das técnicas de espalhamento Raman e transmitância de Infravermelho. Ambos os compostos cristalizam em um sistema monoclinico com grupo espacial $\text{P}2_1/\text{n}$, com $Z = 2$. Os espectros Raman e infravermelho são interpretados por meio da análise do grupo fator em termos do grupo espacial $\text{P}2_1/\text{n}$. Também foram reportados os modos vibracionais de estiramento e dobramento do $\text{B}'' - \text{O}$. Os espectros observados são muito semelhantes ao do protótipo cúbico de estrutura perovskitas dupla $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ indicando que as fases em estudo resultam de pequenas distorções da célula cúbica. Observa-se também uma banda inesperada nos espectros Raman de ambos materiais. Nós sugerimos que essa banda adicional seria resultado da desordem ocupacional dos sítios do cátion B, que é evidenciada nas duas fases.

Palavras-chaves: Fônons, Perovskitas duplas, Raman e Transmitância.

ABSTRACT

In recent years, researchers and scientists have been dedicated more to the study of inorganic materials, particularly oxides known as perovskites, due to its technological use. The analysis of their properties has been made by several techniques, among them we mentioned the Raman and IR, which showed very sensitive to changes in the structure of these oxides.

Across these, we have presented the study of phonons at room temperature by means of the techniques of Raman and infrared transmittance of double perovskites $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{WO}_9$ (CMWO) and $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{NbO}_9$ (CMNO). Both compounds crystallize in a monoclinic system with space group $P2_1/n$ with $Z = 2$. These double perovskites structures can be represented as a three-dimensional network of MnO_6 octahedra and $\text{B}''\text{O}_6$ ($\text{B}'' = \text{Nb}$ and W) alternating with the Ca atoms. Infrared and Raman spectra are interpreted by analyzing the group in terms factor the space group $P2_1/n$. We also reported the vibrational modes of stretching and folding $\text{B}'' - \text{O}$. The observed spectra are very similar to the prototype cubic perovskite structure $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ indicating that the dual-phase study result of small cubic distortions of the cell. It is also observed a band in unexpected Raman spectra of both materials. We suggest that this additional band width would result from occupational disorder of the cation sites B, which is evidenced in both phases.

Keywords: Phonons, Double Perovskites, Raman and Transmittance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da perovskita ideal. Um cubo formado por cátions A nos vértices, ânions X nas faces, de modo a formar um octaedro, com um cátion B no centro.....	10
Figura 2: Modelo de esferas rígidas para a estrutura ABX_3 , em (a) temos um vista dos íons B e X, em (b) dos íons A e X.	10
Figura 3: Projeções das estruturas (a) desordenadas $Pm\bar{3}m$ e (b) ordenadas $Fm\bar{3}m$ ao longo da direção [001] das perovskitas complexas $A_2B'B''O_6$. A célula unitária é destacada pelo quadrado amarelo [10].	13
Figura 4: Perovskitas duplas vistas ao longo das direções (a) [110] da estrutura cúbica $Fm\bar{3}m$ de $A_2B'B''O_6$ (1:1) e (b) [010] da estrutura $P\bar{3}m1$ de $A_3B'B_2''O_9$ (1:2). Os octaedros não hachurados são referentes aos cátions B' e hachurados a B'', adaptado de [10].	14
Figura 5: Diagrama de síntese por reação de estado sólido.....	23
Figura 6: Esquema de espalhamento dos níveis de energia dos espalhamento Raman e Rayleigh. Adaptado de [41].	28
Figura 7: Espectro Raman do CCl_4 (excitação: 480 nm). Adaptado de [40].	32
Figura 8: Sequência dos números de onda dos modos vibracionais $\nu_1, \dots, \nu_5$ dos octaedros (WO_6 , TeO_6 , UO_6 , MoO_6 , TaO_6 , NbO_6) e das translações da rede T^1 (F_{1u}), T^2 (F_{1u}) e T (F_{2g}) de várias perovskitas duplas ordenadas como função do fator de tolerância [10].	35
Figura 9: Esquema de tratamento térmico realizado durante o processo de síntese. Adaptado da referência [26].	39
Figura 10: Monitoramento da reação a partir da difração de raios x, também se observa a temperatura a que se obtém cada uma das perovskitas, (a) 1400 °C para $B'' = W$ e (b) 1100 °C para $B'' = Nb$. Adaptado da referência [26].	39
Figura 11: Refinamento Rietveld dos padrões de difração de raios X para as amostras de CMWO e CMNO.	41
Figura 12: Vista esquemática da estrutura cristalina obtida para o modelo monoclinico e grupo espacial $P2_1/n$. Foram evidenciados os giros dos octaedros nas direções (a) [001] e (b) [110].	43

Figura 13: Espectros de transmitância no infravermelho em temperatura ambiente dos compostos $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{B}''\text{O}_9$ ($\text{B}'' = \text{Nb}$ e W).....	48
Figura 14: Espectros Raman em temperatura ambiente das perovskitas duplas $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{B}''\text{O}_9$ ($\text{B}'' = \text{Nb}$ e W). O asterisco indica um modo devido a presença de WO_4	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Correspondência entre os grupos espaciais das perovskitas simples e complexas e os possíveis sistemas de inclinações dos octaedros.....	17
Tabela 2: Análise do grupo fator para grupos espaciais $P2_1/n$ (C_{2h}^5).....	33
Tabela 3: Tabela de correlação para $A_2B'B''O_6$ com grupo espacial $P2_1/n$: Raman (R), Infravermelho (IR) e Acústico (ac).	37
Tabela 4: Dados cristalográficos, posições, fatores térmicos e ocupação para a fase $Ca_2Mn_{1,33}W_{0,66}O_6$ a partir de dados de DN. Sistema: Monoclínico, Grupo espacial: $P2_1/n$, $Z = 2$, Parâmetros de cela: $a = 5,4021(3) \text{ \AA}$, $b = 5,4766(2) \text{ \AA}$, $c = 7,6074(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90,253(5)^\circ$, $V = 225,06(2) \text{ \AA}^3$	42
Tabela 5: Dados cristalográficos, posições, fatores térmicos e ocupação para a fase $Ca_2Mn_{1,33}Nb_{0,66}O_6$ a partir de dados de DN. Sistema: Monoclínico, Grupo espacial: $P2_1/n$, $Z = 2$, Parâmetros de cela: $a = 5,41726(8) \text{ \AA}$, $b = 5,51132(9) \text{ \AA}$, $c = 7,6681(1) \text{ \AA}$, $\beta = 90,033(3)^\circ$, $V = 228,941(6) \text{ \AA}^3$	42
Tabela 6: Dados cristalográficos do CMNO e CMWO. Os sítios 2b (1/200) e 2a (1/201/2) nos subscritos referem-se aos sítios de simetria de Wyckoff para a estrutura monoclínica, enquanto que os subscritos <i>eq</i> e <i>ap</i> referem-se aos átomos de oxigênios equatoriais e apicais, respectivamente.	44
Tabela 7: Razão entre as constantes de força para os compostos em discussão.	52

SUMÁRIO

1.	Introdução	9
1.1	Perovskitas Simples.....	9
1.2	Perovskitas Complexas	12
1.3	Objetivos – Compostos em Estudo	18
2.	Fundamentação Teórica.....	21
2.1	Síntese pelo Método Cerâmico	21
2.2	Espectroscopia no Infravermelho	24
2.3	Espectroscopia Raman	27
3.	Teoria de Grupos.....	33
4.	Metodologia	38
4.1	Síntese do $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{B}''\text{O}_9$ ($\text{B}'' = \text{W}, \text{Nb}$)	38
4.2	Espectroscopia no Infravermelho.....	45
4.3	Espectroscopia Raman	45
5.	Resultados	46
6.	Conclusões e Perspectivas.....	53
	REFERÊNCIAS	54

1. Introdução

Neste capítulo discutiremos a respeito dos óxidos denominados perovskitas, cujas propriedades físicas e aplicabilidade têm chamado bastante atenção da comunidade científica, o que se reflete no número de publicações e citações que tem crescido a cada ano a cerca desse tema. Muitas dessas propriedades são encontradas em perovskitas do tipo $A_2B'B''O_6$, como exemplos temos Bi_2NiMnO_6 , que apresenta magnetização em sua fase ordenada [1] e $La_2B'MnO_6$ ($B' = Co$ e Ni), que possuem propriedades dielétricas em altas temperaturas, além de substancial efeito magnetoresistivo e magnetoeletrico [2]. Em geral tais propriedades estão associadas à substituição, ordem e desordem dos íons, defeitos e distorções da rede cristalina. Outra estequiometria de bastante interesse é a do tipo $A_3B'_2B''O_9$ que pode assumir a forma anterior através da fórmula geral $A_2B'_{1,33}B''_{0,66}O_6$. Podemos citar, como exemplo a $La_3Co_2SbO_9$, que possui propriedades ferromagnéticas para temperaturas abaixo de 55 K [3] e $Sr_3Fe_2TeO_9$, que apresenta magnetoeletricidade [4]. Dada a importância das perovskitas, contudo do manganês, propomos neste trabalho caracterizar vibracionalmente as perovskitas duplas $Ca_3Mn_2B''O_9$ (com $B'' = W$ e Nb) desordenadas nos sítios dos cátions Mn e W.

1.1 Perovskitas Simples

Os compostos naturais ou sintéticos cujas estruturas são derivadas do mineral $CaTiO_3$ (Titanato de Cálcio), descoberto no sec. XIX, e que em termos gerais são descritos pela fórmula geral ABX_3 onde A e B são cátions e X é um ânion, ou possuem estrutura similar, são denominados *perovskitas*. Tais compostos receberam esse nome em homenagem a um dignitário russo, Lev Alexeievich Perovsky [5]. O primordial composto desta classe de minerais é o titanato de cálcio, cuja fórmula geral é mencionada acima, porém, este não apresenta estrutura perovskita ideal, ele possui estrutura cristalina ortorrômbica e grupo espacial $Pnma$, enquanto a estrutura perovskita ideal é cúbica e possui grupo espacial cúbico $Pm\bar{3}m$ representada pelo titanato de estrôncio $SrTiO_3$. A Figura 1 representa a célula unitária da perovskita ideal

onde é mostrado que os cátions B são coordenados por seis ânions X formando um octaedro BX_6 e os cátions A ocupam os espaços deixados pelos octaedros.

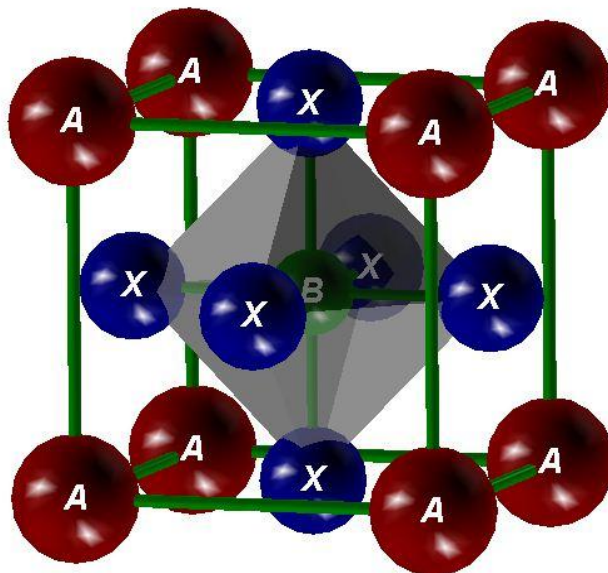


Figura 1: Estrutura da perovskita ideal. Um cubo formado por cátions A nos vértices, ânions X nas faces, de modo a formar um octaedro, com um cátion B no centro.

Quando o cátion A está na origem, sua posição de wyckoff será 1a (0, 0, 0), e a do o cátion B, 1b (1/2, 1/2, 1/2), e dos ânions X, 3c (0, 1/2, 1/2). Podemos ainda considerar o modelo de esferas rígidas, onde cada um dos cátions A e B adéquam seus tamanhos para entrarem em contato com um ânion X, como mostrado na Figura 2.

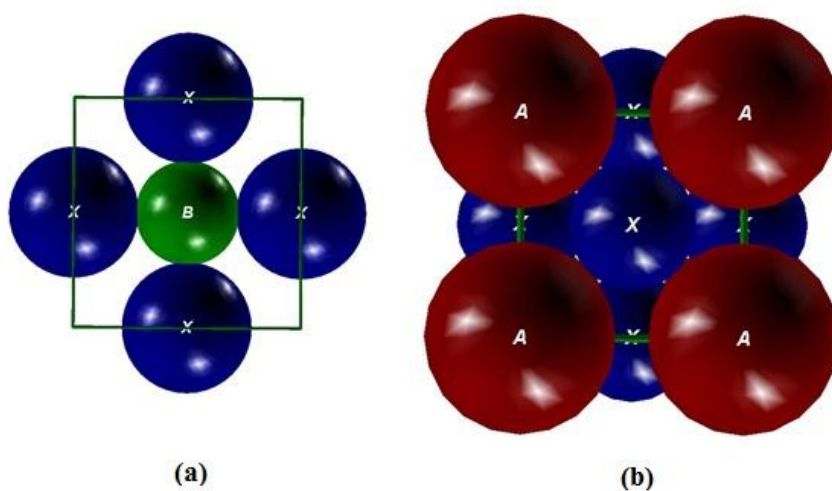


Figura 2: Modelo de esferas rígidas para a estrutura ABX_3 , em (a) temos um vista dos íons B e X, em (b) dos íons A e X.

Se considerarmos duas linhas, uma unindo os raios dos íons A e X, que passa através da diagonal da face do cubo, e outra que une os raios dos íons B e X que passa perpendicularmente às faces do cubo, pode-se verificar que os mesmos estão relacionados da seguinte forma:

$$\begin{aligned}d_{AX} &= R_A + R_X = \sqrt{2} \left(\frac{a}{2} \right) \\d_{BX} &= R_B + R_X = \frac{a}{2} \\ \therefore R_A + R_X &= \sqrt{2}(R_B + R_X)\end{aligned}\tag{1.1}$$

onde R_A , R_B e R_X representam os raios iônicos de A, B e X respectivamente, d_{AX} é a distância medida a partir do centro dos íons A e X, d_{BX} é a distância entre os íons B e X, e a é a aresta do cubo.

Esta relação é válida para uma estrutura perfeita e ideal. Usando esta expressão, Goldschmidt [6] introduziu o termo *fator de tolerância* representado pela letra t , para determinar com clareza até onde suporta essa estrutura, variando-se o tamanho dos íons envolvidos por ela. Logo:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}\tag{1.2}$$

Pode-se ainda usar esta relação para medir o grau de distorção de uma perovskita em relação à estrutura ideal. A geometria ideal é obtida, teoricamente, quando $t = 1$, minimizando a tensão de ligação e permitindo uma estrutura cúbica. Na prática, porém, uma perovskita cúbica ideal tem fator de tolerância entre de $0,985 < t < 1$. Se $t < 0,9$, a tensão é compensada pela inclinação e rotação dos octaedros, o que nos leva a um desvio dos ângulos B – X – B do valor ideal de 180° , permitindo dessa forma estruturas tetragonais, ortorrômicas ou monoclinicas. Quando $0,75 < t < 0,90$ temos uma estrutura ortorrômica cristalina do tipo Pnma. Para valores ainda menores de t , temos uma estrutura hexagonal do tipo ilmenite, com simetrias espaciais pertencentes aos grupos $R\bar{3}R$ ou $R\bar{3}H$ [7, 8]. Temos ainda que, para $t > 1$, obteremos uma estrutura hexagonal com grupo espacial $P6_3m$.

As perovskitas simples possuem ampla aplicabilidade em ciência de materiais. Cerâmicas perovskitas simples em soluções sólidas, por exemplo, podem apresentar propriedades dielétricas podendo ser utilizadas no campo de eletrocerâmicas [9]. A aplicabilidade se torna ainda maior quando passamos a considerar materiais com estrutura derivada da estrutura perovskita simples. Podemos citar a substituição do íon B em compostos ABX_3 , por dois íons B' e B'' nos sítios octaedrais, cujos estados de oxidação podem ser diferentes, esta tem sido uma importante ferramenta para o incremento do número de perovskitas conhecidas e a diversidade das propriedades físicas desses compostos. Tal configuração será vista na próxima sessão.

1.2 Perovskitas Complexas

O grupo de compostos que hoje em dia são conhecidos como perovskitas se estendem um pouco além daqueles com estrutura ABX_3 e incluem, por exemplo, as perovskitas complexas que são produto das substituições dos cátions A e B, e possuem fórmula química dada por:

$$A'_y A''_{1-y} B'_{1-x} B''_x O_3 \quad (1.3)$$

As perovskitas complexas podem ser ordenadas ou desordenadas, estruturalmente falando. Para o caso particular onde $A' = A''$ e $x = 1/2$, teremos $A(B'_{1/2} B''_{1/2})O_3$ ou $A_2 B' B'' O_6$. A desordem dos cátions é dada, de forma geral, pela desordem ocupacional do sítio B. Nestes, os cátions B' e B'' ocupam posições não equivalentes, porém, com simetria de eixos iguais. Como efeito de desordem, a célula unitária deixa de ser primitiva ($Pm\bar{3}m$), para tornar-se unitária centrada em todas as faces ($Fm\bar{3}m$), que possui parâmetro de rede $a_F = 2a_P$, onde a_P corresponde ao parâmetro de rede da estrutura perovskita cúbica simples, cujo volume é dado por $V_F = 8a_P^3 = 8V_P$. Como consequência da não equivalência das posições ocupadas pelos sítios B' e B'' , formam-se octaedros do tipo $B'O_6$ e $B''O_6$, que se alternam ao longo de uma determinada direção. O resultado é um arranjo caracterizado por certo ordenamento

dos octaedros, chamado de *rock salt*. Este ordenamento é também conhecido como ordenamento 1:1 e compostos que possuem tal estrutura são chamados de perovskitas duplas ordenadas e possuem fórmula geral dada por $A_2B'B''O_6$. Neste caso, se B' e B'' forem diferentes no tamanho e consideravelmente diferentes em carga, o ordenamento será provável. A Figura 3 mostra tal configuração das células unitárias para perovskitas duplas desordenadas (a) e ordenadas (b) do tipo $A_2B'B''O_6$.

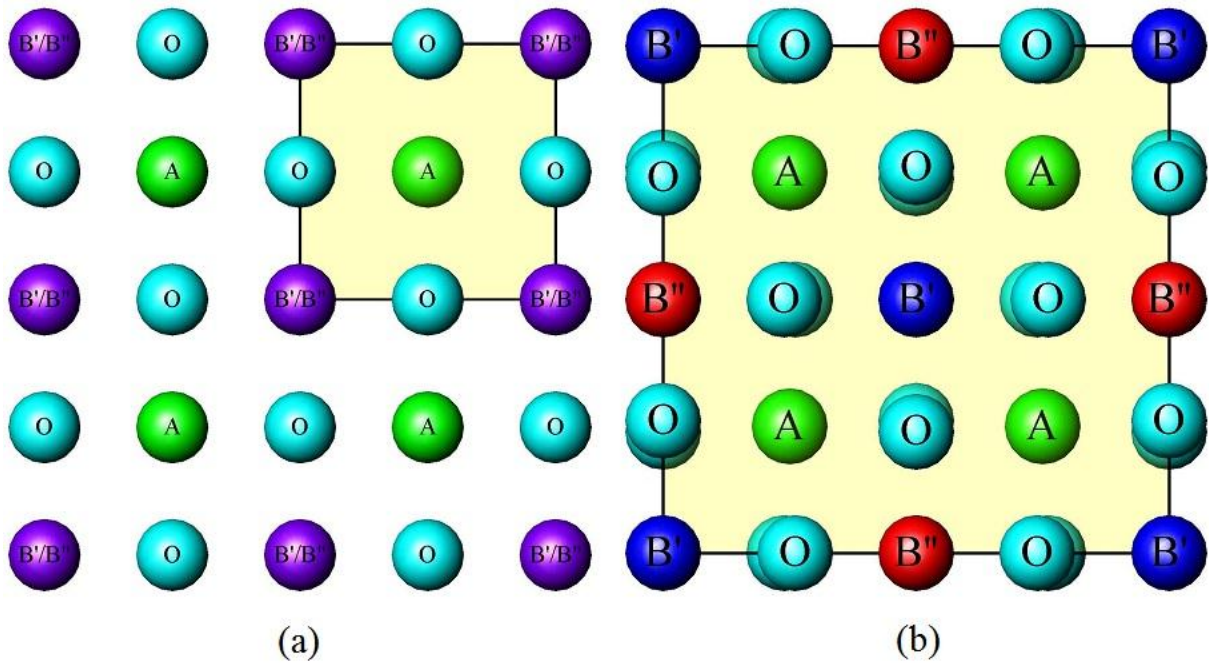


Figura 3: Projeções das estruturas (a) desordenadas $Pm\bar{3}m$ e (b) ordenadas $Fm\bar{3}m$ ao longo da direção [001] das perovskitas complexas $A_2B'B''O_6$. A célula unitária é destacada pelo quadrado amarelo [10].

Podemos citar ainda outra configuração de bastante interesse, que ocorre quando $A' = A''$ e $x = 1/3$ ou $x = 2/3$, que dá origem às perovskitas complexas com as respectivas fórmulas químicas: $A(B'_{2/3}B''_{1/3})O_3$ e $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$. Estas podem ser reescritas como $A_3B'_2B''O_9$ e $A_3B'B''_2O_9$, respectivamente, e possuem ordem 1:1 (simples e duplas) ou 2:1 dependendo do ordenamento dos sítios do cátion B. A fase de alta simetria neste tipo de ordenamento pertence ao grupo $P\bar{3}m1$. Essa estrutura é representada por octaedros conectados pelos vértices, e diferentemente do caso anterior, a alternância dos octaedros $B'O_6$ e $B''O_6$ está na ordem de um octaedro $B'O_6$ para dois octaedros $B''O_6$, como mostrado na Figura 4.

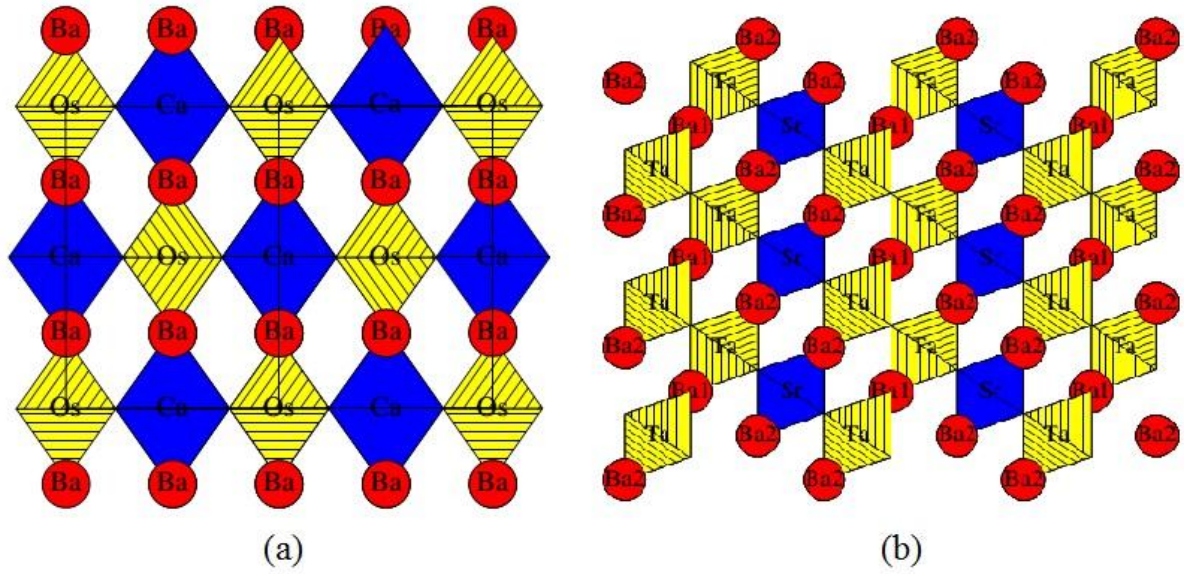


Figura 4: Perovskitas duplas vistas ao longo das direções (a) $[110]$ da estrutura cúbica $Fm\bar{3}m$ de $A_2B'B''O_6$ (1:1) e (b) $[010]$ da estrutura $P\bar{3}m1$ de $A_3B'B''O_9$ (1:2). Os octaedros não hachurados são referentes aos cátions B' e hachurados a B'', adaptado de [10].

O fator de tolerância para as perovskitas duplas do tipo $A_2B'B''O_6$ é dado por:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} \left[\left(\frac{R_{B'} + R_{B''}}{2} \right) + R_O \right]} \quad (1.4)$$

Já para perovskitas duplas com estequiometria $A_3B'B''O_9$ e $A_3B_2'B''O_9$, o fator de tolerância será, respectivamente:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} \left[\left(\frac{R_{B'} + 2R_{B''}}{3} \right) + R_O \right]} \quad (1.5)$$

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} \left[\left(\frac{2R_{B'} + R_{B''}}{3} \right) + R_O \right]} \quad (1.6)$$

onde R_O corresponde ao raio do íon O e $R_{B'}$ e $R_{B''}$ correspondem respectivamente aos raios iônicos de B' e B'' . Estas equações são adaptações daquela derivada por Goldschmidt em [6], usando o raio iônico médio $r_B = \frac{r_{B'} + r_{B''}}{2}$. Os raios iônicos foram extraídos da referência [11].

Distorções estruturais em perovskitas cúbicas simples são atribuídas a três fatores: distorções dos octaedros, deslocamento dos cátions do centro dos octaedros e inclinação dos octaedros. Um exemplo que podemos citar é o LaMnO_3 , que possui propriedades ferromagnéticas [12]. Neste composto ocorre o fenômeno conhecido como distorção de Jahn-Teller, caracterizado por uma deformação na geometria de moléculas não-lineares com estados de orbitais degenerados, que se subdividem de modo a reduzir a energia do sistema. Dos três fatores citados, o mais comum é a inclinação octaedral. Esta é induzida pela diferença entre o tamanho do cátion A e da cavidade cubo octaedral, formada por cátions A coordenados por 12 ânions X, além de uma distribuição em três dimensões de octaedros BO_6 [13]. Isso nos leva a obter várias inclinações octaedrais, produzindo dessa forma diversificadas estruturas.

Para descrever tais inclinações, Glazer [14] desenvolveu uma conveniente notação. Nesta notação, as letras representam os três eixos cristalográficos e o subscrito # representa as possíveis distorções, que são classificadas pelos valores 0, + e -, e que indicam respectivamente ausência de inclinação ou inclinação nula, inclinações em fase e fora de fase, dos octaedros $B'O_6$ e $B''O_6$. Por exemplo, para descrever uma distorção na qual se tem rotações em fase em torno dos eixos x e z, além de uma fora de fase em torno do eixo y, usamos $a^+b^-c^+$ ou $a^+b^-a^+$. Uma vez que a inclinação é igual em torno dos eixos x e z, pode-se usar o mesmo caractere para representar ambas. Se quisermos representar uma rotação nula em torno de x e duas rotações, uma em fase em torno de y e outra fora de fase em torno de z usamos: $a^0b^+c^-$.

Pode-se ainda utilizar métodos de teoria de grupos na determinação das estruturas das perovskitas duplas ordenadas, $A_2B'B''O_6$, onde os ordenamentos dos cátions B' e B'' nos octaedros alternados é considerado de forma combinada com a inclinação dos octaedros $B'O_6$ ou $B''O_6$. A utilização de teoria de grupos foi introduzida por Haward *et al.* [15], a partir dos estudos de Glazer. Através desta, Haward pôde prever mudanças no grupo ideal, chamada aristotípica, gerada por rotações octaedrais

que eram induzidas pela variação de temperatura ou pressão produzindo estruturas denominadas hepitotípicas. As distorções estruturais são descritas na Tabela 1 [15, 16]. A análise das distorções são importantes porque influenciam nas propriedades elétricas e magnéticas das perovskitas [17]. A primeira coluna da tabela descreve os sistemas de inclinação, a segunda mostra a notação dos tipos de inclinação, a terceira as estruturas perovskitas simples, a quarta os grupos espaciais para os possíveis sistemas de inclinações em perovskitas com ordem 1:1, a quinta e a sexta colunas resumem os resultados encontrados para perovskitas de ordem 1:2 e 1:3.

Além dos compostos com ordem e desordem no sítio B, há também aqueles que apresentam as referidas características no sítio A, ainda que não seja comum. Considerando a fórmula química abaixo, que corresponde à ordem/desordem em ambos os sítios, A e B:

$$A'_y A''_{y-1} B'_{1-x} B''_x O_3 \quad (1.7)$$

Para $y = 1/4$ e $x = 1/2$ temos $A'_{1/4} A''_{3/4} B'_{1/2} B''_{1/2} O_3$, que é uma perovskita quádrupla, esta pode ser escrita como perovskita dupla, $A'_{1/2} A''_{3/2} B' B'' O_6$ ou $A' A''_3 B'_2 B''_2 O_{12}$. A forma mais frequente deste ordenamento em A, é descrita por um arranjo de inclinação de octaedros $a^+ a^+ a^+$ na notação de Glazer [14]. Como exemplo temos a $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, que possui grupo espacial $Im\bar{3}$ [18].

Assim como as perovskitas simples e duplas, as perovskitas quádruplas também despertam interesse tecnológico, como exemplo temos $\text{BiMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ [19], que como o composto anterior, tem grupo espacial $Im\bar{3}$ e apresenta características multiferróicas.

Tabela 1: Correspondência entre os grupos espaciais das perovskitas simples e complexas e os possíveis sistemas de inclinações dos octaedros.

Nº	INCLINAÇÃO	SIMPLES	1:1	1:2	1:3
Sistema de três inclinações					
1	$a^+b^+c^+$	Immm	Pnnn	$P\bar{1}$	$I\bar{1}$
2	$a^+b^+b^+$	Immm	Pnnn		
3	$a^+a^+a^+$	$Im\bar{3}$	$Pn\bar{3}$	$P\bar{3}$	$R\bar{3}$
4	$a^+b^+c^-$	Pmmn	$P2/c$		
5	$a^+a^+c^-$	$P4_2/nmc$	$P4_2/n$		
6	$a^+b^+b^-$	Pmmn	$P2/c$		
7	$a^+a^+a^-$	$P4_2/nmc$	$P4_2/n$		
8	$a^+b^-c^-$	$P2_1/m$	$P\bar{1}$		$P2_1/c$
9	$a^+a^-c^-$	$P2_1/m$	$P\bar{1}$		
10	$a^+b^-b^-$	Pnma	$P2_1/n$		
11	$a^+b^-b^-$			$P2_1/c$	
12	$a^+a^-a^-$	Pnma	$P2_1/n$		
13	$a^-b^+c^-$				$P2_1/n$
14	$a^-b^-c^-$	$F\bar{1}$	$F\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
15	$a^-b^-c^-$	$I2/a$	$F\bar{1}$	$A2/n$	$C2/c$
16	$a^-a^-a^-$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}$	$P\bar{3}c1$	$R\bar{3}c$
Sistema de duas inclinações					
17	$a^0b^+c^+$	Immm	Pnnn		
18	$a^0b^+c^+$	$I4/mmm$	$P4_2/nm$	$C2/m$	$C2/m$
19	$a^0b^+c^-$	Cmcm	$C2/c$		
20	$a^0b^+b^-$	Cmcm	$C2/c$		
21	$a^0b^-c^-$	$I2/m$	$I\bar{1}$		
22	$a^0b^-c^-$	Imma	$I2/m$		Cmca
23	$a^0b^-c^-$			$A2/m$	
Sistema de uma inclinação					
24	$a^0a^0c^+$	$P4/mbm$	$P4/mnc$	$P2_1/c$	$I4/m$
25	$a^0a^0c^-$	$I4/mcm$	$I4/m$		$P4/mnc$
Sistema de inclinação nula					
26	$a^0a^0a^0$	$Pm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$P\bar{3}m1$	$Im\bar{3}m$

1.3 Objetivos – Compostos em Estudo

Os objetivos a serem alcançados com este trabalho consistem em analisar os espectros vibracionais das perovskitas duplas $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{WO}_9$ (CMWO) e $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{NbO}_9$ (CMNO), por meio das técnicas de espalhamento Raman e transmitância de infravermelho, a temperatura ambiente, a fim de obter informações a respeito do grau de desordem dos mesmos.

A seguir será feita uma descrição sucinta da estrutura cristalina e propriedades físicas dos compostos que iremos estudar.

Dentre as características mais relevantes que apresentam as perovskitas duplas, uma das que mais tem chamado à atenção é a possibilidade de ordem-desordem dos cátions B' e B'' , devido à grande influência que exercem nas propriedades físicas dos materiais. O efeito de desordem é identificado geralmente por meio de medidas de difração de raios X e ou difração de nêutrons como em $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$ [3], $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ [4], $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{UO}_9$ [20], $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{WO}_9$ [21], $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ [22], $\text{Sr}_3\text{Sb}_2\text{NiO}_9$ [23] e $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ [24]. Tais compostos apresentam fórmula geral $A_3B'_2B''O_9$ e ordem 2:1. No entanto, podem apresentar ordem 1:1, neste caso o efeito de desordem nos sítios leva tais compostos a serem escritos através da fórmula geral $A_2B'_{1,33}B''_{0,66}O_6$. Podemos considerar uma expressão que permite considerar a troca de cátions entre um sítio e outro, esta é dada por:

$$A_2[B'_{1-\delta}B''_{\delta}]_a[B'_{2/3-\delta}B''_{1/3+\delta}]_bO_6 \quad (1.8)$$

O caso mínimo de desordem dos cátions é obtido quando $\delta = 0$, e o máximo se dá para $\delta = 1/3$. Considerando tais limites podemos definir um parâmetro que nos dá o grau de ordenamento (GO) de estruturas perovskitas duplas, definido na referência [25]:

$$GO = 1 - 3\delta \quad 0 \leq \delta \leq 1/3 \quad (1.9)$$

Segundo a expressão (1.9), as perovskitas duplas com fórmula química $A_2B'_{1,33}B''_{0,66}O_6$ apresentam mínima desordem nos sítios, quando $GO = 1$, e máxima desordem quando $GO = 0$.

Um maior ou menor grau de desordem catiônico depende de uma série de diferentes fatores, os quais tem sido motivação de estudo para diversos investigadores. Um dos pioneiros nesse estudo foi Galasso [26, 27], que chegou à conclusão de que haveria mais possibilidades dos cátions se ordenarem na estrutura quanto maior fosse a diferença entre seus estados de oxidação ($\Delta E_{oxB'-B''}$) e seus raios iônicos ($\Delta r_{B'-B''}$). Mais tarde, outros estudos verificaram esta tendência sem estabelecer limites definidos, embora seja proposta uma zona de coexistência de ambas as disposições para valores $\Delta r_{B'-B''} < 0,2 \text{ \AA}$ e $\Delta E_{oxB'-B''} < 2$. Acima destes valores se espera uma situação de maior ordenamento catiônico [28]. Porém novos trabalhos demonstram que o grau de ordenamento em perovskitas duplas depende de mais variáveis, entre as quais podemos citar a pressão [29] e as condições de síntese [30]. Outros autores, ainda consideram que os ordenamentos dos cátions B na rede dependem de interações eletrostáticas entre os cátions, de modo que as novas variáveis a se considerar seriam os potenciais de ionização desses íons.

Nas referências [4], [20], [22] e [24], interessantes comportamentos magnéticos foram obtidos para $B' = Fe$, à temperatura ambiente e, em alguns casos, a temperaturas mais altas. Baseados nestes resultados criou-se a hipótese de que o Mn, um íon amplamente estudado em perovskitas simples (manganitas), poderia também apresentar um comportamento interessante dentro dessas estruturas. Foram consideradas também as possibilidades em relação aos estados de oxidação dos íons envolvidos. Para perovskitas com fórmula química $A_3B'_2B''O_9$, quando temos um íon A divalente e um B'' hexavalente, o íon B' deve ser trivalente. Porém, isto pode ser modificado se o íon B'' for pentavalente, pois, tal situação induziria um estado de valência mista no íon B' (+3/+4). Como o Mn apresenta grande versatilidade para estabilizar em diferentes estados de oxidação em um mesmo composto, este é um bom candidato para ser utilizado como íon B' .

A síntese e caracterização dos compostos CMWO e CMNO, é encontrada na referência [25], onde é feita análise via difração de nêutrons e raios X. Da análise, observou-se que CMWO cristaliza em um sistema monoclinico com grupo espacial $P2_1/n$

e apresenta $G_O = 1$. A perovskita CMNO também cristaliza em um sistema monoclinico com grupo espacial $P2_1/n$ e $G_O \approx 0$. Ainda segundo a referência [25], ambos os compostos exibem comportamento paramagnético a temperatura ambiente e certa magnetização acima de aproximadamente 40 K. Para baixas temperaturas o comportamento magnético não é definido de forma clara. Para CMWO constatou-se um fraco comportamento ferromagnético, enquanto para CMNO é observado um padrão antiferromagnético. Isto é evidenciado para valores da temperatura de Weiss de aproximadamente, 1,4 K e -99 K, para o CMWO e CMNO, respectivamente. Até o momento, não se tem conhecimento do estudo destas fases via espectroscopia Raman e no Infravermelho.

2. Fundamentação Teórica

Os materiais tiveram fundamental importância na história da humanidade, civilizações foram marcadas de acordo com o tipo de materiais utilizados na fabricação de ferramentas utilizadas na época, como por exemplo: Idade do Bronze, Ferro, etc. A possibilidade da transformação e criação de materiais como cerâmica e metais, se deu somente após o domínio do fogo e ao longo dos séculos vem passando por constante evolução e aprimoramento. Uma variedade de métodos foi e vem sendo desenvolvidos de acordo com necessidades específicas. O processo de síntese constitui uma etapa importante na descoberta de dispositivos cada vez mais modernos e sofisticados. Aqui nosso foco será processos de síntese envolvendo materiais em estado sólido, ou mais precisamente a síntese pelo método cerâmico, que foi empregada nos compostos em estudo.

Trataremos também dos aspectos teóricos relacionados às técnicas empregadas para investigação dos fônons, a espectroscopia no Infravermelho, que é baseada na medida de radiação absorvida em transições vibracionais, e a espectroscopia Raman, que trata do espalhamento inelástico da luz através da matéria. Tais técnicas são úteis, pois fornecem informações valiosas a respeito das variações estruturais e são sensíveis à composição das amostras, tornando-se dessa forma adequadas para o estudo dos efeitos de substituições atômicas em perovskitas complexas [31-33].

2.1 Síntese pelo Método Cerâmico

Entende-se por síntese de materiais o processo de obtenção de novos compostos a partir de substâncias mais simples, podendo estes serem encontrados na natureza ou não. A síntese de materiais em estado sólido é rica em variedade de técnicas, porém, antes de iniciarmos o estudo de síntese envolvendo reações no estado sólido, vamos imaginar duas interfaces genéricas, composta por dois materiais cristalinos.

Estruturas cristalinas, em geral, possuem valores elevados do fator de empacotamento (índice que rege a fração de volume de átomos contidos em uma célula unitária, considerando o modelo de esferas rígidas). Para que os íons se difundam neste

tipo de material e conseqüentemente haja reação, são necessárias vacâncias, além de certa quantidade de energia. Associada à energia necessária para propagação dos íons, definimos a quantidade denominada coeficiente de difusão, “ D ”, que representa a intensidade da difusão de um material (soluto), dentro de outro (solvente). Geralmente o coeficiente de difusão para íons em sólidos são muitas ordens de grandeza menores do que observados em gases e líquidos. Segundo a referência [34], valores típicos de D para tais estados são, respectivamente: $10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$ e $10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$, enquanto nos sólidos é cerca de $10^{-24}\text{m}^2/\text{s}$. De acordo com Fisler e Cygan [35], o coeficiente de difusão tem dependência com a temperatura e é dado por:

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.1)$$

em que E_a é a energia de ativação para a difusão, R é a constante dos gases e T representa a temperatura absoluta. Esta equação nos diz que há uma barreira de energia a ser vencida para que ocorra a difusão.

O coeficiente de difusão se relaciona com a distância difundida pelos íons, Δx , definida também na referência [26], de acordo com seguinte equação:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 2DT \quad (2.2)$$

Podemos concluir que temperaturas elevadas resultam em valores elevados para o coeficiente de difusão, temos ainda que partículas pequenas implicam em altos valores para a distância difundida, necessários para uma reação completa. Por isso, para reações entre sólidos é comum a utilização de pós-finos e valores altos para temperatura de reação, essa combinação se refere ao método cerâmico, que será discutido a seguir.

O método cerâmico é um dos mais utilizados, devido à sua praticidade e simplicidade. Além disso, ele permite a obtenção de materiais com propriedades físicas formidáveis, como exemplo podemos citar o primeiro supercondutor de altas temperaturas, descoberto por Bednorz e Muller [36], relatado por estes no artigo publicado no ano de 1986. Em suma, o método consiste em misturar dois ou mais reagentes sólidos e aquecê-los até obter-se o produto desejado. Porém na prática o

processo é um pouco mais complexo e requer bastante paciência, além de atenção. Vamos dividir o processo por etapas, totalizando cinco, mostrado na figura 5:

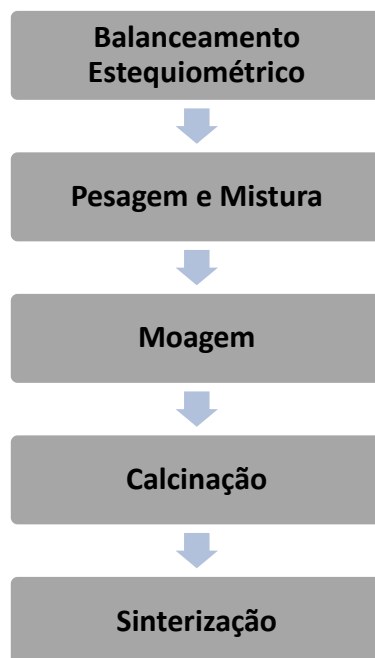


Figura 5: Diagrama de síntese por reação de estado sólido.

Como primeiro passo, temos o balanceamento estequiométrico do composto que se deseja obter, este procedimento pode ser feito à mão ou usando um programa específico.

O segundo consiste na pesagem e mistura de cada um dos reagentes, para isso usa-se uma balança de alta precisão para se ter quantidades mais próximas possíveis do valor calculado. Nesta fase deve-se conhecer as características de reação de cada um dos compostos para não ter nenhuma surpresa inesperada. Quanto às impurezas dos materiais, estas provavelmente afetarão o produto final. Não há um método de para purificar o produto após o processo de síntese, por isso todos os cuidados necessários devem ser tomados com intuito de evitar ao máximo o risco de contaminação por parte dos reagentes.

O terceiro passo corresponde à moagem dos materiais, para isso usa-se um almofariz ou equipamentos mais sofisticados como um moinho planetário. A necessidade de moagem dos produtos é devido ao tamanho relativamente elevado das partículas e a necessidade de homogeneizar o material. Porém, isso pode ser tido como uma desvantagem, pois, esse processo é um tanto violento e pode fazer com que a

amostra se contamine com resquícios do material em que ela está contida, portanto essa etapa requer bastante cuidado.

O quarto passo consiste em aquecer a amostra, o que é chamado de calcinação. A mesma é colocada num porta-amostra e em seguida é aquecida dando início à reação. Usa-se nesse processo um forno resistivo, altas temperaturas de calcinação (700-1400°C). Porém o mais indicado para esse processo seria um forno micro-ondas, visto que este aquece a amostra por inteiro, sem o aparecimento de gradientes de temperatura. Com o uso de altas temperaturas tem-se a necessidade de usar recipientes que não reajam com a amostra, ou seja, materiais inertes como sílica, alumina ou platina [37]. Utiliza-se difração de raios X para determinar a extensão da reação ao final de cada calcinação. Caso a reação não tenha consumido todo o reagente faz-se necessário repetir todos os passos anteriores até que a reação se dê de maneira satisfatória. Além de mapear a reação, a difração de raios X é útil para determinar o tamanho das partículas.

O quinto e último passo corresponde ao que chamamos de sinterização que corresponde à de formação de corpos cerâmicos, cujas aplicações são diversas. Várias calcinações são necessárias até chegar ao produto final (com nível mínimo de impurezas) e estas são intercaladas por novas moagens. Pode-se usar também o pastilhamento, antes da sinterização, que consiste na compressão dos reagentes em uma forma de pastilha, deixando os íons mais próximos. Este recurso em conjunto com a moagem nos dá uma redução significativa nas distâncias interatômicas [37].

2.2 Espectroscopia no Infravermelho

A radiação no infravermelho foi descoberta por Willian Herschel em 1800, ele investigava os níveis de energia associados ao comprimento de onda da luz no espectro visível. A luz solar foi dirigida através de um prisma e o resultado, já esperado, foi o espectro visível do azul ao vermelho, ou seja, as cores do arco-íris [38]. Herschel utilizando um termômetro mediu a temperatura através do espectro, tendo notado um aumento da mesma do azul ao vermelho. Logo depois ele decidiu medir a temperatura abaixo da parte vermelha achando que o aumento da temperatura iria parar fora da faixa de luz visível, porém detectou valores ainda mais elevados. Estes raios foram

chamados por Herschel de *não caloríficos* ou *raios invisíveis* e mais tarde receberam a denominação de *raios infravermelhos* [39].

O comprimento de onda no infravermelho varia de 1 mm a 700 nm ou em número de onda 10 a 14.000 cm⁻¹, no espectro eletromagnético. A região do infravermelho se encontra dividida em três partes: infravermelho próximo (10000 a 4000 cm⁻¹), infravermelho médio (4000 a 400 cm⁻¹), infravermelho distante (400 a 10 cm⁻¹). A espectroscopia no infravermelho é uma das técnicas utilizadas para se estudar as propriedades vibracionais de um determinado material.

Do ponto de vista clássico a absorção ou emissão de radiação por um sistema é resultado da variação periódica do momento de dipolo elétrico (μ) sendo que a radiação de frequência absorvida ou emitida idêntica à de oscilação do dipolo. Dessa forma o momento de dipolo ou uma de suas componentes, deve oscilar com mesma frequência da radiação incidente. O momento de dipolo possui três componentes, (μ_x, μ_y, μ_z) e para que haja absorção, pelo menos uma delas deverá oscilar com a mesma frequência da radiação incidente.

A configuração nuclear determina o momento de dipolo da molécula e, quando esta vibra, o momento de dipolo pode sofrer variação. Quando tratamos de moléculas diatômicas a única coordenada normal do sistema coincide com a coordenada interna da ligação (q). Podemos expandir o momento de dipolo em série de Taylor, em função da coordenada interna de ligação para cada uma das três componentes do momento de dipolo. De forma condensada teremos:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (2.3)$$

onde μ_0 é o vetor do momento de dipolo permanente a derivada é considerada na posição de equilíbrio. Os termos de ordem mais elevada são desprezados para pequenas vibrações em torno da posição de equilíbrio. Para que haja variação do momento de dipolo com a vibração e, conseqüentemente, absorção no infravermelho deve-se ter $(d\mu/dq)_0 \neq 0$, para uma das componentes μ_x, μ_y ou μ_z .

Em Mecânica Quântica, a transição de fase entre dois estados é descrita pelas funções de onda Ψ_m e Ψ_n e descrita pelo momento de transição de dipolo. Logo:

$$\mu_{mn} = \int \Psi_m \mu \Psi_n d\tau \quad (2.4)$$

ou ainda:

$$\begin{aligned} (\mu_x)_{mn} &= \int \Psi_m \mu_x \Psi_n d\tau \\ (\mu_y)_{mn} &= \int \Psi_m \mu_y \Psi_n d\tau \\ (\mu_z)_{mn} &= \int \Psi_m \mu_z \Psi_n d\tau \end{aligned} \quad (2.5)$$

Os valores dessas integrais determinam a intensidade no infravermelho, que é proporcional à probabilidade de transição $|\mu_{mn}|^2$. Para que seja permitida a transição é necessário que pelo menos uma das três integrais tenha valor não nulo. Podemos interpretar o momento de transição como a medida do dipolo associado com o movimento dos elétrons durante a transição entre os estados envolvidos. A causa do momento de transição é a perturbação do operador hamiltoniano pelo campo de radiação incidente: $H = H_0 + H'$, onde H' é o termo correspondente à radiação no hamiltoniano.

Substituindo (2.3) em (2.4), teremos:

$$\mu_{mn} = \mu_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad (2.6)$$

Devido à condição de ortogonalidade, a primeira integral é nula, (exceto para $m = n$, porém neste caso não há transição). Resto agora o segundo termo, para que este seja diferente de zero é necessário que:

- i. $(d\mu/dq)_0 \neq 0$, deve haver variação do momento de dipolo para pequenas vibrações em torno da posição de equilíbrio;
- ii. $\int \Psi_m q \Psi_n d\tau \neq 0$, para que esta condição seja satisfeita o integrando deve ser função par. Sabe-se que a coordenada q é ímpar, é requerido que o produto entre as funções de onda Ψ_m e Ψ_n seja ímpar, portanto, as duas funções de onda devem

ter paridade distintas. A regra de seleção do oscilador harmônico nos diz que $\Delta v = \pm 1$, para absorção temos o sinal positivo e para emissão o sinal é negativo.

A consequência da primeira condição é que moléculas diatômicas homonucleares não apresentam espectro vibracional no infravermelho, uma vez que seu momento de dipolo é nulo durante a vibração. Para moléculas heteronucleares o movimento vibracional causará variação do momento de dipolo e causará atividade no infravermelho.

2.3 Espectroscopia Raman

O efeito que descreve o espalhamento inelástico da luz por meios materiais foi postulado teoricamente pelo físico austríaco, Adolf G. S. Smekal em 1923, porém, foi observado experimentalmente, somente alguns anos depois, em 1928, pelo físico indiano C. V. Raman. No corrente ano Raman, com contribuição do também indiano e físico K. S. Krishnan, elaborou um artigo publicado pela revista *Nature*, explicando o fenômeno, que ficaria mundialmente conhecido como efeito ou espalhamento Raman e lhe renderia o prêmio Nobel de Física no ano de 1930.

Talvez Raman não imaginasse a grande contribuição que sua descoberta traria à física experimental, quando utilizou os próprios olhos como detectores, a luz solar como fonte e um telescópio como coletor, para observar o fenômeno pela primeira vez. Ao longo dos anos os instrumentos utilizados têm passado por constante evolução e hoje conta-se com um aparato experimental complexo e que conseqüentemente proporciona resultados mais precisos e confiáveis. Além disso, a técnica ganhou uma larga variedade de aplicações e em áreas diversas como a ciência forense (para identificar substâncias desconhecidas), indústria farmacêutica (no controle e identificação das fases de um produto), ciências biológicas e biomédicas (na distinção de células cancerígenas e tecidos normais), etc.

O espectro Raman que provém do espalhamento inelástico da radiação monocromática em uma molécula, o efeito está ligado ao momento de dipolo induzido na molécula por um campo elétrico [40]. O espalhamento da luz neste fenômeno consiste em dois tipos: o primeiro denominado espalhamento Rayleigh, tem grande intensidade e possui a mesma frequência da radiação incidente (ν_0) e o segundo

chamado espalhamento Raman cuja intensidade é da ordem de 10^{-5} da radiação incidente e cujas frequências são $(\nu_0 \pm \nu_V)$, onde ν_V é a frequência de vibração da molécula. As frequências $\nu_0 - \nu_V$ e $\nu_0 + \nu_V$ correspondem às chamadas linhas Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Dessa forma podemos concluir que em espectroscopia Raman, medimos a mudança da frequência de vibração a partir da frequência de radiação incidente. A Figura 6 mostra um esquema dos níveis de energia para os espalhamentos Rayleigh, Raman-Stokes e Raman anti-Stokes.

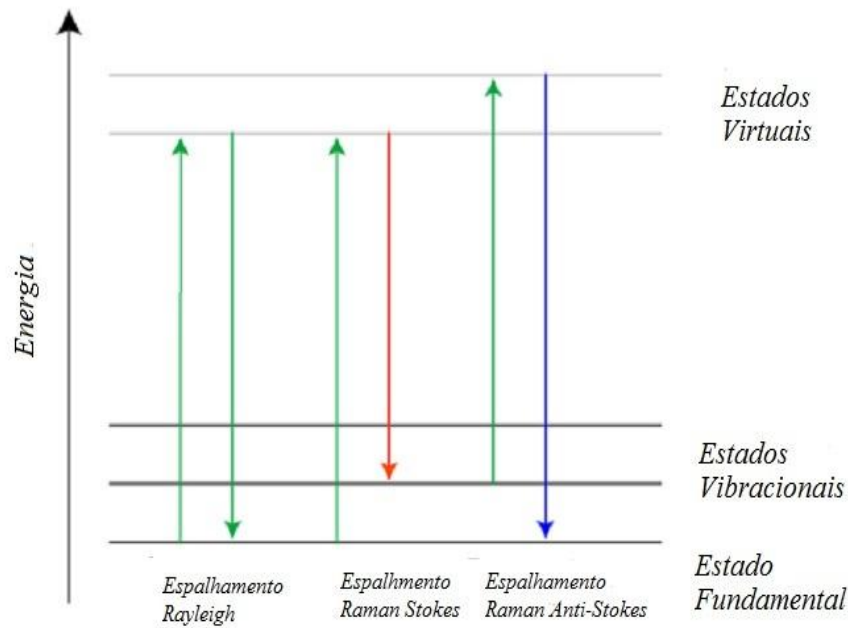


Figura 6: Esquema de espalhamento dos níveis de energia dos espalhamento Raman e Rayleigh. Adaptado de [41].

À luz da teoria clássica podemos explicar o espalhamento Raman da seguinte forma, seja o campo elétrico da radiação incidente dado por:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.7)$$

em que $\mathbf{E}_0$ é a amplitude vibracional e ν_0 a frequência da radiação incidente.

Supondo uma molécula vibrando com frequência ν_V , o deslocamento nuclear será escrito da seguinte forma:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_V t) \quad (2.8)$$

onde o termo q_0 é a amplitude de vibração.

Para uma molécula diatômica excitada pela radiação, teremos um momento de dipolo induzido dado por:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (2.9)$$

onde α representa a polarizabilidade da molécula. Para pequenos valores da amplitude de vibração, pode-se expandir α em série de Taylor:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (2.10)$$

aqui, α_0 é a polarizabilidade correspondente à posição de equilíbrio. O termo $(d\alpha/dq)_0$ nos dá variação da polarizabilidade em relação à coordenada normal q em torno da posição de equilíbrio.

Substituindo (2.7), (2.8), (2.10) em (2.9), teremos, respectivamente:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t) + \dots \quad (2.11)$$

Usando a relação trigonométrica: $\cos(\alpha) \cos(\beta) = \frac{1}{2} [\cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta)]$, podemos escrever:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \} \quad (2.12)$$

A equação (2.12) nos diz que, para que haja atividade Raman o termo $(d\alpha/dq)_0$ deve ser diferente de zero, ou seja, faz-se necessário que haja variação na polarizabilidade para pequenos deslocamentos em torno da posição de equilíbrio. Esta condição é satisfeita tanto para moléculas diatômicas homonucleares quanto para heteronucleares [42].

No espectro Raman, simetricamente em relação à linha Rayleigh a banda ao do lado das frequências mais baixas correspondem ao espalhamento a Stokes e a do lado das frequências mais altas, à anti-Stokes, como mostrado na figura 6. Do ponto de vista clássico, as duas deveriam ter o mesmo comportamento, temos então uma divergência. Para explicar tal comportamento recorreremos ao modelo quântico.

Sabe-se que no espalhamento Raman há perturbação de todos os níveis de energia, devido à excitação da molécula pelo fóton incidente. Diz-se que há um estado intermediário de energia. Logo em seguida decai a um nível vibracional excitado com espalhamento de luz de menor energia, a diferença entre a energia do fóton incidente e do fóton espalhado nos dá a energia vibracional. Podemos escrever o momento de transição induzida como:

$$\mathbf{P} = \mathbf{E}(\alpha_{ij})_{mn} \quad (2.13)$$

$(\alpha_{ij})_{mn}$ são as componentes do tensor polarizabilidade.

A relação entre as componetes do momento de dipolo induzido e as componentes do campo elétrico são dadas por:

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ P_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ P_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \quad (2.14)$$

Tais equações são válidas para o espalhamento Rayleigh considerando a polarizabilidade intrínseca. No espalhamento Raman há de considerar, na equação (2.14) as derivadas das componentes de α em relação ao modo vibracional $\alpha'_{ij} = (d\alpha_{ij}/dq)_0$ que dão origem a um tensor simétrico, ou seja, $\alpha'_{xy} = \alpha'_{yx}$, $\alpha'_{xz} = \alpha'_{zx}$ e $\alpha'_{zy} = \alpha'_{yz}$ denominado tensor Raman.

Considera-se as componentes $(\alpha_{ij})_{mn}$, onde i e j são x, y e z, na transição entre os estados vibracionais m e n. De modo que para haver atividade Raman ao menos uma das componentes das seis integrais do momento de transição:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \Psi_m \alpha_{ij} \Psi_n d\tau \quad (2.15)$$

deve ser diferente de zero.

Do desenvolvimento em série de Taylor da polarizabilidade, dado pela equação (2.10), obtem-se:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad (2.16)$$

Esta equação é semelhante a equação (2.6), obtida para a espectroscopia no infravermelho. Podemos constatar que em ambos os espalhamentos, Raman Stokes ou anti-Stokes, os estados vibracionais m e n são distintos e a primeira integral do segundo membro se anula, pela condição de ortogonalidade entre as funções de onda. Quando $m = n$, o primeiro termo corresponde ao espalhamento Rayleigh. Quanto ao segundo termo, para ser diferente de zero, faz-se necessário satisfazer a condições idênticas às obtidas no item anterior:

- i. Uma das componentes do tensor polarizabilidade deve variar com a pequena vibração em torno da posição de equilíbrio, ou seja, $(d\alpha_{ij}/dq)_0 \neq 0$;
- ii. $\int \Psi_m q \Psi_n d\tau \neq 0$, que já foi discutida, a regra de seleção para o oscilador harmônico é $\Delta v = \pm 1$, o sinal positivo vale para o espalhamento Stokes e o negativo para o anti-Stokes.

Um exemplo de espectro Raman é dado na Figura 7, que corresponde ao espectro do tetracloreto de carbono (CCl_4). A linha mais intensa corresponde ao espalhamento Rayleigh, devido à sua probabilidade de ocorrência comparada ao espalhamento Raman. Há também uma notável diferença entre as linhas dos espectros Stokes e anti-Stokes. Podemos entender a relação entre as intensidades da seguinte forma: quando à temperatura ambiente há muito mais fônons no estado fundamental, do que em qualquer outro estado excitado, logo a probabilidade de aniquilação de um fônon é mínima em comparação com a de criação, o que leva as linhas Stokes serem muito mais intensas do que as anti-Stokes no espectro Raman.

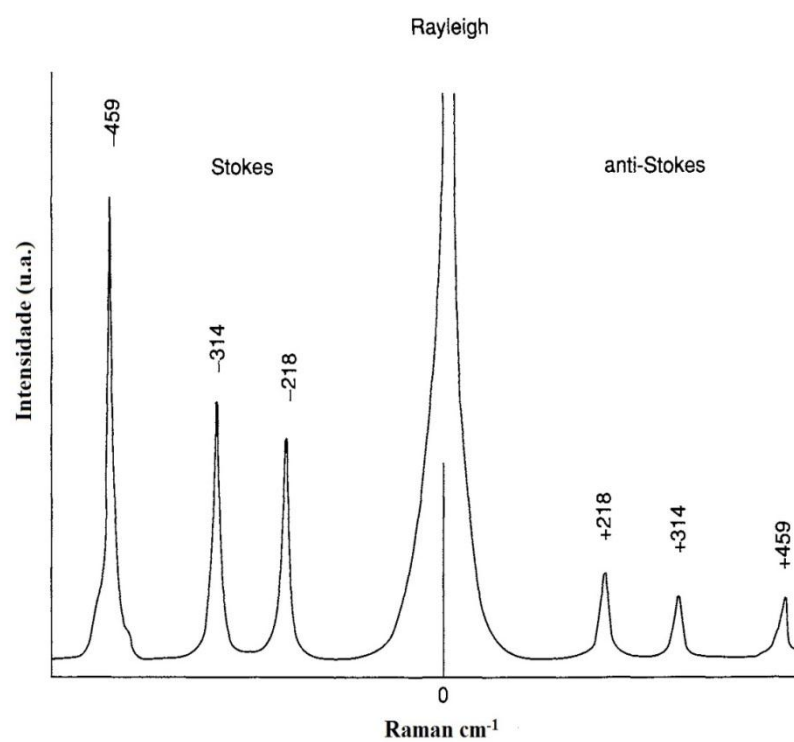


Figura 7: Espectro Raman do CCl₄ (excitação: 480 nm). Adaptado de [40].

3. Teoria de Grupos

Neste capítulo será calculado o número de modos vibracionais no centro da zona de Brillouin ($\Gamma = 0$) em termos das representações irredutíveis dos grupos pontuais, para isso faz-se uso do método de análise do grupo fator. Este método foi proposto por Rousseau [43], para cada uma das doze estruturas perovskitas de ordem 1:1 [16]. Os resultados para o grupo dos compostos em estudo são mostrados na Tabela 2, cujas duas primeiras colunas correspondem às espécies de átomos e suas ocupações de sítios (na notação de Wyckoff) na célula unitária além de suas respectivas simetrias. A terceira coluna é constituída pela distribuição dos graus de liberdade em termos das representações irredutíveis dos grupos fatores. Separadamente, são fornecidas as distribuições dos modos vibracionais ativos nas espectroscopias: infravermelho (Γ_{IR}) e Raman (Γ_R), além dos modos acústicos (Γ_{ac}) e silenciosos, (Γ_s) para cada grupo espacial.

Tabela 2: Análise do grupo fator para grupos espaciais $P2_1/n$ (C_{2h}^5).

Átomo	Sim. Wyckoff/sítio	Representações Irredutíveis
$P2_1/n$ (C_{2h}^5)		
A	$4e/C_1$	$3A_g \oplus A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
B'	$2a/C_i$	$3A_u \oplus 3B_u$
B''	$2b/C_i$	$3A_u \oplus 3B_u$
O1	$4e/C_1$	$3A_g \oplus A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
O2	$4e/C_1$	$3A_g \oplus A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
O3	$4e/C_1$	$3A_g \oplus A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
$\Gamma_{ac} = A_u \oplus 2B_u; \Gamma_{IR} = 17A_u \oplus 16B_u; \Gamma_R = 12A_g \oplus 12B_g$		

Ambas as espectroscopias Raman e infravermelho fornecem o espectro de fônons ópticos dos cristais, porém, geralmente são técnicas complementares, e no caso das estruturas polares, alguns fônons podem ser observados por ambos os métodos. No entanto, elas podem fornecer individualmente os mesmos modos dos fônons. Quando

há centro de inversão, o princípio de exclusão mútua exige que os modos vibracionais ativos Raman não sejam infravermelho ativos e vice-versa. Desta forma, só as representações irreduzíveis pares com relação ao centro de inversão (g, gerade) podem ser Raman ativas e as ímpares (u, ungerade) ativas no infravermelho.

Existem doze estruturas ordenadas de ordem 1:1, é possível classificar os modos vibracionais de cada uma delas em termos das representações irreduzíveis do grupo fator. Apesar disso, em muitos casos, as amostras são obtidas na forma cerâmica e/ou policristalina. Por isso, não é possível utilizar as regras de seleção das representações irreduzíveis e, através do uso de luz polarizada, obter uma classificação precisa dos modos vibracionais. Uma maneira de extrair maiores informações do espectro vibracional consiste em analisar os modos internos dos grupos moleculares presentes na estrutura cristalina. De forma geral, as energias típicas destes modos vibracionais são bem estabelecidas [44]. Primeiramente, através deste método deve-se saber qual a coordenação de todos os átomos na célula unitária. Nas estruturas da família das perovskitas duplas de ordem 1:1, os cátions B' e B'' possuem coordenação octaedral, enquanto os cátions A possuem coordenação cubo-octaedral.

Ainda de acordo com a referencia [44], os espectros Raman e infravermelho de muitos óxidos de perovskitas duplas ordenadas com $A^{II} = \text{Sr, Ba e Pb}$; $B'^{II} = \text{Mg, Ni, Co, Zn, Cd e Ca}$ e $B''^{VI} = \text{W, Mo, Te e U}$, foram medidos. Todos estes compostos possuem grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Nestas perovskitas, ambos os espectros, Raman e infravermelho, são caracterizados por quatro bandas bem definidas. Estes autores associaram as bandas de altos números de onda $\nu > 350 \text{ cm}^{-1}$ em ambos os espectros, Raman e infravermelho, às vibrações quase isoladas dos íons de oxigênio nos octaedros $\text{B}''^{VI}\text{O}_6$, enquanto os modos de baixo número de onda foram classificados como modos translacionais (externos). Esta classificação tem como base o fato de que as ligações do tipo B'' – O, são mais fortes que as ligações B' – O. Esta hipótese será de fundamental importância na explicação das contribuições dos movimentos octaedrais na parte de altos números de onda. É com base nisto que toda a discussão do espectro vibracional das perovskitas duplas em estudo neste trabalho será feita. A Figura 8 mostra a sequência dos números de onda dos modos de estiramento ν_1, ν_2 e ν_3 , dos modos de deformações angulares ν_4 e ν_5 dos modos da rede $T^1 (F_{1u})$, $T^2(F_{1u})$ e $T(F_{2g})$ de várias perovskitas duplas ordenadas. As energias dos modos foram obtidas das referências [33,

44, 45]. No entanto, deve-se saber quanto se quais tipos de modos internos são permitidos num octaedro livre para depois realizar cálculos de teoria de grupo baseado numa redução de simetria do octaedro dentro da célula unitária, correlacionando com a estrutura cristalina das perovskitas duplas ordenadas.

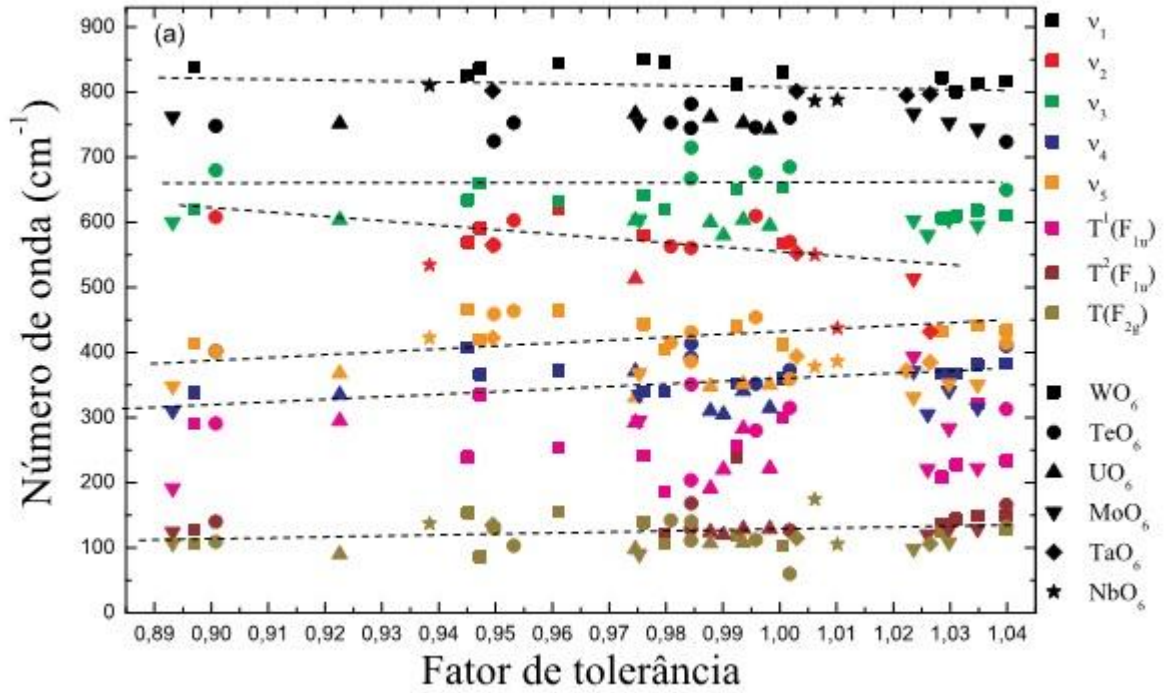


Figura 8: Sequência dos números de onda dos modos vibracionais $v_1, \dots, v_5$ dos octaedros (WO_6 , TeO_6 , UO_6 , MoO_6 , TaO_6 , NbO_6) e das translações da rede T^1 (F_{1u}), T^2 (F_{1u}) e T (F_{2g}) de várias perovskitas duplas ordenadas como função do fator de tolerância [10].

Este método permite fazer vários diagramas de correlação correspondentes a cada uma das doze estruturas referidas. Quando um octaedro é colocado numa estrutura cristalina, o campo cristalino interage com este, causando-lhe deformações que podem reduzir sua simetria. Daí a idéia é fazer a correlação entre a simetria do octaedro livre, sua simetria no cristal e a simetria da célula unitária. A Tabela 3 mostra o diagrama de correlação dos modos internos dos octaedros na estrutura ($P2_1/n$) das perovskitas duplas de ordem 1:1, objeto deste estudo. T e L referem-se aos modos translacionais, e libracionais, respectivamente. Com o auxílio das tabelas encontradas em [43] pode-se identificar os modos que possuem atividade no infravermelho, como aqueles que transformam como as componentes de um tensor de primeira ordem, os quais são

representados pelos símbolos T_x , T_y e T_z , e estão associados às translações ao longo dos eixos principais, x, y e z, respectivamente.

Do total de modos que transformam de acordo com esta regra de seleção, um de cada T deve ser subtraído como referência aos modos acústicos que são as translações rígidas da célula unitária nas três direções cristalográficas. Os modos Raman ativos são aqueles que transformam como as componentes de um tensor de segunda ordem, e são simbolizados, por exemplo, por α_{xx} , que corresponde à componente xx do tensor polarizabilidade. Todas as estruturas são centrossimétricas e os octaedros são colocados em sítios também centrossimétricos. Este fato faz com que a paridade do modo vibracional relativo ao centro de inversão seja mantida através das diferentes estruturas cristalinas. O número de modos internos do octaedro observável pelas espectroscopias Raman e infravermelho pode variar, dependendo do seu sítio cristalino e da própria simetria da célula unitária. Resumidamente podemos escrever os modos normais de vibração dos compostos monoclinicos em termos dos modos do octaedro como segue:

$$\begin{aligned} \Gamma(P2_1/n) = & 21T(3A_g + 8A_u + 3B_g + 7B_u) + 6L(3A_g + 3B_g) + 2\nu_1(A_g + B_g) + \\ & 4\nu_2(2A_g + 2B_g) + 6\nu_3(3A_u + 3B_u) + 6\nu_4(3A_u + 3B_u) + 6\nu_5(3A_g + 3B_g) + 6\nu_6(3A_u + \\ & 3B_u) \end{aligned} \quad (3.1)$$

Tabela 3: Tabela de correlação para $A_2B'B''O_6$ com grupo espacial $P2_1/n$: Raman (R), Infravermelho (IR) e Acústico (ac).

Íon	Simetria	Simetria da rede
Ca^{2+}	$eC_1(4)$	C_{4h}
	$(3T)A$	$A_g(3T)$
		$A_u(6T)$
B'	$aC_i(2)$	
	$(3T)A_u$	$B_g(3T)$
		$B_u(6T)$
Simetria na rede		
$B''O_6$	O_h	$bC_i(2)$ C_{4h}
	$\nu_1(A_{1g})$	$A_g(3L, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_5)$
	$\nu_2(E_g)$	A_g
	$R(F_{1g})$	$B_g(3L, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_5)$
	$\nu_5(F_{2g})$	
	$T(F_{1u})$	$A_u(3T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6)$
	$\nu_3(F_{1u})$	A_u
	$\nu_4(F_{1u})$	$B_u(3T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6)$
	$\nu_6(F_{2u})$	
$\Gamma_R = 12A_g(3T, 3L, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_5) + 12B_g(3T, 3L, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_5)$		
$\Gamma_{IR} = 17A_u(8T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6) + 16B_u(7T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6)$; $\Gamma_{ac} = A_u + 2B_u$		

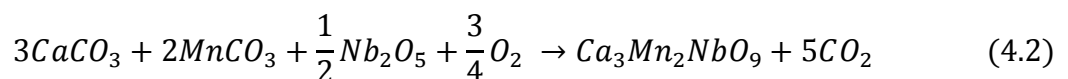
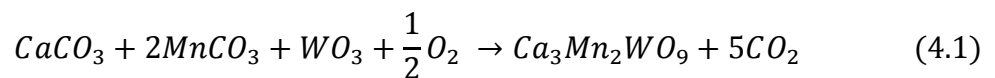
4. Metodologia

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

4.1 Síntese do $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{B}''\text{O}_9$ ($\text{B}'' = \text{W}, \text{Nb}$)

A síntese dos compostos estudados neste trabalho foi inteiramente realizada na Faculdade de Química, Bioquímica e Farmácia da Universidad Nacional de San Luis (Argentina), pelos pesquisadores (professores e estudantes de pós-graduação) José Pedregosa, Maria del Carmen Viola, M. S. Augsburg, Sebastian Larregola, Ruben Pinacca e Carlos López, pertencentes à referida instituição. A técnica utilizada foi de síntese pelo método cerâmico, onde o processo é descrito abaixo.

Na síntese dos materiais utilizou-se como precursores CaCO_3 , MnCO_3 e WO_3 (ou Nb_2O_5). As quantidades destes reativos foram misturadas e moídas num almofariz de ágata e calcinados em etapas distintas, a partir de 800 °C para amostra contendo nióbio e 1100 °C para a que contém tungstênio, foi adicionado 100 °C à temperatura a cada nova calcinação. A Figura 9 mostra o esquema de tratamento térmico seguido durante o processo de síntese. Em cada etapa realizou-se a moagem das amostras, o progresso da reação foi monitorado por difração de raios x, cujos difratogramas são mostrados na Figura 10, onde também podemos observar as temperaturas necessárias para alcançar as fases livres de impureza, que foram respectivamente 1400 °C e 1100 °C para $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1,33}\text{W}_{0,66}\text{O}_6$ e $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1,33}\text{Nb}_{0,66}\text{O}_6$. As reações esperadas durante a síntese são:



Como já mencionado na sessão 1.3, nos referiremos às fases $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{WO}_9$ como CMWO e $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{NbO}_9$ como CMNO.

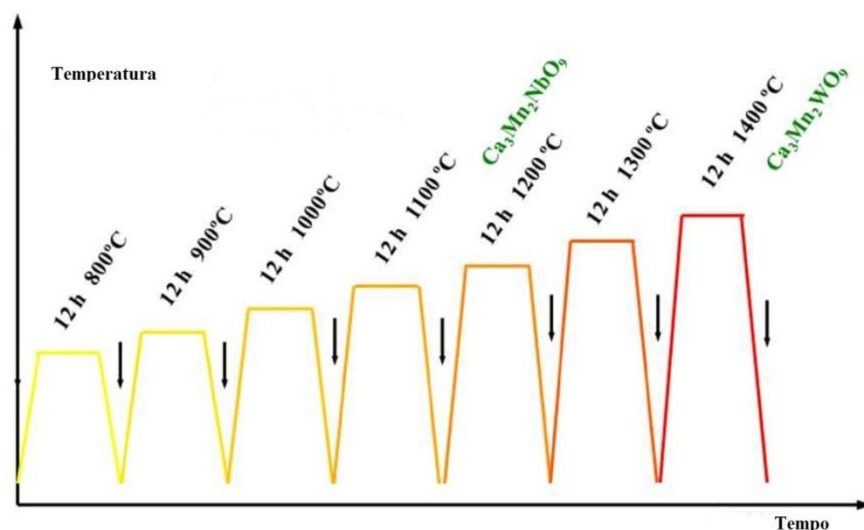


Figura 9: Esquema de tratamento térmico realizado durante o processo de síntese. Adaptado da referência [26].

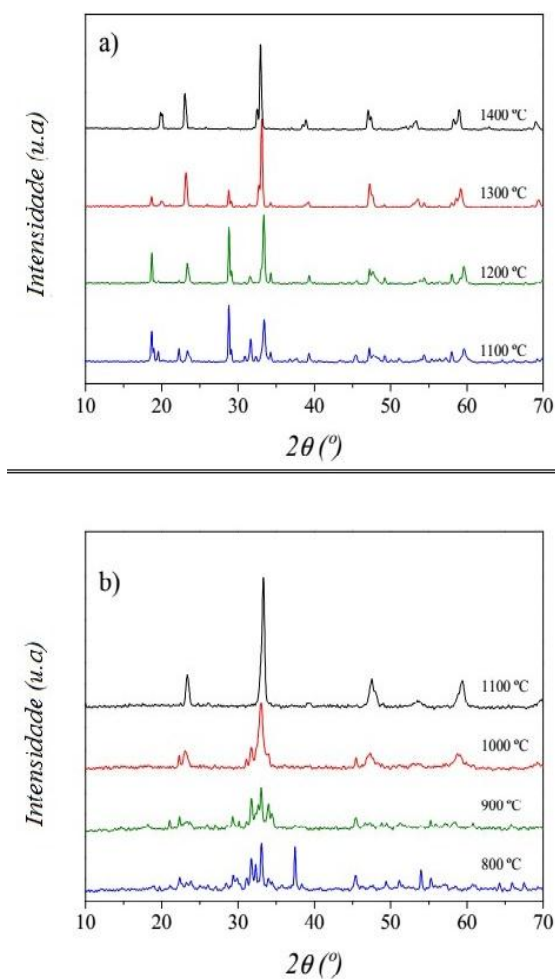
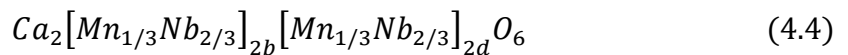
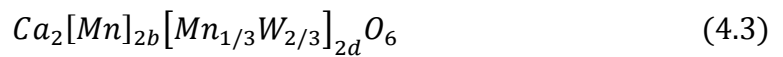


Figura 10: Monitoramento da reação a partir da difração de raios x, também se observa a temperatura a que se obtém cada uma das perovskitas, (a) 1400 °C para B'' = W e (b) 1100 °C para B'' = Nb. Adaptado da referência [26].

As primeiras tentativas de obter as estruturas das novas fases se deram por difração de raios x. A partir da análise dos raios iônicos: Ca^{2+} (1,34 Å), Mn^{4+} (0,53 Å), Nb^{5+} (0,64 Å), W^{6+} (0,60 Å) chegou-se aos seguintes valores para os fatores de tolerância: 0,956 e 0,968 para os sistemas $\text{Ca}_2[\text{Mn}^{3+}]_{1,33}\text{W}_{0,66}\text{O}_6$ e $\text{Ca}_2[\text{Mn}^{3+/4+}]_{1,33}\text{Nb}_{0,66}\text{O}_6$, respectivamente. Nestes, quando o íon A é divalente e B' é hexavalente o íon B' deve ser trivalente. Contudo isto pode ser modificado se usarmos como B'' um íon pentavalente, isto induz um estado de valência mista para B' (+3/+4).

Para CMWO, foi constatado por difração de raios x, alto grau de ordenamento entre Mn e W ($\text{GO} = 1$), sendo que o composto cristaliza para o grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$, correspondendo ao modelo monoclinico. Já para CMNO, inicialmente foi proposto o mesmo grupo espacial do CMWO, porém, não foi constatada a existência de nenhum tipo de ordenamento estrutural entre Mn e Nb $\text{GO} \simeq 0$. Por tal motivo considerou-se a hipótese de que essa fase apresente estrutura perovskita simples do tipo: $\text{Ca}[\text{Mn}_{0,66}\text{Nb}_{0,33}]\text{O}_3$ pertencente ao modelo ortorrômbico, com grupo espacial Pnma . Contudo se comprovou por difração de nêutrons que esta fase apresenta estrutura perovskitas dupla, apesar do alto grau de desordem catiônico. Foram detectadas as presenças de impurezas em ambas as fases: CaWO_4 (grupo espacial $\text{I4}_1/\text{a}$) no CMWO, sendo sua quantidade menor que 0,4%, e $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$) no CMNO, presente em 1,1%.

Na figura 11 são mostrados ajustes obtidos pelo método de Rietveld para ambas as fases. As setas assinalam as difrações (001) e (101) que indicam ordenamento estrutural entre Mn e W ou Nb para o grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$. As fórmulas cristalográficas determinadas pelos refinamentos são:



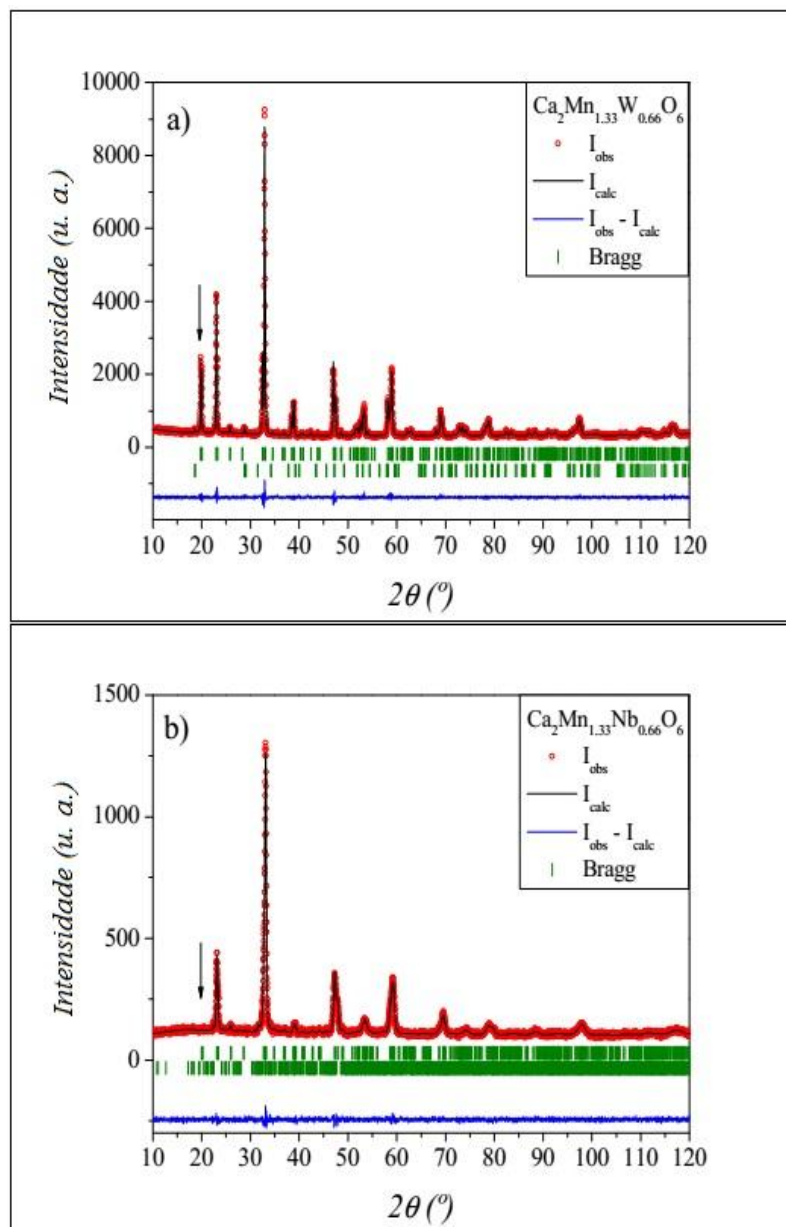


Figura 11: Refinamento Rietveld dos padrões de difração de raios X para as amostras de CMWO e CMNO.

Os dados cristalográficos dos compostos foram estudados por difração de nêutrons (DN) e são mostrados abaixo, nas tabelas 4 - 6:

Tabela 4: Dados cristalográficos, posições, fatores térmicos e ocupação para a fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1,33}\text{W}_{0,66}\text{O}_6$ a partir de dados de DN. Sistema: Monoclínico, Grupo espacial: $\text{P2}_1/\text{n}$, $Z = 2$, Parâmetros de cela: $a = 5,4021(3) \text{ \AA}$, $b = 5,4766(2) \text{ \AA}$, $c = 7,6074(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90,253(5)^\circ$, $V = 225,06(2) \text{ \AA}^3$.

Átomo	sítio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$	Occ
Ca^{2+}	4e	0,9930(5)	0,0435(3)	0,2532(7)	1,19(3)	1
Mn^{3+}	2b	0,5	0	0	0,69(6)	1
Mn^{3+}	2d	0,5	0	0,5	0,8(1)	0,33
W^{6+}	2d	0,5	0	0,5	0,8(1)	0,67
O^{2-}	4e	0,0791(3)	0,4780(2)	0,2462(4)	0,97(3)	1
O^{2-}	4e	0,7070(6)	0,2991(5)	0,0382(5)	0,98(7)	1
O^{2-}	4e	0,2044(6)	0,2119(5)	0,9571(5)	1,16(7)	1
$R_p = 2,90\%$, $R_{wp} = 3,67\%$, $R_{exp} = 2,45\%$, $\chi^2 = 1,16$ $R_{\text{Bragg}} = 3,06\%$						

Tabela 5: Dados cristalográficos, posições, fatores térmicos e ocupação para a fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1,33}\text{Nb}_{0,66}\text{O}_6$ a partir de dados de DN. Sistema: Monoclínico, Grupo espacial: $\text{P2}_1/\text{n}$, $Z = 2$, Parâmetros de cela: $a = 5,41726(8) \text{ \AA}$, $b = 5,51132(9) \text{ \AA}$, $c = 7,6681(1) \text{ \AA}$, $\beta = 90,033(3)^\circ$, $V = 228,941(6) \text{ \AA}^3$.

Átomo	sítio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$	Occ
Ca^{2+}	4e	0,986(2)	0,043(2)	0,247(3)	1,9(2)	1
$\text{Mn}^{3+/4+}$	2b	0,5	0	0	0,3*	0,654(8)
Nb^{5+}	2b	0,5	0	0	0,3*	0,346(8)
$\text{Mn}^{3+/4+}$	2d	0,5	0	0,5	0,3*	0,679(8)
Nb^{5+}	2d	0,5	0	0,5	0,3*	0,321(8)
O^{2-}	4e	0,081(1)	0,483(1)	0,229(1)	0,3(1)	1
O^{2-}	4e	0,695(2)	0,275(2)	0,042(1)	1,8(2)	1
O^{2-}	4e	0,208(2)	0,200(2)	0,962(1)	1,4(2)	1
$R_p = 1,92\%$, $R_{wp} = 2,42\%$, $R_{exp} = 2,55\%$, $\chi^2 = 0,92$ $R_{\text{Bragg}} = 0,25\%$						

Ambas as fases apresentam distorções estruturais evidenciados nos ângulos de inclinação que se observam entre os octaedros, em torno de ϕ na direção $[001]$, sendo $13,5^\circ$ no $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1,33}\text{W}_{0,66}\text{O}_6$ e de $13,3^\circ$ no $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1,33}\text{Nb}_{0,66}\text{O}_6$. Isso é devido ao tamanho do cátion Ca^{2+} , que obriga os octaedros a girar de forma que as distâncias $\text{Ca} - \text{O}$, sejam otimizadas. Outro fato que pode ser destacado é a alteração significativa nos sítios dos octaedros, criada ao se substituir W por Nb. Isso induz uma desordem estrutural máxima e permite ao manganês estar presente como Mn^{3+} e Mn^{4+} ao contrário da fase com W, onde todo o manganês se encontra como Mn^{3+} .

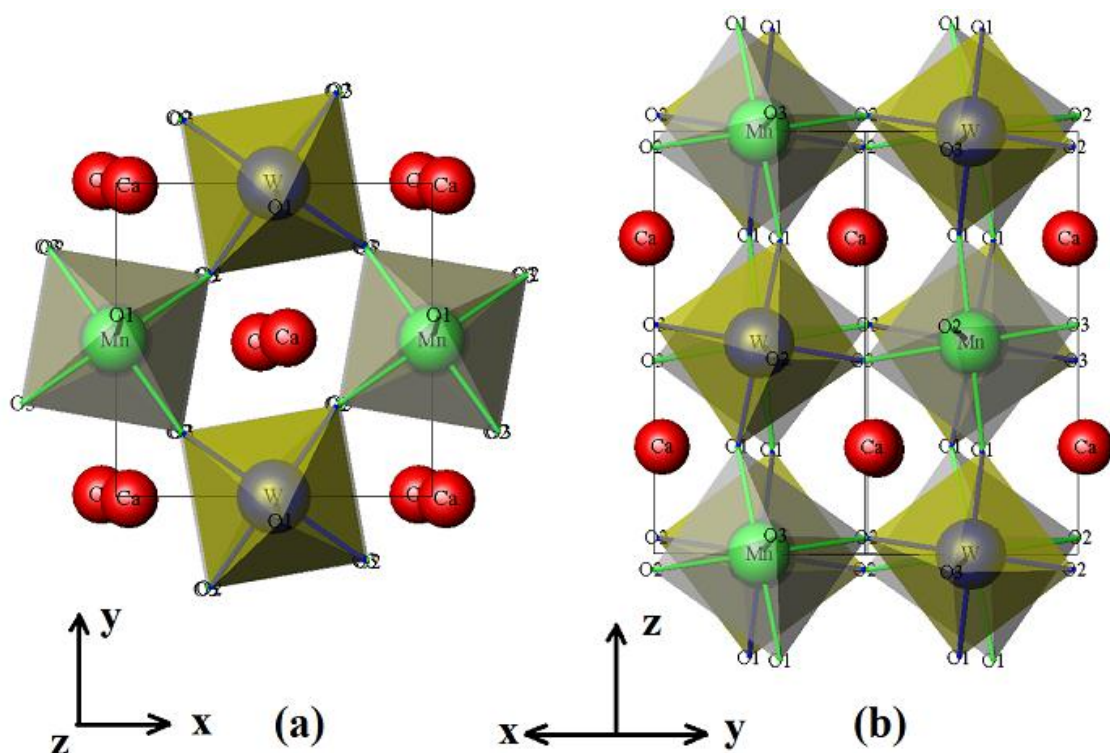


Figura 12: Vista esquemática da estrutura cristalina obtida para o modelo monoclinico e grupo espacial $P2_1/n$. Foram evidenciados os giros dos octaedros nas direções (a) $[001]$ e (b) $[110]$.

As distâncias interatômicas de interesse ($Mn/B'' - O$, $Ca - O$) e os ângulos de rotações em torno dos eixos $[001]$ e $[110]$ são mostradas na Tabela 6. A medida quantitativa da magnitude da distorção dos octaedros MnO_6 e $M/B''O_6$ é dada pelo parâmetro, Δd , denominado índice de distorção [47], definido na Equação (4.4), onde d é a média dos comprimentos das ligações $Mn/B'' - O$ e d_n são os comprimentos das ligações individuais $Mn/B'' - O$:

$$\Delta d = \frac{1}{6} \sum_{n=1}^6 \left(\frac{d_n}{\bar{d}} - 1 \right)^2, \quad (4.4)$$

Observe que os octaedros do CMWO são duas ordens de grandeza menos distorcidos que os octaedros do CMNO. Para um octaedro regular $d = \bar{d}$ e $\Delta d = 0$ significa que não há distorção octaedral.

Tabela 6: Dados cristalográficos do CMNO e CMWO. Os sítios 2b (1/200) e 2a (1/201/2) nos subscritos referem-se aos sítios de simetria de Wyckoff para a estrutura monoclinica, enquanto que os subscritos *eq* e *ap* referem-se aos átomos de oxigênios equatoriais e apicais, respectivamente.

Parâmetros	CMNO	CMWO
a (Å)	5,402	5,417
b (Å)	5,477	5,511
c (Å)	7,607	7,668
β (°)	90,25	90,03
ϕ [001] (°)	13,30	13,50
ψ [110] (°)	13,40	13,10
$V(\text{Å}^3)$	225,1	228,9
$\langle \text{Ca-O} \rangle_{ap} (\text{Å})$	2,760	2,764
$\langle \text{Ca-O} \rangle_{eq} (\text{Å})$	2,764	2,748
$\langle (\text{Mn/B}'')_{2b}\text{-O} \rangle_{ap} (\text{Å})$	2,110	1,997
$\langle (\text{Mn/B}'')_{2b}\text{-O} \rangle_{eq} (\text{Å})$	1,904	2,012
$\Delta d_{2b}(\times 10^{-4})$	27,10	0,140
$\langle (\text{Mn/B}'')_{2d}\text{-O} \rangle_{ap} (\text{Å})$	1,799	1,939
$\langle (\text{Mn/B}'')_{2d}\text{-O} \rangle_{eq} (\text{Å})$	2,048	1,961
$\Delta d_{2d}(\times 10^{-4})$	38,00	0,290

A distorção da estrutura cristalina, demasiadamente grande, é devido às inclinações ou giros que apresentam estes octaedros entre si a fim de otimizar as distâncias de ligação Ca – O.

4.2 Espectroscopia no Infravermelho

Para a determinação dos espectros dos fônons ativos no infravermelho foi utilizado o método de transmitância na região do infravermelho médio. Os espectros de transmitância foram registrados para comprimentos de onda entre 250 e 2000 cm^{-1} , utilizando um espectrômetro Nicolet modelo Nexus 470. Foram utilizadas pastilhas de KBr. As medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância (LEVI), da Universidade Federal do Maranhão.

4.3 Espectroscopia Raman

As medidas do espectro Raman foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância (LEVI), da Universidade Federal do Maranhão. O espectrômetro utilizado tem modelo Horiba iHR550, este se encontra acoplado a um microscópio BX41 Olympus, com objetiva (100x). O equipamento possui resolução espectral de 2 cm^{-1} . A excitação nas moléculas foi exercida por um laser He-Ne (Coherent) de comprimento de onda de 632,8 nm, coletado por meio de fibras ópticas e detectado através de uma CCD Synapse resfriada termoeletricamente a -70 °C. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

5. Resultados

De acordo com os dados cristalográficos tanto o CMNO como o CNWO pertencem ao grupo de espacial monoclinico $P2_1/n$ ($Z = 2$). Esta estrutura resulta de uma inclinação em fase e fora de fase dos octaedros MnO_6 e $B''O_6$ ao longo da direção $[001]$ e no plano basal da célula pseudocúbica, respectivamente. Isto corresponde à notação de Glazer $a^-a^-c^+$ como obtido por Woodward [13].

Tal como relatado na ref. [33], devido às características da ordem 1:1 as perovskitas duplas $A_2B^{2+}B^{6+}O_6$, que intercalam octaedros fortemente ligados $B^{6+}O_6$ e fracamente ligados $B^{2+}O_6$, apenas os modos internos do octaedro $B^{6+}O_6$ tem que ser considerados a partir do ponto de vista vibracional. Este é um arranjo estrutural muito interessante porque ele permite a investigação dos modos internos do $B^{6+}O_6$, no qual em perovskitas simples e desordenadas formam uma rede de octaedros compartilhando os vértices. No caso de ocupação desordenada dos sítios de simetria octaédricos B'' para dois cátions diferentes, um forte acoplamento vibracional entre os dois octaedros diferentes pode ocorrer. Além disso, as ligações $B - O$ são mais fortes do que aquelas que pertencem à unidades $A^{2+} - O$ coordenadas por 12 oxigênios. Com base neste argumento simples, vamos supor que o octaedro colocado no sítio de simetria B'' se comportam aproximadamente como grupos “isolados”. No caso de ocupação desordenada dos sítios B''^{6+} , vibrações provenientes de ambos os octaedros (comportamento tipo dois fônons [48]) são possíveis de serem observados.

O método de análise do grupo fator nos permite determinar a distribuição dos fônons no centro da zona de Brillouin em termos das respectivas representações irredutíveis oticamente ativas do grupo pontual C_{2h} . Ao considerar os modos internos do octaedro $B''^{6+}O_6$, as seguintes distribuições são obtidas [32]:

$$\Gamma_r = 12A_g(3T, 3L, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_5) + 12B_g(3T, 3L, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_5) \quad (5.1)$$

$$\Gamma_{iv} = 17A_u(8T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6) + 16B_u(7T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6) \quad (5.2)$$

As equações (5.1) e (5.2) mostram os modos do octaedro $B''O_6$ que são Raman ativos, ν_1 , ν_2 e ν_5 , e aqueles que são infravermelhos ativos, ν_3 , ν_4 e ν_6 . Os modos ν_1 , ν_2 e ν_3 , são relacionados com os modos de estiramento do $B''^{6+} - O$, e ν_4 , ν_5 e ν_6 correspondem aos modos de deformação dos ângulos $O - B''^{6+} - O$. T e L são os modos translacionais e libracionais, respectivamente. Os números de onda da maioria das vibrações foram determinados por vários autores. Liegeois e Tarte [44] determinaram experimentalmente para os compostos cúbicos, que as vibrações T, ν_4 , ν_5 , ν_2 , ν_3 e ν_1 , aparecem nas seguintes regiões de números de ondas, respectivamente: <350, 305-417, 348-446, 470-608, 580-715 e 716-847 cm^{-1} . Lavat e Baran [49] determinaram, também experimentalmente, para os compostos ortorrômnicos, tetragonais (pseudo-cúbico) e cúbicos, que as vibrações ν_4 e ν_3 , aparecem nas regiões de número de ondas de 265-454 e 534-674 cm^{-1} , respectivamente. Ayala et al. [32] relataram para compostos monoclínicos e tetragonais, que os modos libracionais Raman ativos estão na região de número de onda de 190-310 cm^{-1} .

A Figura 13 mostra os espectros de transmitância do infravermelho do CMNO e CMWO na região de 250 a 1000 cm^{-1} onde de acordo com a equação (5.2) devemos observar os modos $6\nu_4$, $6\nu_3$ e $6\nu_6$. Na ref. [50], obteve-se os espectros de transmitância no infravermelho das perovskitas tetragonais $Sr_3Fe_2TeO_9$ e $Sr_3Fe_2WO_9$ (SFTO e SFWO, respectivamente) e monoclínica $Ca_3Fe_2WO_9$ (CFWO). Tais espectros consistem em duas bandas fortes em torno de 400 e 670 cm^{-1} . Na sequência da atribuição dada na ref. [50], essas bandas foram atribuídas aos modos ν_4 e ν_3 . Observamos duas estrutura de bandas bem definidas e intensas centradas em torno de 400 e 600 cm^{-1} mostrando também um duplete $2\nu_4$ (340 e 410 cm^{-1}) para o CMNO e $2\nu_3$ (550 e 650 cm^{-1}) para o CMWO nos referidos espectros. Essas bandas são características das vibrações envolvendo um metal (Nb ou W) ligado a um oxigênio quando coordenado octaedralmente.

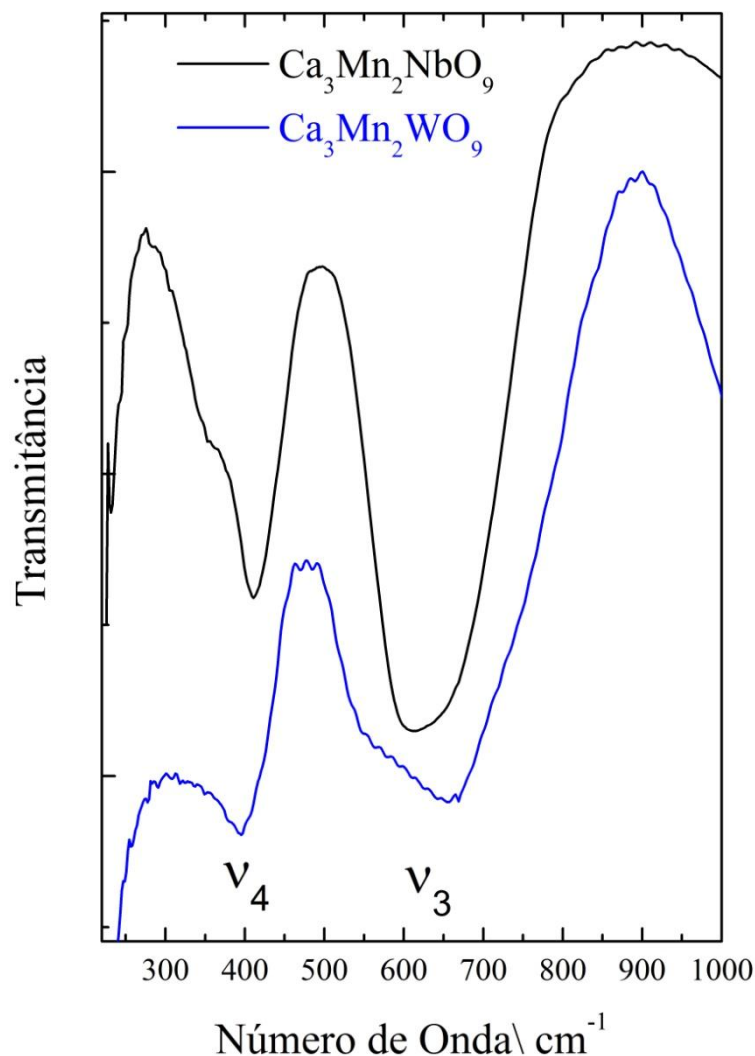


Figura 13: Espectros de transmitância no infravermelho em temperatura ambiente dos compostos $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{B}''\text{O}_9$ ($\text{B}'' = \text{Nb}$ e W).

A Figura 14 mostra os espectros Raman a temperatura ambiente dos compostos $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{NbO}_9$ e $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{WO}_9$. Ambos os espectros são bastante parecidos entre si e possuem bandas largas em todo o espectro. São mostradas também as posições aproximadas das energias dos fônons relacionados às vibrações dos octaedros $\text{B}''\text{O}_6$.

Ratheesh *et al.* [51] estudaram os espectros Raman de vários compostos com a estequiometria $\text{SrB}'_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (com $\text{B}' = \text{Ga}, \text{In}, \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{e Yb}$). Eles observaram que a energia do modo A_{1g} aumenta (entre 762 e 803 cm^{-1}) com o aumento do número atômico dos elementos lantanídeos (do La(57) para o Yb(70)). Para os compostos contendo In e Ga há um salto de 804 para 843 cm^{-1} . Levando em conta todos os compostos, eles designaram as bandas de 74 – 175, 398 – 458, 506 – 574, 713 – 843 cm^{-1} , como sendo $\text{F}_{2g}(2)$, $\text{F}_{2g}(1)$, E_g e A_{1g} , respectivamente.

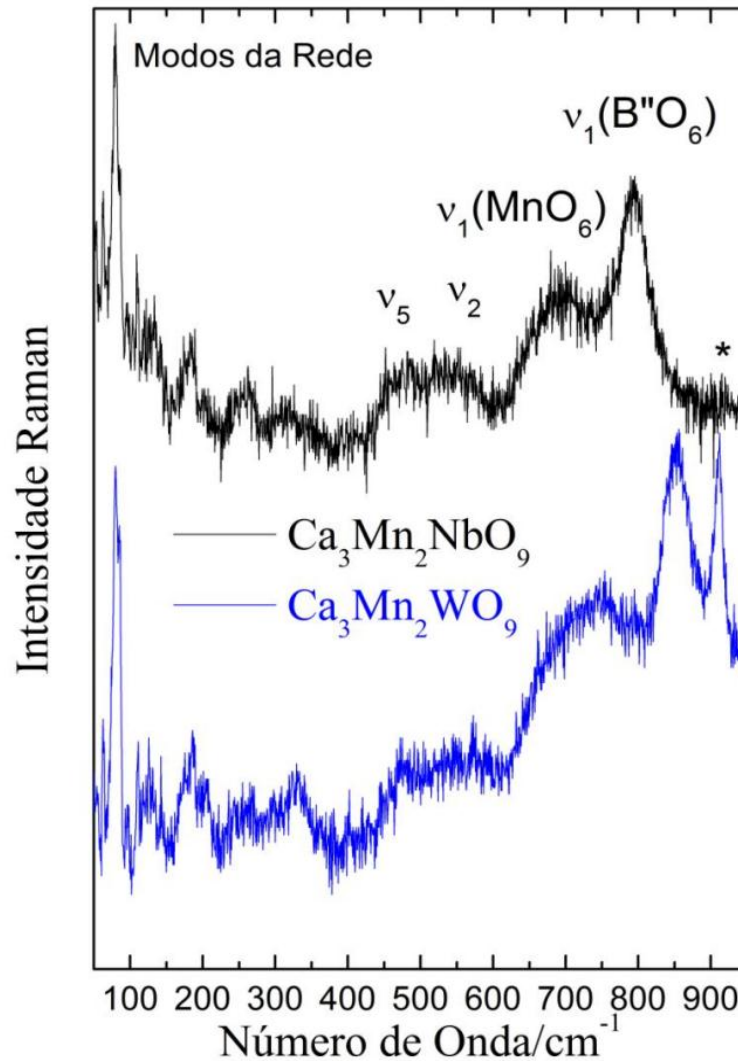


Figura 14: Espectros Raman em temperatura ambiente das perovskitas duplas $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{B}''\text{O}_9$ ($\text{B}'' = \text{Nb}$ e W). O asterisco indica um modo devido a presença de WO_4 .

De acordo com Ting *et al.* [52] o monoclinico ($\text{P}2_1/\text{n}$) A_2InNbO_6 possui bandas características de uma perovskita dupla entre 405 e 810 cm^{-1} . Nada foi falado sobre a natureza das bandas no espectro, mas foram observados três estruturas de bandas: tripleto em 408, 423 e 446 cm^{-1} e dois singletos em 537 e 810 cm^{-1} .

Levin *et al.*, [53, 54] mediram os espectros Raman do $\text{CaAl}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ onde na região de 400 a 900 cm^{-1} , foi observado três bandas bem separadas e características da perovskita dupla cúbica $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, as quais foram designadas como sendo A_{1g} (850 cm^{-1}), E_g (550 cm^{-1}) e $\text{F}_{2g}(1)$ (480 cm^{-1}). Prosandeev *et al.* [55], usaram cálculos de primeiros princípios para estudar a ordem dos átomos de Al e Nb nas estruturas $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ e $\text{P}2_1/\text{n}$ e a natureza dos modos vibracionais. Concluindo que a estrutura mais provável era $\text{P}2_1/\text{n}$.

Baseado nisto, o modo com o maior número de onda que aparece nos espectros Raman ($\nu > 775 \text{ cm}^{-1}$) é atribuído a $\nu_1(\text{B}''\text{O}_6)$ que está localizado em 792 e 850 cm^{-1} para o CMNO e CMWO, respectivamente. A banda que aparece em 540 (552) cm^{-1} é atribuído a $\nu_2(\text{B}''\text{O}_6)$ para o CMNO (CMWO), enquanto que aquela que aparece em 482 cm^{-1} é atribuído a $\nu_5(\text{B}''\text{O}_6)$. A região $\nu < 430 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída aos modos da rede tais como as translações T, e as librações octaedrais ($\text{L}(\text{B}''\text{O}_6)$). Destes o único que podemos assinalar com certeza é o modo intenso em 80 cm^{-1} , como modo de natureza translacional.

No espectro Raman do CMWO uma banda adicional em 910 cm^{-1} é observada. Esta banda é provavelmente devido ao modo de estiramento totalmente simétrico (ν_1) do tetraedro de WO_4 que é muito intenso no espectro Raman, por exemplo, do CaWO_4 [56, 57]. O aparecimento desta banda inesperada no espectro Raman do CMWO é devido à presença de 0,5 % da fase CaWO_4 em seu volume.

Outra peculiaridade nos espectros Raman é a presença de uma banda larga centrada em 690 e 730 cm^{-1} nos espectros do CMNO e CMWO, respectivamente. De acordo com a discussão acima, ela não se encaixa em nenhuma das regiões dos modos dos octaedros NbO_6 e WO_6 . A origem desta banda pode ser discutida em termos da desordem ocupacional nos sítios dos cátions Mn e B''. Observe nas fórmulas químicas dos compostos que há uma desordem ocupacional parcial no sítio 2d dos cátions Mn e W do CMWO e uma desordem total nos sítios 2b e 2d dos cátions Mn e Nb do CMNO.

Como ocorreu com o monoclinicamente distorcido ($\text{P2}_1/\text{n}$), $\text{Ca}_2[\text{Fe}_{0,73}\text{W}_{0,27}]_{2b}[\text{Fe}_{0,6}\text{W}_{0,4}]_{2d}\text{O}_6$, foi observado uma banda adicional em 760 cm^{-1} , em seu espectro Raman [50]. A natureza desta banda foi explicada pelo fato do composto ser desordenado nos sítios octaedrais e corroborado pelo fato do Fe(III)O_6 possuir uma banda Raman intensa em 710 cm^{-1} relacionada a seu estiramento totalmente simétrico [58], revelando assim um comportamento chamado “dois fônons” [33, 48] como observado em monocristais de $\text{Tb}(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_4$.

Se há um comportamento tipo dois fônons no caso dos compostos CMWO e CMNO então as distorções dos octaedros Mn(III)O_6 e/ou Mn(IV)O_6 podem estar contribuindo no espectro. De acordo com as referências [59, 60, 61], o também monoclinicamente ($\text{P2}_1/\text{n}$) distorcido $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ possui o modo ν_1 localizado na faixa de número de ondas de 674 a 683 cm^{-1} .

Podemos discutir o comportamento das bandas extras centradas em torno de 700 cm^{-1} nos espectros Raman dos compostos em estudo baseado num comportamento harmônico. Vamos considerar que as forças envolvendo as ligações $B'' - O$ (k'') e $B' - O$ (k') possam ser dadas a partir da relação harmônica:

$$k = \mu v^2 = \left(\frac{6m_O m_B}{6m_O + m_B} \right) v^2 \quad (5.2)$$

onde μ e v são a massa reduzida e o modo de respiração do octaedro BO_6 . Uma estimativa da relação entre tais constantes de forças pode ser dada a partir da seguinte relação:

$$\frac{k''}{k'} = \frac{\mu''}{\mu'} \left(\frac{v''}{v'} \right)^2 = \left(\frac{\frac{6m_O}{m_{B'}} + 1}{\frac{6m_O}{m_{B''}} + 1} \right) \left(\frac{v''}{v'} \right)^2 \quad (5.3)$$

Inserindo na equação (5.3) as massas: $m_{Mn} = 55 \text{ g/mol}$, $m_W = 184 \text{ g/mol}$ e $m_{Nb} = 93 \text{ g/mol}$ além das supostas energias dos modos $\nu_1(B'O_6)$ e os valores dos modos $\nu_1(B''O_6)$, obtemos os valores para as razões entre as constantes de força, dadas na tabela 7:

Tabela 7: Razão entre as constantes de força para os compostos em discussão.

<i>Compostos</i>	$\nu_{B'} (cm^{-1})$	$\nu_{B''} (cm^{-1})$	k''/k'
CMNO	690	794	1,80
CMWO	735	855	2,44
CFWO ¹	740	844	2,32

O que nos permite concluir que, para que o octaedro de manganês realize vibração dentro de um octaedro geometricamente igual ao octaedro $B''O_6$ a constante de força do oscilador $Mn - O$ deve ser aproximadamente igual à metade da constante de forçado oscilador $B'' - O$. A terceira linha da Tabela 5 mostra o caso do $Ca_2[Fe_{0,73}W_{0,27}]_{2b}[Fe_{0,6}W_{0,4}]_{2d}O_6$, que possui razão k''/k' semelhante ao do $Ca_2[Mn_{0,33}Nb_{0,67}]_{2b}[Mn_{0,33}Nb_{0,67}]_{2d}O_6$. A sistemática entre as energias dos modos de respiração simétrica dos octaedros centrados nos cátions B' e B'' e as constantes de força envolvendo as ligações $B' - O$ e $B'' - O$, nos permite concluir que as bandas extras nos espectros Raman obedecem a um comportamento tipo dois fônons, desde que haja desordem nos sítios dos cátions B.

¹ Da referência [52]

6. Conclusões e Perspectivas

No presente trabalho foram investigados pela primeira vez a estrutura e os espectros infravermelho e Raman das perovskitas complexas $\text{Ca}_3\text{Mn}_3\text{B}''\text{O}_9$ ($\text{B}'' = \text{W}$ e Nb) a temperatura ambiente. Os modos internos típicos do octaedro foram observados, dois IR ν_3 e ν_4 e três modos Raman ν_1 , ν_2 e ν_5 . Ambos os compostos possuem espectros característicos de perovskitas duplas, contendo ordem 1:1. A observação de menos modos do que formalmente previstos pela teoria de grupo, descritos pela equação (5.1), evidenciam o fato de que a estrutura monoclinica resulta de pequenas distorções do protótipo de estrutura cúbica $Fm\bar{3}m$. Devido à desordem ocupacional nos sítios dos cátions B, uma banda extra em torno de 700 cm^{-1} no espectro Raman foi detectada. Da observação de uma sistemática de comportamento harmônico das vibrações envolvendo $\text{B}' - \text{O}$ e $\text{B}'' - \text{O}$, pode-se concluir que o modo extra é devido ao movimento de respiração simétrica do octaedro MnO_6 .

Como perspectivas futuras, podemos investigar como se comportam as constantes de força das ligações $\text{B}' - \text{O}$ e $\text{B}'' - \text{O}$ e dos ângulos $\text{O} - \text{B}' - \text{O}$, $\text{O} - \text{B}'' - \text{O}$ e $\text{B}'' - \text{O} - \text{B}'$, em função dos números de onda dos modos normais de vibração do octaedro $\text{B}'' - \text{O}_6$ e algumas propriedades cristalográficas e atômicas, através de cálculos de primeiros princípios ou usando campos de força baseados em potenciais harmônicos simples.

Podemos ainda realizar medidas de espectroscopia Raman, no infravermelho e de impedância das amostras, em função da temperatura a fim de estudar as possíveis transições de fase dos compostos em estudo.

REFERÊNCIAS

- [1] P. Padhan, P. Laclair, A. Gupta, M. A. Subramanian, and G. Srinivasan, **Journal of Physics-Condensed Matter**, 21, 306004 (2009).
- [2] N. S. Rogado, J. Li, A. W. Sleight, and M. A. Subramanian, **Advanced Materials**, 17, 2225 (2005).
- [3] D. G. Franco, V. C. Fuertes, M. C. Blanco, et al. **Journal of Solid State Chemistry**, 194 385–391 (2012).
- [4] S. A. Ivanov, P. Nordblad, S. G. Eriksson. **Materials Research Bulletin**, 42, 776–789 (2007).
- [5] A. Navrotsky, D. J. Weidner, Preface. In: **Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Material Science**. Washington D. C.: American Geophysical Union, 1989. xi p.
- [6] V. M. Goldschmidt, **Str. Nor. Vidensk-Akad. Oslo**, v. 1, p. 1 (1926).
- [7] G. Shirane, et al. Neutron-Diffraction Study of Antiferromagnetic FeTiO_3 and Its Solid Solutions with $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 10, p. 35-43 (1959).
- [8] B. Morosin, et al. The Influence of Crystal Structure on the Photoresponse of Iron-Titanium Oxide Electrodes. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, p. 121-124 (1978).
- [9] T. A. Vanderah, **Talking Ceramics**. Science, 298, 1182-1184 (2002).
- [10] E. N. Silva, **Propriedades Vibracionais de Perovskitas Complexas Ordenadas**, Universidade Federal do Ceará, 2007.
- [11] R. D. Shannon, C. T. Prewitt. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. **Acta Cryst. B**, v. 25, p. 925-946 (1969).
- [12] H. Sawada, Y. Morikawa, K. Terakura, N. Hamada. **Physical Review B**, 56, 19 (1997).
- [13] P. M. Woodward, Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces. **Acta Cryst.**, B 53, p. 44-66 (1997).
- [14] A. M. Glazer, Classification of tilted octahedra in perovskites. **Acta Cryst.**, B 28, p. 3384-3392 (1972).

- [15] C. J. Howard, B. J. Kennedy, P. M. Woodward, Ordered doubleperovskites - a group-theoretical analysis. **Acta Crystallographica Section B**, v. 59, p. 463-471 (2003).
- [16] C. J. Howard, H. T. Stokes. Octahedral tilting in cation-ordered perovskites - a group-theoretical analysis. **Acta Crystallographica Section B**, v. 60, p. 674-684 (2004).
- [17] J. B. Philipp, et al. **Physical Review B**, v. 68, p. 144431 (2003).
- [18] B. Bochu, et al. Synthèse et caractérisation d'une série de titanates Perovskites isotopes de $(\text{CaCu}_3)(\text{M}_4)\text{O}_{12}$. **J. Solid State Chem.**, v. 29, p. 291-298 (1979).
- [19] A. Gauzzi; G. Rousse ; F. Mezzadri ; et al. **Journal of Applied Physics**, 113, 043920 (2013).
- [20] R. M. Pinacca, M. C. Viola, J. A. Alonso, et al. **J. Mater. Chem.**, 15, 4648-4653 (2005).
- [21] Xiaorui Dong, Zuoling Fu, Qian Wang, et al. **Optical Materials**, 35, 1577-1581 (2013).
- [22] S. A. Ivanov, S.-G. Eriksson, R. Tellgren, H. Rundlöf, **Materials Research Bulletin**, 39, 2317-2328 (2004).
- [23] M. James, J. P. Attfield, J. Rodriguez-Carvajal. **J. Phys. Chem. Solids**, Vol 56, nº 10, 1331-1337 (1995).
- [24] M. S. Augsburger, M. C. Viola, et al, **J. Mater. Chem.**, 16, 4235-4242 (2006).
- [25] C. A. López. **Diseño, Síntesis y Caracterización de Perovskitas Dobles $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$, $\text{A}_2\text{B}'_{1-x}\text{B}''_{1-x}\text{O}_6$ y $\text{A}_{2-x}\text{La}_x\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ de Interés en el Campo de Materiales Inorgánicos.** (Tese de Doutorado) Universidad Nacional De San Luis, 2011.
- [26] F. S. Galasso, "**Perovskite and High TC Superconductors**", Gordon & Breach: New York (USA), 1990.
- [27] F. S. Galasso, L. Katz, R. Ward, **J. Am. Chem. Soc.**, 81, p. 820 (1959).
- [28] M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Taylor, K. R. Poeppelmeier, **Prog. Solid State Chem.**, 22, 197 (1993).
- [29] X. S. Gao, J. Lim, J. M. Xue, J. S. Wang, J. M. Liu, J. Wang, **J. Phys.: Condens. Matter**, 14, 8639 (2002).
- [30] P. K. Davies, Curr. Opin. **Solid State Mater. Science**, 4, 467 (1999).
- [31] A. Dias, G. Subodh, M. T. Sebastian, M. M. Lage, and R. L. Moreira, **Chem. Mater.** 20, 4347 (2008).

- [32] A. P. Ayala, I. Guedes, E. N. Silva, M. S. Augsburger, M. C. Viola and J.C. Pedregosa, J. **Appl. Phys.** 101, 123511 (2007).
- [33] E. N. Silva, A. P. Ayala, I. Guedes, S. A. Larregola, R. M. Pinacca, M. C. Viola and J. C. Pedregosa, **J. Raman Spectrosc.** 40, 1028 (2009).
- [34] J. N. Lalena, D. A. Cleary, E. E. Carpenter, and N. F. Dean. **Inorganic Materials Synthesis and Fabrication**. 1996. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons.
- [35] D. K. Fisler and R. T. Cygan, **American Mineralogist**, 84, 1392 (1999).
- [36] J. G. Bednorz and K. A. Müller, **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, 64, 189 (1986).
- [37] D. A. B. Barbosa. **Síntese e Caracterização Vibracional de Perovskitas Complexas com Estequiometria $A(\text{Ni}_{1/3}\text{B}^{2+}_{2/3})\text{O}_3$ com $A = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$; e $\text{B} = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$** . Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2011.
- [38] Elliot and E. Ambrose, **Nature, Structure of Synthetic Polypeptides**, 165, 921 (1950);
- [39] T. Theophanides. **Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology**. 2012, Rijeka, Croatia, Dragana Manestar.
- [40] John R. Ferraro. **Introductory Raman Spectroscopy**, Second Edition, Academic Press (2002).
- [41] **Raman scattering**. University of Cambridge. 2011.
- [42] Oswaldo Sala. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho - 2a ed.** São Paulo, Editora Unesp, 2006.
- [43] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, S. P. S. Porto. Normal Mode Determination in Crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, n. JAN, p. 253-290 (1981).
- [44] M. Liegeois-Duyckaerts, P. Tarte. Vibrational studies of molybdates, tungstates and related compounds - III. Ordered cubic perovskites $\text{A}_2\text{B}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}\text{O}_6$. **Spectrochimica Acta**, v. 30A, p. 1771-1786 (1974).
- [45] A. Dias, et al. Raman-spectroscopic investigation of $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ and $\text{Sr}_2\text{InTaO}_6$ perovskites. **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 180, p. 2143-2148 (2007).
- [46] G. Herzberg. **Molecular Spectra and Molecular Structure: II Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules**. New Jersey: Nostrand Company-Inc. Princeton, 1945.
- [47] J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M.T. Casais, M. T. Fernández-Díaz, **Inorg. Chem.** 39, 917 (2000).

- [48] M. R. Moura, A. P. Ayala, I. Guedes, M. Grimsditch, C. K. Loong and A. Boatner, **J. Appl. Phys.** 95, 1148 (2004).
- [49] A. E. Lavat and E. J. Baran, **Vib. Spectrosc.** 32, 167 (2003).
- [50] E. N. Silva, I. Guedes, A. P. Ayala, C. A. López, M. S. Augsburger, M. C. Viola and J. C. Pedregosa, Optical-active phonons in $A_3Fe_2B''O_9$ ($A = Ca, Sr$; $B'' = Te, W$) double Perovskites, **Journal of Applied Physics**, 107, 043512 (2010).
- [51] R. Ratheesh, M. Wöhlecke, B. Berge, Th. Wahlbrink, H. Haeuseler, E. Rühl, R. Blachnik, P. Balan, N. Santha, M. T. Sebastian, Raman study of the ordering in $Sr.B'_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ compounds, **J. Appl. Phys.**, 88, 2814 – 2818 (2000).
- [52] V. Ting, Y. Liu, R. L. Withers, and E. Krausz, An electron diffraction and bond valence sum study of the space group symmetries and structures of the photocatalytic 1:1 ordered A_2InNbO_6 double perovskites ($A = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$), **Journal of Solid State Chemistry**, 177 979–986 (2004).
- [53] I. Levin, J. Y. Chan, J. E. Maslar, and T. A. Vanderah, Phase transitions and microwave dielectric properties in the perovskite-like $Ca.Al_{0.5}Nb_{0.5}O_3 - CaTiO_3$ system, **J. Appl. Phys.**, 90, 904-914 (2001).
- [54] I. Levin, S. A. Prosandeev, and J. E. Maslar, Effects of 1:1 B-cation order on Raman scattering in complex perovskites $AB'_{0.5}B''_{0.5}O_3$, **Applied Physics Letters**, 86, 011919 (2005).
- [55] S. A. Prosandeev, U. Waghmare, I. Levin, and J. Maslar, First-order Raman spectra of $AB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ double perovskites, **Physical Review B**, 71, 214307 (2005).
- [56] S. Desgreniizr, S. Jandl and C. Carlone, Temperature dependence of the Raman active phonons in $CaWO_4$, $SrWO_4$, and $BaWO_4$, **J Phys. Chem. Solids**, 45, 1105-1109 (1984).
- [57] Yu. K. Voron'ko, A. A. Sobol', V. E. Shukshin, A. I. Zagumennyi, Yu. D. Zavartsev, and S. A. Kutovoi, **Physics of the Solid State**, 51, 1886–1893 (2009).
- [58] S. Ghosh, N. Kamaraju, M. Seto, A. Fujimori, Y. Takeda, S. Ishiwata, S. Kawasaki, M. Azuma, M. Takano, and A. K. Sood, **Phys. Rev. B**, 71, 245110 (2005).
- [59] Guo, H , Burgess, J , Street, S , Gupta, A , Calvarese, TG, Subramanian, MA, Growth of epitaxial thin films of the ordered double perovskite La_2NiMnO_6 on different substrates, **Applied Physics Letters**, 89, 022509 (2006).
- [60] M. N. Iliev, H. Guo, A. Gupta, Raman spectroscopy evidence of strong spin-phonon coupling in epitaxial thin films of the double perovskite La_2NiMnO_6 , **Applied Physics Letters**, 90, 151914 (2007).

[61] M. N. Iliev, M. M. Gospodinov, M. P. Singh, et al., Growth, magnetic properties, and Raman scattering of $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ single crystals, **Journal of Applied Physics**, 106, 023515 (2009).